



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103521064 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310410763. 9

CN 101590362 A, 2009. 12. 02,

(22) 申请日 2013. 09. 10

CN 1268388 A, 2000. 10. 04,

(73) 专利权人 广东电网公司电力科学研究院  
地址 510080 广东省广州市越秀区东风东路  
水均岗 8 号

US 2004/0166043 A1, 2004. 08. 26,  
郝吉明 马广大. 硫氧化物的污染控制.  
《大气污染控制工程》. 高等教育出版社,  
2004, 336-337.

专利权人 武汉大学

杨申仲 杨炜 朱同裕 陆泳凯. 烟气脱硫技术.  
《行业节能减排技术与能耗考核》. 机械工业出版社,  
2011, 318-323.

(72) 发明人 殷立宝 徐齐胜 熊扬恒 曾庭华  
胡将军 陈思维

审查员 张潇

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 万志香 曾旻辉

(51) Int. Cl.

B01D 53/80(2006. 01)

B01D 53/64(2006. 01)

B01D 53/50(2006. 01)

(56) 对比文件

CA 2807839 A1, 2012. 03. 22,

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,于湿法脱硫系统的每升脱硫浆液中添加 EDTA 0.005mol-0.1mol。本发明在现有湿法脱硫系统上直接向脱硫浆液中加入 EDTA,与 Hg<sup>2+</sup>反应形成稳定络合物,有效地抑制 Hg<sup>2+</sup>的还原再释放,提高烟气脱汞效率,很好地解决燃煤电厂烟气排放所造成的汞污染问题;且 Hg<sup>2+</sup>与 EDTA 的结合生成了比 Hg<sup>2+</sup>溶解性更好的 EDTA-Hg 络合物,有利于脱硫废水后期处理的沉淀去除,避免了因汞进入石膏带来的二次污染,有效解决脱硫废水的汞污染问题;本发明操作简单,费用低,具有很好的经济效益,值得推广使用,还适用于石灰石-石膏法、镁法以及海水法等各类湿法脱硫系统。

CN 103521064 B

1. 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,其特征在于,于湿法脱硫系统的脱硫浆液中添加 EDTA,所述 EDTA 的添加量为每升脱硫浆液中添加 EDTA $0.05\text{mol}$ – $0.1\text{mol}$ ;

所述湿法脱硫系统为石灰石–石膏法湿法脱硫系统、镁法湿法脱硫系统或海水法湿法脱硫系统;

所述石灰石–石膏法湿法脱硫系统中石灰石浆液 pH 为 5.5–5.8,石灰石浆液的密度为  $1100\text{--}1200\text{kg}/\text{m}^3$ ,石灰石浆液与烟气的液气比为  $10\text{--}15\text{L}/\text{m}^3$ ;

所述镁法湿法脱硫系统中氧化镁浆液 pH 为 5–6,含固量不低于 5%,氧化镁浆液与烟气的液气比为  $5\text{--}10\text{L}/\text{m}^3$ ;

所述海水法湿法脱硫系统中海水 pH 为 7.8–8.3,温度为  $10\text{--}30^\circ\text{C}$ ,海水稀释比为 4–6,海水与烟气的液气比为  $3\text{--}8\text{L}/\text{m}^3$ 。

## 提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法。

### 背景技术

[0002] 汞是环境中一种生物毒性极强的重金属污染物,它具有生物积累性、易挥发、在大气中停留时间长的特点,在环保领域受到了越来越多的重视。煤炭燃烧是造成汞排放的主要原因之一,而我国以燃煤为主的一次能源消费结构在短期内将不会改变,燃煤用量大、煤汞含量较高,导致汞污染问题日益突出。

[0003] 利用现有的烟气净化装置对汞进行脱除是目前广泛探索的方法,这样不仅可以提高设备的利用率,降低控制成本,同时还能实现对 Hg、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等污染物的联合控制,具有很好的经济效益。在利用现有烟气净化装置除汞的研究中,最被关注的是利用现有除尘或脱硫设备进行脱汞。活性炭喷射吸附(ACI)是在现有除尘装置上实现汞的去除的一种方法,脱汞效率高,但由于活性炭消耗量大,导致运行成本很高,且飞灰中混入活性炭会影响飞灰的利用价值,难以推广使用。

[0004] 湿法烟气脱硫系统(WFGD)在国内外火力发电厂中已取得较广泛的应用,该方法对烟气中 Hg<sup>2+</sup> 的去除率可达 90% 以上,运行费用仅为 ACI 法的 30%-50%,因此,从经济性考虑,湿法同步脱汞被认为是经济的汞污染控制方法之一,成为了当前研究的热点。然而,由于脱硫浆液中存在某些还原性物质如 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S(IV) 等,脱硫浆液中吸收的 Hg<sup>2+</sup> 还会被还原为单质态的 Hg<sup>0</sup> 再释放至烟气中进入大气,造成二次污染,因此,如何避免汞的二次污染是目前亟待解决的技术问题。

### 发明内容

[0005] 基于此,本发明的目的在于提供一种可抑制脱硫浆液中吸收的 Hg<sup>2+</sup> 被还原为单质态的 Hg<sup>0</sup> 再释放至烟气中的方法,即提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法。

[0006] 解决上述技术问题的具体技术方案如下:

[0007] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,于湿法脱硫系统的脱硫浆液中添加 EDTA 所述 EDTA 的添加量为每升脱硫浆液中添加 EDTA 0.005mol-0.1mol。

[0008] 在其中一些实施例中,所述 EDTA 的添加量为每升脱硫浆液中添加 EDTA 0.05mol-0.1mol。

[0009] 在其中一些实施例中,所述湿法脱硫系统为石灰石-石膏法湿法脱硫系统、镁法湿法脱硫系统或海水法湿法脱硫系统。

[0010] 在其中一些实施例中,所述石灰石-石膏法湿法脱硫系统中石灰石浆液 pH 为 5.5-5.8,石灰石浆液的密度为 1100-1200kg/m<sup>3</sup>,石灰石浆液与烟气的液气比为 10-15L/m<sup>3</sup>。

[0011] 在其中一些实施例中,所述镁法湿法脱硫系统中氧化镁浆液 pH 为 5-6,含固量不低于 5%,氧化镁浆液与烟气的液气比为 5-10L/m<sup>3</sup>。

[0012] 在其中一些实施例中,所述海水法湿法脱硫系统中海水 pH 为 7.8-8.3,海水温度

根据不同季节控制在 10-30℃,海水稀释比为 4-6,海水与烟气的液气比为 3-8L/m<sup>3</sup>。

[0013] 本发明所述的一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法具有以下优点和有益效果:

[0014] (1)本发明经大量的实验得出:在现有湿法脱硫系统上采用同步脱硫脱汞的方法,直接向每升脱硫浆液中添加 EDTA 0.005mol-0.1mol,即可有效地抑制了 Hg<sup>2+</sup>的还原再释放;这是由于当脱硫浆液进入吸收塔,喷淋而下的浆液与逆流而上的烟气直接接触,脱硫浆液中的 EDTA 与 Hg<sup>2+</sup>反应形成稳定络合物,有效地抑制了 Hg<sup>2+</sup>的还原再释放,进而提高烟气脱汞效率,很好地解决了燃煤电厂烟气排放所造成的汞污染问题;

[0015] (2)本发明中 Hg<sup>2+</sup>与 EDTA 的结合生成了比 Hg<sup>2+</sup>溶解性更好的 EDTA-Hg 络合物,有利于脱硫废水后期处理的沉淀去除,避免了因汞进入石膏带来的二次污染,有效解决了脱硫废水的汞污染问题;

[0016] (3)本发明操作简单,运行费用低,具有很好的经济效益,值得推广使用。此外,本发明适用范围广,可适用于石灰石-石膏法、镁法以及海水法等各类湿法脱硫系统。

### 具体实施方式

[0017] 本发明所述海水稀释比是指进入吸收塔浆液的流量与海水流量的比值。

[0018] 以下将结合具体实施例对本发明做进一步说明。

[0019] 实施例 1

[0020] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤如下:

[0021] (1)先将 EDTA 溶于水中,再投入密度为 1100kg/m<sup>3</sup>~1200kg/m<sup>3</sup>,pH 为 5.5~5.8 的石灰石浆液中,至每升石灰石浆液的 EDTA 浓度为 0.005mol/L,机械搅拌一段时间,待完全混合后将浆液送至脱硫吸收塔。

[0022] (2)吸收塔中喷淋而下的浆液与逆流而上的烟气直接接触,进行吸收反应,Hg<sup>2+</sup>被脱硫浆液吸收后与其中的 EDTA 络合反应被稳定在溶液中,在后期的脱硫废水处理中采用沉淀去除;所述吸收塔中通入的模拟烟气组成成分为 O<sub>2</sub>为 3%、CO<sub>2</sub>为 12%,Hg<sup>0</sup>为 0.3mg/m<sup>3</sup>,SO<sub>2</sub>为 2000ppm,HCl 为 5ppm,其余为 N<sub>2</sub>,在温度为 60℃,控制气体流量为 1L/min 的操作条件下,脱硫浆液与烟气的液气比为 15L/m<sup>3</sup>;测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0023] 实施例 2

[0024] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1;其中,实施例 1 和实施例 2 的区别在于:实施例 2 中 EDTA 的添加量为:每升石灰石浆液的 EDTA 浓度为 0.010mol/L。

[0025] 实施例 3

[0026] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1,其中,实施例 1 和实施例 3 的区别在于:实施例 3 中 EDTA 的添加量为:每升石灰石浆液的 EDTA 浓度为 0.015mol/L。

[0027] 实施例 4

[0028] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1,其中,实施例 1 和实施例 4 的区别在于:实施例 4 中 EDTA 的添加量为:每升石灰石浆液的 EDTA 浓度为 0.020mol/L。

[0029] 实施例 5

[0030] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1,其中,实施例 1 和实施例 5 的区别在于:实施例 5 中 EDTA 的添加量为:每升石灰石浆液的 EDTA 浓度为 0.050mol/L。

[0031] 实施例 6

[0032] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1,其中,实施例 1 和实施例 6 的区别在于:实施例 6 中 EDTA 的添加量为:每升石灰石浆液的 EDTA 浓度为 0.1mol/L。

[0033] 实施例 7

[0034] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1;其中,实施例 1 和实施例 7 的区别在于:实施例 7 中 EDTA 投入到含固量为 5%,pH 为 5-6 的氧化镁浆液中,至每升氧化镁浆液的 EDTA 浓度为 0.10mol/L,机械搅拌一段时间,待完全混合后将浆液送至脱硫吸收塔,并控制脱硫浆液与烟气的液气比为 5L/m<sup>3</sup>。

[0035] 实施例 8

[0036] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 7,其中,实施例 8 和实施例 7 的区别在于:实施例 8 中 EDTA 的添加量为:每升氧化镁浆液的 EDTA 浓度为 0.005mol/L。

[0037] 实施例 9

[0038] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 7,其中,实施例 9 和实施例 7 的区别在于:实施例 9 中 EDTA 的添加量为:每升氧化镁浆液的 EDTA 浓度为 0.05mol/L。

[0039] 实施例 10

[0040] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 1;其中,实施例 1 和实施例 8 的区别在于:实施例 8 中 EDTA 投入 pH 为 7.8-8.3,温度为 10-15℃的海水中,至每升海水中 EDTA 浓度为 0.10mol/L,机械搅拌一段时间,待完全混合后将浆液送至脱硫吸收塔,并控制海水稀释比为 4-6,液气比为 4L/m<sup>3</sup>。

[0041] 实施例 11

[0042] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 10,其中,实施例 10 和实施例 11 的区别在于:实施例 10 中海水的温度为 15-20℃,EDTA 的添加量为:每升海水中 EDTA 浓度为 0.005mol/L。

[0043] 实施例 12

[0044] 一种提高湿法烟气脱硫系统脱汞效率的方法,具体步骤参见实施例 10,其中,实施例 10 和实施例 12 的区别在于:实施例 12 中海水的温度为 20-30℃,EDTA 的添加量为:每升海水中 EDTA 浓度为 0.05mol/L。

[0045] 对比例 1

[0046] 在与实施例 1 相同实验条件下,石灰石浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0047] 对比例 2

[0048] 在与实施例 2 相同实验条件下,石灰石浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的

浓度。

[0049] 对比例 3

[0050] 在与实施例 3 相同实验条件下,石灰石浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0051] 对比例 4

[0052] 在与实施例 4 相同实验条件下,石灰石浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0053] 对比例 5

[0054] 在与实施例 5 相同实验条件下,石灰石浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0055] 对比例 6

[0056] 在与实施例 6 相同实验条件下,石灰石浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0057] 对比例 7

[0058] 在与实施例 7 相同实验条件下,氧化镁浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0059] 对比例 8

[0060] 在与实施例 8 相同实验条件下,氧化镁浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0061] 对比例 9

[0062] 在与实施例 9 相同实验条件下,氧化镁浆液中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0063] 对比例 10

[0064] 在与实施例 10 相同实验条件下,海水中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0065] 对比例 11

[0066] 在与实施例 11 相同实验条件下,海水中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0067] 对比例 12

[0068] 在与实施例 12 相同实验条件下,海水中不加入 EDTA,测定出口烟气中 Hg 的浓度。

[0069] 通过计算,评价上述各实施例对抑制脱硫浆液中  $\text{Hg}^{2+}$  还原再释放作用的影响,计算方法为抑制  $\text{Hg}^{2+}$  再释放效率 = (对比例出口烟气中 Hg 的浓度 - 实施例出口烟气中 Hg 的浓度)  $\div$  对比例出口烟气中 Hg 的浓度,结果参见表 1。

[0070] 表 1 实施例 1-12 对抑制  $\text{Hg}^{2+}$  还原再释放作用的影响

[0071]

项目	加入 EDTA 浓度 (mol/L)	出口烟气中 Hg 的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	项目	出口烟气中 Hg 的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	抑制 $\text{Hg}^{2+}$ 再释放效率 (%)
实施例 1	0.005	2.5	对比例 1	10	75
实施例 2	0.010	1.8	对比例 2	10	82
实施例 3	0.015	1.5	对比例 3	10	85
实施例 4	0.02	1.3	对比例 4	10	87
实施例 5	0.05	0.9	对比例 5	10	91
实施例 6	0.10	0.5	对比例 6	10	95

[0072]

实施例 7	0.10	1.3	对比例 7	10.5	92
实施例 8	0.005	2.7	对比例 8	10.5	74
实施例 9	0.05	1.5	对比例 9	10.5	86
实施例 10	0.10	3.0	对比例 10	12	90
实施例 11	0.005	3.6	对比例 11	12	70
实施例 12	0.05	3.3	对比例 12	12	73

[0073] 从表 1 可知：实施例 1-12 均可有效抑制  $\text{Hg}^{2+}$  再释放，且抑制  $\text{Hg}^{2+}$  再释放效率达到 70% 以上，最高可达 95%，这说明本发明可很好地解决燃煤电厂烟气排放所造成的汞污染问题；另外，本发明中  $\text{Hg}^{2+}$  与 EDTA 的结合生成了比  $\text{Hg}^{2+}$  溶解性更好的络合物 EDTA-Hg，这有利于脱硫废水后期处理以沉淀去除，避免了因汞进入石膏带来的二次污染，有效解决了脱硫废水的汞污染问题。

[0074] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但不能因此而理解为本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。