



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102015071 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 200980105223.1

(22)申请日 2009.02.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102015071 A

(43)申请公布日 2011.04.13

(30)优先权数据

61/028,242 2008.02.13 US

61/031,730 2008.02.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2010.08.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/051412 2009.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02009/101034 EN 2009.08.20

(73)专利权人 西伦卡有限公司

地址 英国西约克郡

(72)发明人 彼得·J·赫尔利

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 柳春琦

(51)Int.Cl.

B01D 53/64(2006.01)

A62D 3/33(2006.01)

审查员 张磊

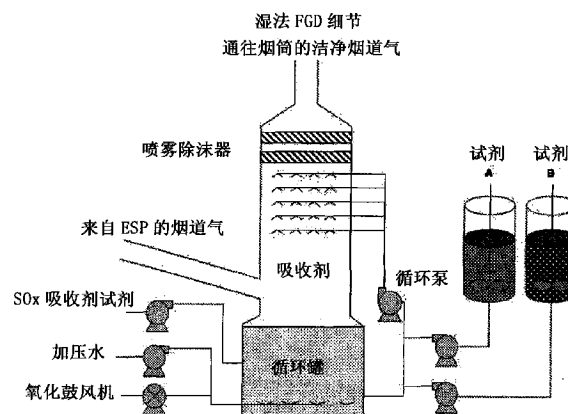
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

空气污染降低溶液

(57)摘要

一种控制空气污染的改进方法,使燃烧气体经过碱土金属硫化物和氧化还原缓冲剂(例如一元碱土金属磷酸盐)的溶液,其优选但非必要地与碱土金属碳酸盐FGD系统组合。试剂以完全溶解的形式提供,从而使得低成本应用和现有设施的改型成为可能,同时还包括碱土基盐,其有利地向工艺产物提供稳定性。当溶液达到4.5至6.5的pH时,如在输送燃烧烟道气的导管中的酸性环境中相遇时,试剂共沉淀。



1. 一种用于从废气中移除一种或多种金属的组合物,所述组合物包含至少一种水溶性碱土多硫化物的第一组分和至少一种氧化还原缓冲剂的第二组分的水溶液,所述碱土多硫化物的量足够与所述金属反应,所述水溶液最初具有7以上的pH以避免所述组分的沉淀,并且所述碱土多硫化物和缓冲剂在介于4.5和6.5之间的溶液pH共沉淀以形成具有用于与汞化合物的有利表面反应的可用表面积和潜能的活性固体作用剂,使得当与废气接触时,所述水溶液的pH降低以使所述碱土多硫化物和缓冲剂共沉淀,从而形成所述活性固体作用剂,所述活性固体作用剂与所述废气中的一种或多种金属反应,用于从所述废气中进行移除,其中所述碱土多硫化物具有大于10的pH,并且所述氧化还原缓冲剂是磷酸的水溶性一元碱土金属盐,并且其中所述活性固体作用剂是磷酸钙-多硫化物试剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述碱土多硫化物具有大于10的pH,并且所述碱土多硫化物以20至35%w/w的浓度存在于所述水溶液中。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述碱土多硫化物是多硫化镁或多硫化钙,其以25至29%w/w的量存在于所述水溶液中。

4. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述碱土多硫化物是多硫化镁和多硫化钙的混合物,其中所述碱土多硫化物以25至29%w/w的量存在于所述水溶液中。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述氧化还原缓冲剂具有3至3.5的pH,并且以0.5至5%w/w的浓度存在于所述水溶液中。

6. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述氧化还原缓冲剂具有3至3.5的pH,并且以0.5至5%w/w的浓度存在于所述水溶液中,并且所述水溶液最初具有介于7至9之间的pH。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包含表面活性剂或超分散剂,所述表面活性剂或超分散剂的量足够辅助将活性固体作用剂在与所述一种或多种金属反应之前保持在所述水溶液中。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述表面活性剂或超分散剂是聚环氧乙烷-聚乙烯嵌段共聚物及其磷酸酯。

9. 一种从废气中移除金属的方法,所述方法包括将所述废气与权利要求1所述的组合物接触,使得可以降低所述水溶液的pH以促进所述碱土多硫化物和缓冲剂的共沉淀和活性固体作用剂的形成,所述活性固体作用剂与一种或多种金属接触并且从所述废气中移除一种或多种金属。

10. 根据权利要求9所述的方法,所述方法还包括将所述组合物喷雾到运送所述废气的导管中,使得所述废气降低所述水溶液的pH,并且所述碱土多硫化物和缓冲剂在4.5至6.5的pH共沉淀,以在所述水溶液的液滴中形成活性固体作用剂,所述活性固体作用剂与所述废气中的一种或多种金属反应,用于从所述废气中进行移除。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中通过将所述组合物加入到被喷雾到所述导管中的常规烟道气脱硫溶液中而将所述组合物引入到所述导管中。

12. 根据权利要求10所述的方法,所述方法还包括:提供所述至少一种水溶性碱土多硫化物的第一溶液;提供所述至少一种氧化还原缓冲剂的第二溶液;将所述溶液合并到一起以形成组合物,之后立即将所述组合物喷雾以形成与所述废气中的所述一种或多种金属反应的所述活性固体作用剂。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述组合物最初具有介于7和9之间的pH,并且将

所述溶液在喷雾到所述导管中之前小于1分钟内合并。

14. 根据权利要求9所述的方法,所述方法还包括:提供所述至少一种水溶性碱土多硫化物的第一溶液;提供所述至少一种氧化还原缓冲剂的第二溶液;将每一种溶液以使得它们在导管中交叉、合并、相互作用或聚结以原位形成所述组合物、并且使得所述废气降低所述溶液的pH的方式分别地喷雾或注入到所述导管中,并且所述碱土多硫化物和缓冲剂在4.5至6.5的pH共沉淀,以在所述溶液的液滴中形成所述活性固体作用剂,所述活性固体作用剂与所述废气中的所述一种或多种金属反应,用于从所述废气中进行移除。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述水溶液最初具有介于7和9之间的pH,并且在与所述废气接触后pH降低至介于4.5和6.5之间,以促进所述碱土多硫化物和缓冲剂共沉淀,从而形成所述活性固体作用剂。

16. 根据权利要求9所述的方法,其中所述水溶液最初具有介于7和9之间的pH,并且在与所述废气接触后pH降低至介于4.5和6.5之间,以促进所述碱土多硫化物和缓冲剂共沉淀,从而形成所述活性固体作用剂。

17. 根据权利要求15所述的组合物,其中要从所述废气中移除的一种或多种金属包括汞。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中要从所述废气中移除的一种或多种金属包括汞。

空气污染降低溶液

[0001] 背景

[0002] 本发明涉及一种用于控制从燃烧气体释放的空气污染的量的组合物,特别涉及用于从烟道气中移除汞的碱土金属多硫化物。本发明还涉及所述组合物通过从燃烧废气中移除汞和其它污染物而降低空气污染的用途,以及用于完成这种空气污染的降低的方法。

[0003] 来自焚烧炉、发电厂和烧煤炉的燃烧气体典型地含有硫的氧化物(SO_x)、氮的氧化物(NO_x)和挥发性重金属如汞。当燃烧时,汞挥发并且携带在燃烧废气中进入大气。

[0004] 烧煤发电厂是汞排放的单一最大来源,占由所有人造来源排放的全部汞的40%。烧煤燃烧炉占另外10%。燃烧高硫烟煤和次烟煤燃烧气体的烧煤发电站典型地从它们的静电沉降(ESP)系统排出含有10-20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 总汞和1至3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 元素汞(Hg^0)的燃烧气体。当进入湿法FGD系统时,总汞(Hg^x)的离子化和氧化部分变得大大溶解于洗涤器 SO_x 吸收介质中,其中约5%的输入 Hg^x 通过该系统。湿法FGD吸收介质典型为碳酸钙、碳酸镁或它们的混合物以及它们各自的亚硫酸盐和硫酸盐的25-30%w/w固体分散体。

[0005] 汞给人类和环境带来严重问题,因而免受暴露于汞污染的保护已经成为US立法的主题,从而导致了2005年3月15日的洁净空气汞规章(The Clean Air Mercury Rule)和EPA的洁净空气州际规章(EPA's Clean Air Interstate Rule)(CAIR)。汞,原子符号Hg,是持久的、生物累积的有毒金属,其以三种形式在燃烧气体中排放:元素汞, Hg^0 ,氧化汞, Hg^{2+} 化合物,和粒子结合汞。在汞从空气中沉淀并且沉积到水体中或陆地上之后,甲基汞通过在沉积物和土壤的顶层中的微生物作用而形成。一旦形成,甲基汞就被水生生物吸收并且经过水生食物网生物累积。甲基汞是非常确定的人类神经毒剂。被人类摄取的甲基汞易于从胃肠道吸收并且可以在若干器官系统中导致作用。

[0006] 这些规则的目的是显著减少来自作为在美国最大的剩余汞排放来源的烧煤发电厂的排放。当完全执行时,这些规则将使汞的公用排放从一年48吨降低至15吨,降低几乎70%。煤中典型的汞浓度为0.05至0.25mg/Kg。主要为其元素形式的总汞的典型排出浓度在2至6 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 的范围内,(其中 Nm^3 为非-IUPAC命名。N或"正常"是指转化成0°C和1.013巴的压力气体体积)。

[0007] 除了其它方法以外,控制汞排放的现有尝试采用了向烟道气脱硫(FGD)洗涤器中加入硫化物试剂。这些硫化物是碱金属硫化物。碱金属列在周期表的第1族中,并且包括锂、钠、钾、铷、铯和钫。之前采用的用于移除汞的碱金属硫化物化合物典型为硫化钠 Na_2S ,硫化钾 K_2S ,和四硫化钠 Na_2S_4 ,以及碱金属多硫化物, MS_n 。参见,例如美国专利6,214,304,和Babcock Power Environmental Inc.技术出版物,"多种污染物排放控制和策略,通过注入四硫化钠的烧煤发电厂汞控制(Multi-Pollutant Emissions Control&Strategies,Coal-Fired Power Plant Mercury Control by Injecting Sodium Tetrasulfide)";Licata A,Beittel R,Ake T,ICAC论坛,纳什维尔,田纳西州2003年10月14-15日和美国专利申请2006/0094920。然而,还使用了碱金属/碱土金属硫化物共混物和碱土金属分散体。一些方法采用吸附剂如粉末状活性炭,硅酸盐,沸石,粘土和灰分作为用于将汞结合到固体表面上的固体载体。例如,美国专利4,474,896公开了一种用于汞的吸附剂,其是经处理含有金属

阳离子的含多硫化物的沸石吸附剂组合物,其在暴露于蒸气形式或有机溶液形式的硫烷时能够形成不溶性多硫化物。在这些吸附剂中,汞蒸气首先被捕集在可以结合用于与汞反应的含硫化合物的异相载体的孔中。然而,这些方法中每一个都包括使用固相载体,例如离子交换树脂或沸石,并且不包括汞与溶液中反应物的同相反应。然而,这些吸附剂依赖于载体的表面积以提供改善的硫化物分散。优选的载体材料具有离子交换特性,并且采用过渡金属作为不溶性多硫化物的阳离子。可用于吸附汞的表面最终变饱和,并且必须被处置或再生。采用这些吸附剂的方法包括使气体或液体通过,与载体接触,以使得汞吸附。美国专利6,719,828公开了一种类似的吸附剂,其使用固体基体担载多价金属硫化物,并且使用硫化物和过渡金属将汞结合到吸附剂表面上。将吸附剂注入到烟道气中以进行与汞蒸气的异相相互作用。

[0008] 另一种形式的吸附剂公开于美国专利申请2007/0092418中,其采用从金属硫酸盐和金属亚硫酸盐通过形成金属硫化物的高温还原方法得到的微孔吸附剂颗粒。这些是起到异相载体基体作用的固相颗粒,所述异相载体基体用于烟道气中的汞与颗粒中的硫化物的相互作用,其中汞从主体烟道气扩散到颗粒的固体表面以与硫化物反应。美国专利7,081,434公开了用吸附剂材料浸渍飞灰以通过异相相互作用从烟道气中移除汞。然而,这些方法中许多都不是非常成功。

[0009] 汞离子 Hg^{2+} 与硫 S^{2-} 反应形成硫化物化合物, HgS 。此化合物从溶液中沉淀,为黑辰砂,黑色化合物,或辰砂,红色化合物。两种形式都不溶,但是黑辰砂相对于辰砂较不稳定,并且将随时间慢慢变成辰砂。

[0010] 如果不被稳定化,处于其黑色或 β -结晶形式 $\beta\text{-HgS}$ 的沉淀的硫化汞可以容易地通过pH或氧化还原诱导的反应被氧化,从而使得硫化汞沉淀物在水中易受再氧化和再溶解。如果工艺含有碱金属盐,如硫酸钠,亚硫酸钠或氯化钠,则此反应剩余物的再氧化被大大增强。碱金属离子的存在使得所得到的黑色重金属硫化物更加无定形,且与仅在碱土离子如钙或镁存在下制备的重金属硫化物相比对于再氧化和或再溶解更不稳定。此再溶解具有提高生物可利用率的潜力。

[0011] 溶解的汞离子可以与被燃烧气体的粉尘携带的痕量的元素铁和铁II氧化物反应。存在的 Hg^{x+} 被部分还原成金属汞, Hg^0 ,其在水中溶解性差并且在适度的高温高度地挥发,作为 Hg^0 蒸气与输出的烟道气一起排出。其中来自FGD洗涤器的输出的 Hg^0 浓度超过其输入浓度的此方法被称为‘汞再排放’。

[0012] 为了克服上述方法产物稳定性问题,设计了一种方法仅结合碱土-基组分。参见美国专利申请2005/0244319和PCT国际申请公布W0/2008/008475。此方法具有一个主要缺点。由于使用的碱土基组分的相对不溶性和因有的缓慢反应性,必须通过在加入洗涤器系统之前将试剂混合物细磨至约3微米的平均粒度进行昂贵的试剂制备。将这完成使得其活性组分的表面积可以在几秒的可用气体停留时间之内与进入洗涤器的汞反应。此试剂体系具有有限的应用,这归因于碱土基试剂重结晶和附聚的趋势,结果粒度可能在几天内加倍,从而由于试剂在澄清的上清液液体下的致密饼中沉积而导致化学效力的损失和处理问题。另外,硫化物和磷酸盐组分的延长的接触导致归因于由磷酸盐催化的加速氧化的硫化物含量损失。对于碳酸钙、硫化钙、三过磷酸钙(比率为4:4:1或3:2:1)的共混物的20%w/w水性浆液,此氧化在制备的2天内可以高达20%,并且沉降在其制备的几小时内可以高达60%。另

外,技术硫化钙性质是极为磨损性的,从而导致研磨介质的过度磨损以及对用于使含硫化钙的浆液流通的泵的止回阀的显著磨损和裂开。为了克服处理这种材料的困难,需要昂贵的研磨介质和高成本的设备,例如,配备有耐久但昂贵的陶瓷止回阀的316级不锈钢泵。

[0013] 当进入湿法FGD系统时,总汞(Hg^x)的离子化和氧化部分变得大大溶解于洗涤器 SO_x 吸收介质中,其中约5%的输入 Hg^x 通过该系统。湿法FGD吸收介质典型为碳酸钙、碳酸镁或它们的混合物以及它们各自的亚硫酸盐和硫酸盐的分散体。适宜的是进一步降低简单通过系统的输入 Hg^x 的量。另外,通常适宜的是提供用于从燃烧气体中移除汞的更有效的化学品和体系。本发明现在满足这些期望和需要。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明提供一种用于从废气中移除一种或多种金属的组合物,所述组合物包含至少一种水溶性碱土多硫化物的水溶液的第一组分,所述水溶性碱土多硫化物的量足够与所述一种或多种金属反应,和至少一种氧化还原缓冲剂的第二组分,所述溶液初始具有7以上的pH以避免组分的沉淀。

[0016] 有利地,碱土多硫化物具有大于10的pH并且以20至35%w/w的浓度存在。碱土多硫化物优选为多硫化镁,多硫化钙或多硫化镁和多硫化钙与每种多硫化物的混合物,或它们的混合物,其以25至29%的量存在。

[0017] 优选地,氧化还原缓冲剂是磷酸的水溶性一元碱土金属盐,具有3至3.5的pH并且以0.5至5%w/w的浓度存在于水溶液中。当进入洗涤器的酸性环境中时,组合物的pH降到4.5至6.5,所产生的组分的共沉淀形成与废气中的一种或多种金属反应的作用剂(agent)的细微分散形式或乳液。

[0018] 可以将碱土多硫化物和氧化还原缓冲溶液混合到一起并且引入到洗涤器系统中,其中废气的低pH导致多硫化物和缓冲物共沉淀,从而形成用于移除一种或多种金属的反应作用剂。备选地,可以将多硫化物和缓冲物独立地共注入到洗涤器系统中,使得它们在其中密切地混合,因而当达到4.5至6.5的pH时,它们在洗涤器容器内共沉淀形成反应作用剂的乳液或微分散体。这样形成的试剂混合物不允许在其遇到洗涤器液体和在洗涤器液体内部变得完全分散之前絮凝和附聚的时间。备选地,将可溶性碱土多硫化物溶液和可溶性氧化还原缓冲溶液在处于7至9的优选pH的水溶液中快速混合,使得组分密切混合从而形成共溶液(co-solution),将其在1分钟或更短的时间内注入洗涤器容器中,使得当进入洗涤器并且暴露于酸性环境时,溶液达到4.5至6.5的pH,其中所述组分原位沉淀形成磷酸钙-多硫化物试剂的活性乳液或微分散体。关键地,混合物将不允许在遇到洗涤器液体和完全分散之前絮凝和附聚的时间。关键地,试剂在洗涤器内的快速混合允许组分之间充分的密切接触以形成反应试剂的微分散体或乳液。当接着通过立即加入到洗涤器中而最大可能稀释时,在无需昂贵的试剂研磨或泵送磨损性浆液的情况下,保证了保留最小可能粒度和可用于与可得的汞反应的最大可能表面积。

[0019] 组合物还可以包含足够促进当进入洗涤器时沉淀的试剂的分散的量的表面活性剂或超分散剂。有利的表面活性剂和超分散剂为聚环氧乙烷-聚乙烯嵌段共聚物和这些嵌段共聚物的磷酸酯。

[0020] 本发明还涉及一种从废气中移除金属的方法,所述方法包括将废气与本文中公开的组合物之一接触。此接触可以许多不同方式进行。例如,可以将组合物喷雾到运送废气的

导管中,使得含有反应作用剂的组合物液滴接触废气中的一种或多种金属,用于反应并从中移除。组合物可以通过下列方法制备:提供至少一种水溶性碱土金属多硫化物的第一溶液;提供至少一种氧化还原缓冲剂的第二溶液;和在喷雾之前将溶液合并到一起以形成组合物。优选的组合物具有介于7和9之间的pH,并且将溶液在喷雾到废气导管中之前的小于1分钟内合并,以避免组分的任何沉淀或沉降。当进入导管中并且与存在的气体相互作用时,试剂喷雾达到喷雾液滴内4.5至6.5的实际混合pH。

[0021] 备选地,组合物可以通过下列方法制备:提供至少一种水溶性碱土金属多硫化物的第一溶液;提供至少一种氧化还原缓冲剂的第二溶液;和将每一种溶液以使得它们在导管中交叉、合并、相互作用或聚结以原位形成组合物、并且使得气体降低溶液的pH的方式分别地喷雾或注入到导管中,并且多硫化物和缓冲剂在4.5至6.5的pH共沉淀,以在溶液的液滴中形成作用剂,所述作用剂与废气中的一种或多种金属反应,用于从所述废气中进行移除。

[0022] 本发明的另一个实施方案是本文中公开的组合物之一用于处理废气以从其移除一种或多种金属的用途。

[0023] 附图简述

[0024] 当参照附图时本发明将变得更好理解,其中:

[0025] 图1是典型的烧煤发电厂构造的示意图;

[0026] 图2是根据本发明的一个实施方案的用于从燃烧气体中移除汞的湿法FGD洗涤器系统的示意图;和

[0027] 图3是根据本发明的另一个实施方案的结合了快速混合歧管(manifold)的用于从燃烧气体中移除汞的干法洗涤器系统的示意图。

[0028] 发明详述

[0029] 已经公开了碱土金属多硫化物的使用是相对于本领域中使用的其它化合物和吸附剂的显著改进。基本上不溶且形式为固体,碱土金属硫化物和多硫化物与碱金属硫化物和多硫化物相比臭味小得多。另外,金属多硫化物与它们对应的硫化物相比挥发性和臭味较小。由于碱土多硫化物是这些材料中臭味最小的,它们最容易由操作人员处理。另外,由于多硫化物链的位阻效应,这些材料较不易经受碱金属硫化物、碱土金属硫化物和碱金属/碱土金属硫化物共混物经历的减弱的降解氧化(debilitating degradative oxidation)。

[0030] 完全溶于水的本发明中采用的工艺试剂组分易于使用可以较低成本得到的容易得到的设备以最小的麻烦进行加工、运输、处理和泵送。

[0031] 本发明涉及可以用于从燃烧气体中移除汞和其它污染物以降低由焚烧炉、发电厂和烧煤炉的烟道气释放到大气中的金属或其它空气污染物的量的组合物。特别地,本发明涉及这种组合物用于降低炉道或废气中的汞和其它污染物的量的用途,和用于实现这种空气污染降低的方法。组合物包含碱土金属多硫化物,其中碱土列在周期表的第2族中,并且包括铍、镁、钙、锶、钡和镭。本发明的优选实施方案采用镁和钙。

[0032] 多硫化物包含可以在S₂至S₃₀的范围内的硫原子的链,并且将与碱土金属阳离子反应以形成金属多硫化物。优选实施方案包括选自多硫化镁MgS_n和多硫化钙CaS_n以及它们的混合物的碱土金属多硫化物。

[0033] 这些碱土金属多硫化物在水溶液中是自增溶的(self-solublizing)。碱土金属多

硫化物显示出此自增溶特性所处的浓度取决于溶液的pH,其中可接受pH范围的较低值随着要溶解的碱土金属多硫化物的浓度下降而降低。因此,浓度和pH是相互关联的,并且调节所述两个值以允许多硫化物保留在溶液中。为了在水溶液中自增溶,多硫化钙 CaS_n 优选具有25至29%w/w的浓度,以及大于8的pH。具有低于8的pH的溶液将导致多硫化钙溶液失去其自增溶性质并且作为多硫化钙的乳液沉淀出来。

[0034] 组合物还可以包括氧化还原缓冲剂,其优选包括一元、二元或三元碱土磷酸盐。更优选的氧化还原缓冲剂为磷酸二氢钙, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。磷酸二氢钙的水溶液优选具有2%w/w的浓度,和3至3.5的pH,然而溶液可以具有小于2%w/w的浓度。

[0035] 组合物还可以包括表面活性剂或聚合物超分散剂以促进试剂分散并且改善元素汞向液相中的转移。优选的表面活性剂和超分散剂是聚环氧乙烷-聚乙烯嵌段共聚物和这些嵌段共聚物的磷酸酯。这些聚环氧乙烷-聚乙烯嵌段共聚物和磷酸酯是优选的,原因在于它们模拟脂质的行为,因而允许非离子金属汞接触用于反应和移除的溶液液滴中的反应作用剂。这些类型的可商购超分散剂包括Brij 500[®]或Sulphas D540[®](来自Noveon Specialty Additives,Noveon Division,Lubrizol Ltd.,曼彻斯特,英国)。超分散剂在氧化还原缓冲剂溶液中的优选加入浓度为约1000分之1份的Solplus D540[®],但是浓度可以介于约百万分之一份和千分之九份之间。实际浓度取决于包括浓度和pH的溶液的总特征。

[0036] 碱土金属多硫化物和氧化还原缓冲剂的溶液当合并时形成具有7至9的pH的溶液。当暴露于燃烧气体时,一旦溶液的pH降至pH4.5至6.5,试剂的组分开始共沉淀出来,并且形成作为活性固体的反应作用剂。因此优选的是活性试剂具有最大的可能可得的用于与任何可得汞化合物的有利表面反应的活性表面积和潜能。

[0037] 应当理解,除了汞以外,还可以通过实施本发明回收燃烧气体中存在的其它重金属。大部分重金属形成稳定的金属硫化物沉淀。一些重金属由于暴露于存在于矫正剂(remediation agent)中的磷酸盐或类似的氧化还原缓冲剂,应当对于随后的氧化和再溶解稳定化。然后可以以水溶形式回收铅、硒和其它重金属。

[0038] 因此本发明通过提供一种使用易于得到的试剂、技术和装置的用于移除这种污染物的改进方法,在仍保留工艺残余物稳定性的同时解决了试剂稳定性和研磨成本的问题,如(such that)在由烧煤发电厂、炉或焚烧炉产生的燃烧气体中的汞和实际上其它重金属的问题,并且其可以与常规燃烧气体洗涤器一起使用或用于常规燃烧气体洗涤器中,所述常规燃烧气体洗涤器例如为烟道气脱硫(FGD)洗涤器。本发明提供本文中公开的组合物单独或优选但非必要地与常规碱土金属碳酸盐FGD系统组合的应用。

[0039] 优选的多硫化物,多硫化钙(CaS_x),可以25-29%w/w溶液的形式商购。由于其为液体,预期其提供许多优于现有技术使用的固体硫化钙的优点。有利的是采用此材料的不含固体的溶液,但是当在低于pH7的酸性环境中稀释时,25-29%w/w多硫化钙溶液当损失其有益的自增溶性质时,将作为多硫化钙或硫石灰(sulfur lime)的乳液沉淀出来。然后此硫石灰继续迅速絮凝,附聚和沉降,从而极大地降低其可用活性表面积及其用于与任何可得汞化合物的有利表面反应的潜力。另外,碱土磷酸盐如磷酸钙在pH4.5以上不可溶。然而,当用过量的多硫化钙中和酸性磷酸盐如磷酸二氢钙时,由于碱性液体多硫化物的表面活性剂本性及其对结晶的干扰作用,所得到的二元磷酸氢钙即刻形成过饱和溶液,其典型地花费至多一分钟沉淀出来。这可以用于设计喷雾系统,使得为了金属杂质的最佳移除而在这种沉淀

之前使用溶液。

[0040] 本发明的另一个实施方案涉及一种降低燃烧气体中的金属或其它杂质或污染物的方法。该方法包括提供至少一种可溶的碱土金属多硫化物的独立溶液和至少一种可溶的一元碱土磷酸盐的独立溶液,在将独立的溶液喷雾到烟道气脱硫洗涤器中的过程中将两种溶液合并,或就在将混合的溶液喷雾到烟道气脱硫洗涤器中之前将溶液合并,并且将溶液喷雾到湿法或干法烟道气脱硫洗涤器中,使得含有反应作用剂的喷雾(spray)的液滴可以接触烟道气中的污染物。

[0041] 当将两种溶液作为独立的喷雾引入洗涤器中时,应当将溶液注入到它们可以密切混合的洗涤器的区域中。这可以通过布置喷雾喷嘴使得喷雾流交叉且原位混合来实现。

[0042] 本发明还涉及包含至少一种可溶碱土金属多硫化物和至少一种可溶一元碱土磷酸盐的溶液用于从燃烧废气中移除污染物的应用。该应用包括将可溶碱土金属多硫化物和可溶一元碱土磷酸盐的独立溶液合并,和将合并的溶液喷雾到废气流中,以通过气体与喷雾液滴和附聚固体的接触来吸收一种或多种金属或其它污染物,所述附聚固体由混合溶液中碱土金属多硫化物与一元碱土磷酸盐的共沉淀形成。

[0043] 两种溶液可以在注入到FGD洗涤器中之前,通过在对注射喷嘴进料的歧管中外部地混合溶液流而合并。歧管可以包括简单的“T”接头,其在即将进入洗涤器中之前结合两种溶液流。混合的溶液应当优选在1分钟以内进入洗涤器,以避免反应物在接触烟道气之前从溶液沉淀出来。因此,接合点的优选位置在洗涤器的十(10)米以内,并且运输溶液的管道内径不应当超过0.75英寸或2cm。

[0044] 混合的溶液在注入洗涤器中时被雾化。反应作用剂的小液滴的形成大大增加可用于与烟道气和汞蒸气接触的表面积。汞和其它金属可以与液滴表面上的作用剂反应,或进入液滴中以在其中与碱土金属多硫化物和氧化还原缓冲剂反应,从而形成稳定的硫化汞。超分散剂的存在增加进入液滴内部与试剂反应的金属汞的量。其还帮助在通过将溶液喷雾到导管中而形成液滴之前分散溶液中的反应作用剂。

[0045] 在另一个实施方案中,不在加入密闭FGD系统中之前将试剂在外部(in the open)混合到一起。优选地,它们在紧闭的(secure)歧管内一起混合,并且安装适当的安全系统使得试剂或任何溢出物不被允许在外部或在注入到FGD或密封的混合歧管中之前的任何点混合。在最佳条件下,本文中描述的方法通过试剂多价螯合铁及其氧化物的能力足够抑制 Hg^0 再排放现象。另外,FGD内的 Hg^x 捕获率从约95%提高至>99%,并且来自烟囱的 Hg^0 排出可以降低达输入至湿法FGD的水平的>40%。因此,全部总汞排出可以降低至0.5-1.5 $\mu g/Nm^3$ 范围,从而使得可以完全符合EPA的洁净空气州际规章。

[0046] 本发明适用于广泛的处理或污染控制设备。尽管可以通过喷雾或注入将液体组合物的细微液滴简单地引入到废气或烟道气导管中,还可以将组合物引入常规洗涤器中。用于空气污染控制的洗涤器是众所周知的。这种洗涤器的非限制性实例为由Babcock and Wilcox (McDermott International的子公司)和Alstrom Corp出售的湿法烟道气脱硫(FGD)洗涤器系统。这些洗涤器具有至少一个用于引入试剂的喷雾水平(spray level),并且包括一个或多个喷雾喷嘴。

[0047] 还应当认识到,根据本发明的从燃烧气体中移除汞和其它金属与用于从燃烧气体中移除 SO_x 和 NO_x 气体的现有空气污染控制设备和方法是相容的。另外,该方法不干扰在湿法

FGD内石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形成化学,并且制备的石膏绝不由于其化学性质、物理外观或气味的改变造成不可出售。

[0048] 在湿法FGD洗涤器内,氧转移过程对于亚硫酸钙 CaSO_3 向可出售的硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏)的转化是关键。副产物的转化依照下列方程; $\text{CaSO}_3 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。对此过程的任何干扰导致碳酸钙 CaCO_3 在洗涤器内的结合, SO_2 移除能力的降低和因而石膏副产物的质量劣化。在最坏的情况下,一旦可出售的石膏副产物转化成作为物理上难以处理且不可出售的凝胶状废物的复合亚硫酸钙-硫酸钙水合物(calcium sulfite-sulfate hydrates),其就必须通过昂贵的填埋处理。重要地,由金属硫化物所致的氧清除可能是石膏形成过程中干扰的来源。关键地,与硫化钙或四硫化钠相比,多硫化钙较不易受氧化,因而较不能够不利地干扰石膏形成过程。

[0049] 相反,碱金属盐如钠结合到洗涤器上将导致可溶碱金属硫酸盐和卤化物例如硫酸钠和氯化钠在洗涤器液体内的积累。这些作用剂将在循环洗涤器液体时变浓。因此,从结合了碱金属基试剂的加入的湿法FGD工艺分离的石膏将被可溶碱金属硫酸盐和卤化物盐污染,从而损害石膏作为用于墙板生产或农业应用的材料的用途和可出售性。因此,碱土金属试剂的单独使用具有由本发明提供的改进性能的另外的重要性。

[0050] 备选地,可以使用进料系统将两种溶液独立地注入洗涤器中。然后在不同溶液的液滴彼此接触和聚结时将溶液合并。这减少了反应物在与烟道气中存在的汞和其它金属反应之前不得不沉淀或附聚的时间量,然而由于需要用于溶液的两个独立进料系统,其也增加了输送系统的成本和复杂性。

[0051] 磷酸盐组分可以以多种方法加入。除了将其作为独立的流喷雾或注入以外,还可以将其加入向FGD供给 SO_2 吸收浆液的存储罐中。

[0052] 典型地,溶液的组合在混合之后具有4.5至6.5的pH。这导致活性固体的沉淀形成。尝试提高pH高于6.5或低于4.5是不实际的。在约10分钟的溶液停留时间期间,洗涤器的污水泵和再循环罐内的pH可以在5.5至6.5的范围内。

[0053] 可以将溶液注入到干法或湿法洗涤器中。当与湿法洗涤器一起使用时,溶液典型地通过喷雾喷嘴注入。干法洗涤器典型地使用旋转雾化器以注入和分散溶液。

[0054] 根据本发明的具体实施方案,该方法包括将试剂(A),即pH为11.3至11.5的29%多硫化钙(CaS_x)溶液(可作为BSP **Cascade**®商购自Best Sulfur Products of Fresno, CA),经由0.75英寸压力管线通过容积式计量泵经过位于洗涤器液体再循环泵的真空侧的阀门泵送到洗涤器中。同时将试剂(B),即处于约pH3-3.5的2%w/w磷酸二氢钙溶液,经由第二阀门泵送,所述第二阀门也位于再循环泵的真空侧,但是位于多硫化钙加入阀的上游。理想地,用于试剂(B)的加入孔(addition port)位于距试剂(A)的加入孔几英寸距离处,使得两种试剂以其浓缩状态相遇的可能性最小化,并且所得到的混合物在pH4.5至6.5变得完全结合在FGD内。备选地,可以将形式为任何一元、二元或三元碱土磷酸盐或磷酸的试剂(B)的磷酸盐组分加入到向FGD供给 SO_x 吸收浆液的存储罐中。另外试剂(B)可以含有聚合物超分散剂或表面活性剂超分散剂以促进试剂分散和帮助元素汞转移到液相中。

[0055] 相对于每20百万标准立方英尺(scf)的进入到FGD体系中的烟道气,碱土金属多硫化物溶液和氧化还原缓冲剂溶液优选以按重量计1:1的比率,对于每种溶液为每小时2,200lbs(1,000Kg)的速率泵送到FGD洗涤器体系中,(其中'scf'是指在15.5°C/60°F和1.000

巴的气体体积。1.0scf等于约0.0265/NM³)。

[0056] 本发明已经按照各种示例性和优选实施方案进行了描述,但是并不限于它们。在不偏离本发明的情况下可以进行各种改变,本发明的范围仅由后附权利要求和它们的等同物限制。贯穿权利要求,"一个(an)"和其它单数冠词的使用不意在排斥复数组分的使用。因此,可以采用多于一种碱土金属多硫化物,多于一种碱土基一元磷酸盐等。

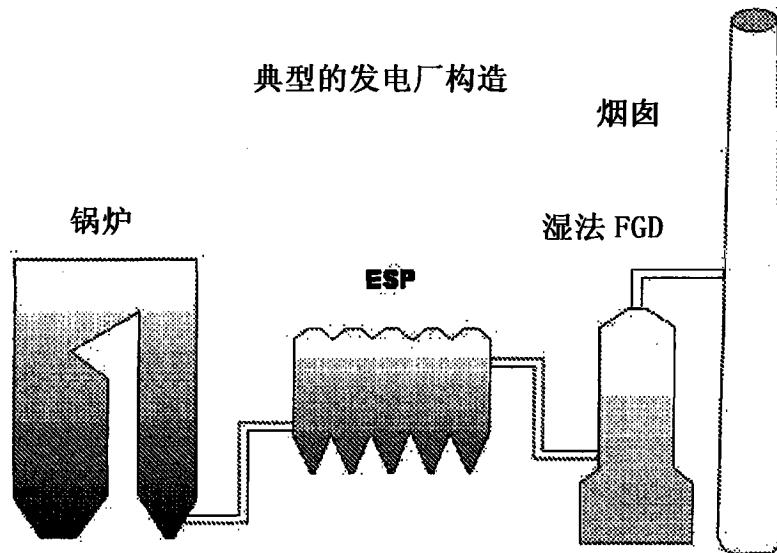


图1

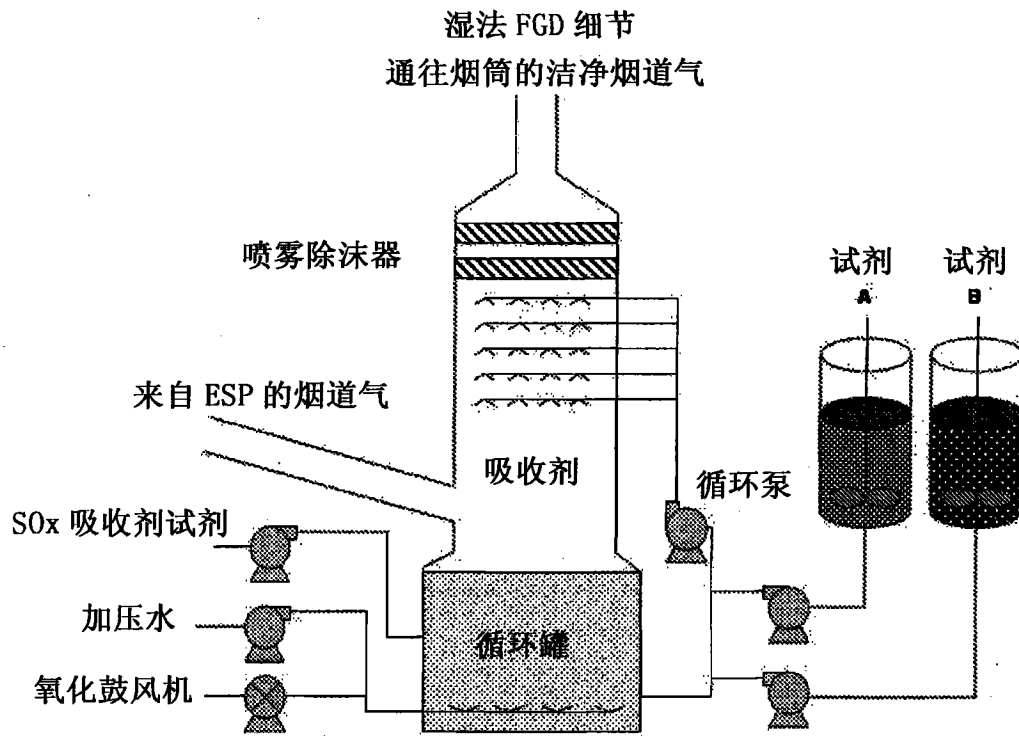


图2

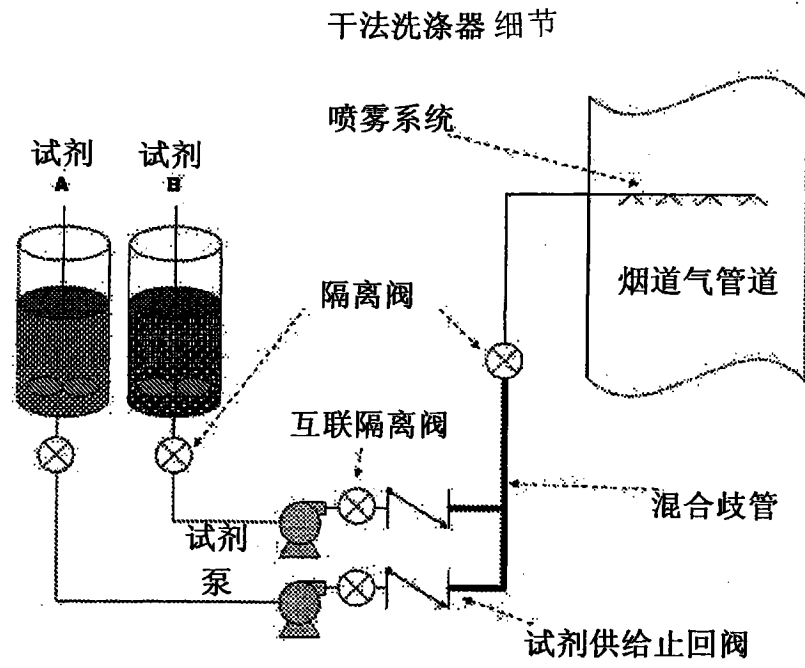


图3