



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102883794 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 16

(21) 申请号 201180017600. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 04

B01D 53/64 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/301, 459 2010. 02. 04 US

61/312, 443 2010. 03. 10 US

61/353, 555 2010. 06. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 09. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/023758 2011. 02. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02011/097488 EN 2011. 08. 11

(71) 申请人 ADA-ES 股份有限公司

地址 美国科罗拉多州

(72) 发明人 M. 德拉姆 N. B. 弗伦齐 R. 比斯奎

K. E. 鲍尔德里

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 曹立莉

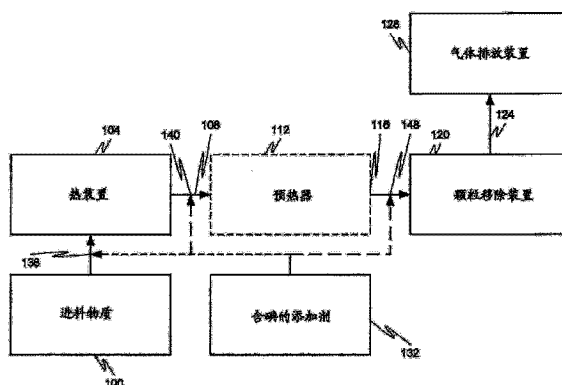
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 7 页

(54) 发明名称

控制从烧煤的热工艺释放汞的方法和系统

(57) 摘要

本申请涉及使用单质或非单质碘来控制总汞释放。



1. 一种方法,包括:

在包含气相汞和气相碘的含汞的气体流中,所述气相碘至少部分源自含碘的添加剂,从所述含汞的气体流中分离至少约 50% 的所述气相汞,其中下列至少之一是真实的:

(i) 所述含汞的气体流包含约 3.5ppmw 或更少的气相碘;

(ii) 在所述含汞的气体流中,气相碘与气相汞的摩尔比不超过约 600;

(iii) 在空气预热器出口,气相碘的浓度为约 0.1 至约 10ppmw;

(iv) 相对于产生所述气相汞的含汞的进料物质的重量,所述气相碘的浓度为约 30ppmw 或更小。

2. 权利要求 1 的方法,其中 (i) 是真实的。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述含汞的气体流包含约 1.5ppmw 或更少的气相碘。

4. 权利要求 1 的方法,其中 (ii) 是真实的。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述摩尔比为不超过约 250。

6. 权利要求 1 的方法,其中 (iii) 是真实的。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述含汞的气体流的温度为约 325 至约 450° C,并且其中气相碘在所述空气预热器出口的浓度为约 0.2 至约 2ppmw。

8. 权利要求 1 的方法,其中 (iv) 是真实的。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述进料物质天然包含不超过约 3ppmw 的总碘和不超过约 10ppmw 的总溴,其中含碘的添加剂与所述进料物质接触,其中所述含碘的添加剂包含不超过约 25% 除碘以外的卤素,并且其中相对于所述进料物质的重量,总碘浓度为约 15ppmw 或更少。

10. 权利要求 6 的方法,其中所述碘与所述空气预热器上游的气相汞接触。

11. 权利要求 9 的方法,其中所述进料物质是可燃的,其中该可燃的进料物质燃烧以产生所述含汞的气体流,其中所述气相碘使得从所述含汞的气体流移除至少约 75% 的单质汞和非单质汞,以及其中该可燃的进料物质当燃烧时产生的未燃烧的碳颗粒量不超过约可燃的进料物质的约 20 重量%。

12. 权利要求 1 的方法,还包括:

当气相碘和气相汞在所述含汞的气体流中时,将反应性表面试剂引入到所述含汞的气体流中,以收集至少大部分碘和汞。

13. 权利要求 12 的方法,其中所述反应性表面试剂是以下的一种或多种:沸石,二氧化硅,氧化铝,二氧化硅氧化铝, γ -氧化铝,活性氧化铝,酸化氧化铝,金属氧化物颗粒,硅铝酸盐,离子交换树脂,粘土,过渡金属硫酸盐,陶瓷,碱性材料,天然碱,碱金属碳酸氢盐,碱金属硫酸氢盐,碱金属亚硫酸氢盐,硫化物,单质硫,循环流化床飞灰,流化催化裂化产生的细粒,和热解法硅酸盐,并且其中所述反应性表面试剂的平均尺寸、中值尺寸、和 P90 尺寸中的一个或多个不超过约 100 微米。

14. 权利要求 1 的方法,其中气相汞在所述含汞的气体流中的浓度为至少约 0.001ppmw,其中在所述含汞的气体流中气相碘与全部气相汞的摩尔比不大于约 250,其中气相碘在所述含汞的气体流中的浓度为约 1.5ppmw 或更少,并且还包括:

当所述气相碘和汞在所述含汞的气体流中时,使所述含汞的气体流与选择性催化还原催化剂接触以实现以下中的至少一个:催化二原子碘的形成,和氧化至少一些气相汞。

15. 权利要求 1 的方法,还包括:

使所述含汞的气体流穿过以下的至少一个以形成处理的气体流:袋式除尘器,喷雾干燥器吸收器,和静电沉积器;和

然后使该处理的气体流穿过湿式洗涤器,该湿式洗涤器的洗涤器淤浆吸着量不多于全部汞的约 20%。

16. 权利要求 1 的方法,还包括:

使所述含汞的气体流穿过以下的至少一个以移除至少大部分汞和形成第一气体流:第一颗粒移除装置;和

使所述第一气体流穿过预热器以形成第二气体流;和

使所述第二气体流穿过第二颗粒移除装置以从所述第二气体流移除至少大部分任何剩余的汞和形成处理的气体流。

17. 权利要求 1 的方法,其中所述含汞的气体流源自可燃的进料物质的燃烧,其中所述进料物质是高硫煤和中硫煤之一,其中二氧化硫和二氧化氮气体中的至少一种在所述含汞的气体流中的浓度为至少约 5ppmv。

18. 权利要求 1 的方法,其中所述含汞的气体流源自可燃的进料物质的燃烧,其中所述进料物质是高碱性煤。

19. 权利要求 1 的方法,其中所述气相碘包括氢-碘物质和二原子碘两者,其中二原子碘与氢-碘物质的分子比为至少约 10:1。

20. 权利要求 12 的方法,其中所述反应性表面活性剂通过干燥洗涤器引入,其中该干燥洗涤器位于颗粒移除装置的上游。

21. 一种方法,包括:

使含汞的进料物质与含碘的添加剂接触以形成处理的进料物质,其中相对于所述进料物质的重量所述含碘的添加剂的碘浓度为约 30ppmw 或更少;

自所述处理的进料物质产生包含气相汞和碘的含汞的气体流;和

从所述含汞的气体流移除至少约 50% 或更多的汞。

22. 权利要求 21 的方法,其中所述含碘的添加剂促进气相汞从所述含汞的气体流中移除,其中所述进料物质天然包含不多于约 4ppmw 的碘,其中所述含碘的添加剂基本上不含除碘以外的卤素,并且其中所述含汞的气体流包含不多于约 1ppmw 的气相碘。

23. 权利要求 21 的方法,其中所述含碘的添加剂包含至少约 100ppmw 的碘,其中所述含碘的添加剂包含不多于约 40wt. % 的碳并且促进气相汞从所述含汞的气体流中移除,其中下列至少之一是真实的:

(i) 所述含汞的气体流包含约 3.5ppmw 或更少的气相碘;

(ii) 在所述含汞的气体流中,气相碘与气相汞的摩尔比为不多于约 600;和

(iii) 在空气预热器出口,气相碘的浓度为约 0.1 至约 10ppmw。

24. 权利要求 23 的方法,其中 (i) 是真实的。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述含汞的气体流包含约 1.5ppmw 或更少的气相碘。

26. 权利要求 23 的方法,其中 (ii) 是真实的。

27. 权利要求 26 的方法,其中所述摩尔比不大于约 250,并且其中所述含汞的气体流温度为约 150 至约 600° C。

28. 权利要求 23 的方法,其中 (iii) 是真实的。

29. 权利要求 28 的方法,其中所述含汞的气体流的温度为约 325 至约 450° C,并且其中气相碘在所述空气预热器出口的浓度为约 0.2 至约 2ppmw。

30. 权利要求 21 的方法,其中所述进料物质是可燃的进料物质,其中废气源自燃烧,其中所述气相碘使得从所述含汞的气体流移除至少约 75% 的单质汞和非单质汞,其中所述进料物质当燃烧时具有的未燃烧的碳颗粒量不多于所述进料物质的约 30 重量 %。

31. 权利要求 21 的方法,还包括:

当碘和汞在所述含汞的气体流中时,将反应性表面试剂引入到所述含汞的气体流中,以收集至少大部分碘和汞。

32. 权利要求 31 的方法,其中所述反应性表面试剂是以下的一种或多种:沸石,二氧化硅,氧化铝,二氧化硅氧化铝, γ -氧化铝,活性氧化铝,酸化氧化铝,金属氧化物颗粒,硅铝酸盐,离子交换树脂,粘土,过渡金属硫酸盐,陶瓷,碱性材料,天然碱,碱金属碳酸氢盐,碱金属硫酸氢盐,碱金属亚硫酸氢盐,循环流化床飞灰,流化催化裂化产生的细粒,热解法硅酸盐,并且其中所述反应性表面试剂的平均尺寸、中值尺寸、和 P90 尺寸中的一个或多个不大于约 100 微米。

33. 权利要求 21 的方法,其中气相汞在所述含汞的气体流中的浓度为至少约 0.005ppmw,其中气相碘在所述含汞的气体流中的浓度为约 1.5ppmw 或更少,并且还包括:

当气相碘和汞在所述含汞的气体流中时,使所述含汞的气体流与选择性催化还原催化剂接触以实现以下中的至少一个:催化二原子碘的形成,和氧化至少一些气相汞。

34. 权利要求 21 的方法,还包括:

使所述含汞的气体流穿过以下的至少一个以形成处理的气体流:袋式除尘器,喷雾干燥器吸收器,和静电沉积器;和

然后使该处理的气体流穿过湿式洗涤器,该湿式洗涤器的洗涤器淤浆吸着量不多于全部汞的约 20%。

35. 权利要求 21 的方法,还包括:

使所述含汞的气体流穿过以下的至少一个以移除至少大部分气相汞和形成第一气体流:第一颗粒移除装置;和

使所述第一气体流穿过预热器以形成第二气体流;和

使所述第二气体流穿过第二颗粒移除装置以从所述第二气体流移除至少大部分任何剩余的汞和形成处理的气体流。

36. 权利要求 21 的方法,其中所述进料物质是高硫煤,其中三氧化硫和二氧化氮气体中的至少一种在所述含汞的气体流中的浓度为至少约 10ppmv。

37. 权利要求 21 的方法,其中所述进料物质是高碱性煤,其中所述进料物质包含不多于约 4ppmw 的总天然碘和不多于约 10ppmw 的总溴。

38. 权利要求 21 的方法,其中所述进料物质是粉河盆地煤。

39. 权利要求 21 的方法,其中所述气相碘包括氢-碘物质和二原子碘两者,其中二原子碘与氢-碘物质的分子比为至少约 25:1。

40. 权利要求 31 的方法,其中所述反应性表面试剂通过干燥洗涤器引入,其中该干燥洗涤器位于颗粒移除装置的上游。

41. 一种方法,包括:
- 使含汞的进料物质与含碘的添加剂接触以形成处理的进料物质;
- 自所述处理的进料物质产生包含气相汞和碘的含汞的气体流,其中所述气相碘包括氢-碘物质和二原子碘两者,其中二原子碘与氢-碘物质的分子比为至少约 25:1;和
- 从所述含汞的气体流移除至少大部分汞。
42. 权利要求 41 的方法,其中所述进料物质天然包含不多于约 4ppmw 的碘,其中所述添加剂促进气相汞从所述含汞的气体流移除,其中下列至少之一是真实的:
- (i) 所述含汞的气体流包含约 3.5ppmw 或更少的气相碘;
 - (ii) 在所述含汞的气体流中,气相碘与气相汞的摩尔比不多于约 600;
 - (iii) 在空气预热器出口,气相碘的浓度为约 0.1 至约 10ppmw;和
 - (iv) 相对于所述含汞的进料物质的重量,总气相碘浓度为约 30ppmw 或更少。
43. 权利要求 42 的方法,其中 (i) 是真实的。
44. 权利要求 43 的方法,其中所述含汞的气体流包含约 1.5ppmw 或更少的气相碘。
45. 权利要求 42 的方法,其中 (ii) 是真实的。
46. 权利要求 45 的方法,其中所述摩尔比不大于约 250,并且其中所述含汞的气体流温度为约 150 至约 600° C。
47. 权利要求 42 的方法,其中 (iii) 是真实的。
48. 权利要求 47 的方法,其中所述含汞的气体流的温度为约 325 至约 450° C,并且其中气相碘在所述空气预热器出口的浓度为约 0.2 至约 2ppmw。
49. 权利要求 42 的方法,其中 (iv) 是真实的。

控制从烧煤的热工艺释放汞的方法和系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求以下文件的优先权:2010年2月4日提交的美国临时申请61/301,459;2010年3月10日提交的美国临时申请61/312,443;和2010年6月10日提交的美国临时申请61/353,555,所有的标题都为“METHOD AND EQUIPMENT FOR CONTROLLING MERCURY EMISSIONS FROM COAL-FIRED THERMAL PROCESSES”,它们的全部内容通过参考并入本申请。

技术领域

[0003] 本申请总地涉及控制汞释放,特别涉及使用含卤素的添加剂控制汞释放。

背景技术

[0004] 鉴于汞对人类健康以及整个环境造成威胁的公知,联邦国家/省规章都已经在美国和加拿大实施以永久性地减少汞释放,特别是来自以下的释放:烧煤的用途(例如,发电厂),钢厂,水泥窑,废物焚化炉和锅炉,工业烧煤锅炉,和其它消耗煤的设备。例如,在美国进入环境的约40%的汞来自烧煤发电厂。新的烧煤发电厂将必须符合严格的新来源性能标准。而且,加拿大和多于12个国家已经制定汞控制规则,目标是通常控制90%的烧煤的汞释放,其它国家正在考虑比联邦规章更为严格的规章。其它美国措施很可能需要以更严格的等级控制汞作为全部烧煤来源的新多污染物质规章的部分。

[0005] 控制来自烧煤发电厂的汞的主要技术是活性炭注射(“ACI”)。ACI是在静电沉积器或织物过滤器袋式除尘器的上游注射粉末状含碳吸着剂,特别是粉末状活性炭(“PAC”)的技术。活性炭是具有高吸收能力的多孔含碳物质。

[0006] 活性炭可以高效地捕捉氧化的(与单质的相对)汞。对ACI的大部分改进使用卤素氧化气相单质汞,由此单质汞可以由碳表面捕捉。ACI技术可潜在地应用于控制大多数烧煤发电厂的汞释放,甚至是可以针对其它污染物质设计的控制装置实现一定汞控制的那些设备,所述控制装置例如用于控制二氧化硫的湿式洗涤器或干燥洗涤器。

[0007] ACI是低成本技术。最大的成本要素是吸着剂的成本。但是,ACI具有对于一些使用者而言重要的固有缺点。首先,ACI通常在配置有热侧(hot-side)静电沉积器或较高温度的冷侧(cold-side)静电沉积器的设备没有效果,因为收集颗粒的温度高于碳吸附氧化的汞的温度。第二,活性炭对于燃烧高硫煤和中硫煤的设备以及使用三氧化硫烟道气调节的设备效用较低,这是因为三氧化硫与在碳表面上捕捉汞的冲突。

[0008] 控制从烧煤发电厂释放汞的另一技术是具有ACI的溴注射(bromine injection)。这样的汞控制系统由Alstom Power Inc.以商业名称Mer-Cure™或KNX™出售以及由Nalco Mobotec Company以商业名称MerControl 7895™出售。认为溴使单质汞氧化并形成溴化汞。为有效移除汞,溴注射以高比率进行,根据碳注射速率通常高于100ppmw的煤。在不具有ACI的100ppmw,报告溴仅移除约40%的汞。

[0009] 溴存在问题,至少有两个原因。其可以在烟道气中形成HBr,这对设备部件例如管

道系统具有高度的腐蚀性。特别地,气体通道的冷表面,例如空气预热器内部、出口管道系统、洗涤器和烟囱内衬,对于腐蚀性侵袭是非常敏感的。同样在这种高注射比率,显著量的溴将从烟囱排放而进入环境。溴是溴甲烷、氢溴氟烃、氯溴甲烷和甲基溴的前体,这些物质是地球高层大气的已知臭氧消耗者。

发明内容

[0010] 这些和其它需要由本申请的各种方面、实施方式、和构造解决。这些方面、实施方式、和构造总地涉及将气相汞转化为更容易捕捉的形式。

[0011] 一方面,提供了包括以下步骤的方法:

[0012] (a) 在包含气相汞和气相碘(气相碘通常源自含碘的添加剂)的气体流中,从所述气体流中分离约 50% 或更多的(总)气相汞(单质和非单质(speciated)两者),其中存在以下条件中的一个或多个:

[0013] (i) 该气体流包含约 3.5ppmw 或更少的气相碘;

[0014] (ii) 在气体流中,气相碘与气相汞的摩尔比不大于约 600;

[0015] (iii) 在空气预热器出口或颗粒控制装置入口,气相碘在气体流(不管是天然存在于进料物质中和/或作为添加剂引入)中的浓度为约 0.1 至约 10ppmw;和

[0016] (iv) 相对于产生气相汞的含汞的进料物质的重量,所述气相碘的浓度为约 30ppmw 或更小。

[0017] 对于天然含碘量低的进料物质,气相碘在含汞的气体流中的浓度通常为约 0.05 至 10ppmw。

[0018] 另一方面,提供了包括以下步骤的方法:

[0019] (a) 使含汞的进料物质与含碘的添加剂接触以形成处理的进料物质,进料物质天然包含不多于约 2ppmw 的碘,相对于进料物质的重量含碘的添加剂的碘浓度为约 30ppmw 或更少;

[0020] (b) 自处理的进料物质产生包含气相汞和碘的气体流;和

[0021] (c) 从含汞的气体流移除(通过任何技术)50% 或更多的(总)汞(非单质和单质两者)。

[0022] 在大多数应用中,气相碘促进或使得气相汞从含汞的气体流移除。

[0023] 含碘的添加剂不仅可以是成本有效的而且在出乎意料低的浓度可有效地从含汞的气体流中同时移除单质汞和非单质汞。与溴和氯相比,已经发现含碘的添加剂在相对高的温度促进成本有效地形成颗粒结合的汞物质。不同于溴,碘可以具有增强的汞-碘均相和/或非均相反应,该反应不需要基于碳的表面来移除汞。令人惊讶和出乎意料地发现,与溴相比,碘在捕捉汞方面的效率为溴的至少约 10 倍,甚至是在基本上不存在吸着剂例如碳的情况下也是如此。碘在这样低浓度下的令人惊讶和出乎意料的性能基于碘已知性质对于本领域的技术人员而言并非是显而易见的。

[0024] 本申请根据特定的构造可以提供多种优点。例如,不能依赖于用于控制汞的活性炭注射的热侧静电沉积器可以使用含碘的添加剂以促进一部分汞的沉积,甚至在较高的温度。在基本上不含或完全不含碳颗粒例如未燃烧的碳(“UBC”)或粉末状活性炭时与溴和氯相比,碘使得能够在较高的温度有效地移除汞。这种较高的温度通常无益于用活性炭注

射有效地捕捉汞。

[0025] 因为与之前移除汞中使用卤素例如溴时所验证的效果相比，碘的效果可以为其 10 倍，因此显著降低浓度的碘可以用于使得能够移除必要量的汞。与溴相比，这种降低意味着卤素溜进烟道气的危险可以显著变小，导致添加的卤素和 / 或它们的酸物质的总排放量降低。单质和酸形式的溴和氯可能形成危险空气污染物 (Hazardous Air Pollutants) (HAP's) 和有害的平流层臭氧消耗化学品 (例如溴甲烷、氢溴氟烃、氯溴甲烷和甲基溴) 的前体。

[0026] 而且，碘，甚至如果其排放进大气中，通常比溴产生较小的环境污染。与单质溴和溴化合物相比，单质碘和碘化合物可能具有较小的环境危害。例如，与由溴促进的捕捉的汞相比，由碘促进的捕捉的汞在收集的飞灰上可能更为环境稳定。

[0027] 溴或氯添加剂的减少可以进一步减轻由添加高含量卤素引起的锅炉管和气体通道腐蚀。例如，溴可以在烟道气中形成 HBr，这对设备部件例如管道系统具有高度的腐蚀性。相反，碘通常比氯或溴的腐蚀性小，由此表现出减小的用于修理的昂贵工艺停工期的可能性减小。实际上，碘化合物在很多应用中是防腐蚀剂。

[0028] 与溴相比，含碘的添加剂可能对于其它气体物质对汞移除的有害影响更有抗性。在含汞的气体流中存在较高的三氧化硫和 / 或二氧化氮浓度的情况下，汞通常不会有效地通过碳吸着剂移除。含碘的添加剂可以使得能够或促进有效地移除汞，甚至在高浓度酸气体的存在下 (其中高分压通常是指三氧化物在含汞的气体流中的浓度为至少约 5ppmv 甚至更通常为至少约 10ppmv 和 / 或二氧化氮浓度为至少约 5ppmv 甚至更通常为至少约 10ppmv)。较高的硫氧化物浓度可能归因于在进料物质中的硫含量和 / 或其中注入 SO₃ 以改善颗粒移除装置的性能。三氧化硫和 / 或二氧化氮在收集物或吸着剂表面上的冷凝温度可以低于碘化汞和过碘酸的冷凝温度。如所提及，冷凝的酸可置换碳吸着剂颗粒表面吸附的汞。

[0029] 通过形成可以在静电沉积器或袋式除尘器中收集的含汞的颗粒，汞可以在进入湿式洗涤器之前移除。这可以消除单质汞从洗涤器再次释放的可能性。这也可以减少或消除从洗涤器泥浆 (sludge) 释放汞。

[0030] 与吸附到吸着剂材料的表面上相反，形成汞颗粒的另一个优点可能是温度稳定性。吸附过程通常是非常依赖于温度的，使得当汞在一个温度被吸附时，其很可能在较高的温度解吸。当由于装载量或其它操作条件变化而使得设备的温度增加时，这可能导致捕捉的汞作为废气排放。相反，当温度增加时，颗粒形式的汞通常较不可能释放。

[0031] 捕捉的汞在飞灰或其它保留的颗粒状固体中的稳定性与汞的可滤取性和溶解性有关。碘化汞 HgI₂ 在水中的溶解度非常低，这显著不同于 (溶解度低于) 其它氧化的汞物质例如 HgCl₂ 和 HgBr₂。在水中的溶解度比溴化物或氯化物低多于两个数量级 :HgCl₂ 为 73.25g/l, HgBr₂ 为 6.18g/l, HgI₂ 为 0.06g/l 以及 Hg⁰ 为 5.73x10⁻⁰⁵g/l。与其它氧化的汞物质相比，捕捉的 HgI₂ 的较低溶解度将降低在飞灰和其它固体颗粒中的可滤取性。

[0032] 这些和其它优点通过本申请包含的方面、实施方式、和构造等公开而变得显而易见。

[0033] “一个”或“一种”实体是指该实体中的一种或多种。由此，术语“一个”(或“一种”)、“一个或多个”和“至少一个”可以在本申请互换使用。也应注意，术语“包含”、

“包括”、和“具有”可以互换使用。

[0034] “吸收”是一种状态的物质结合进另一种不同的状态的物质的过程（例如液体由固体吸收或气体由液体吸收）。吸收是一种物理或化学现象或过程，其中原子、分子、或离子进入一些本体相 (bulk phase) - 气体、液体或固体物质。这是不同于吸附的过程，因为经历吸收的分子是由体积吸收，而不是表面（如在吸附的情况下）。

[0035] “吸附”是原子，离子，生物分子，或者气体、液体、或溶解的固体的分子粘合至表面。该过程在吸着剂的表面上产生被吸附物（积聚的分子或原子）的膜。其不同于吸收，其中流体渗透进液体或固体或由液体或固体溶解。类似于表面张力，吸附通常是表面能量的结果。结合的确切性质取决于涉及的物质的详情，但是吸附过程通常分类为物理吸附（弱范德华力的特性）或化学吸附作用（共价结合的特性）。其也可以由于静电吸引发生。

[0036] “飞灰”是指在煤颗粒完全燃烧之后剩余的残留物。飞灰通常包括矿物质（二氧化硅、氧化铝、氧化铁等）。

[0037] “至少一种”、“一种或多种”、“和”和“/ 或”是操作上起连接作用和分隔作用的开放式表达。例如，表达“A、B 和 C 中的至少一种”，“A、B 或 C 中的至少一种”，“A、B 和 C 中的一种或多种”，“A、B 或 C 中的一种或多种”和“A、B、和 / 或 C”中的每一种表示单独的 A，单独的 B，单独的 C，A 和 B 一起，A 和 C 一起，B 和 C 一起，或 A、B 和 C 一起。当以上表达中的 A、B 和 C 中的每一种表示要素（例如 X、Y、和 Z）或要素的种类（例如 X_1 - X_n 、 Y_1 - Y_m 、和 Z_1 - Z_o ）时，该短语意在表示选自 X、Y、和 Z 的单个要素，选自相同类别的要素（例如， X_1 和 X_2 ）的组合，以及选自两个或更多个类别的要素（例如， Y_1 和 Z_o ）的组合。

[0038] “生物质”是指来自存活的或目前存活的生物体的生物学物质。生物质的实例不受限制地包括，木头，废料，（氢）气，海藻，藻类，和醇燃料。生物质可以是生长产生电或热的植物。生物质也不受限制地包括，用于生产纤维或化学品的植物或动物。生物质还不受限制地包括，可作为燃料燃烧但通常不包括有机物质（例如化石燃料）的可生物降解的废料，其通过地质学过程转化为物质例如煤或石油。工业生物质可以生长自多种类型的植物，包括芒 (miscanthus)，柳枝稷，大麻，玉米，白杨，柳树，高粱，甘蔗，和多种树类，从桉树到油椰子（或棕榈油）。

[0039] “煤”是指由史前植物生命形成的可燃物质。煤包括但不限于，泥煤，褐煤，亚烟煤，烟煤，锅炉用煤，无烟煤，和石墨。化学上，煤是包含多核芳环的基团构成的大分子网络，该多核芳环附接于通过氧、硫、和脂族桥连接的次要环。

[0040] “卤素”是指元素周期表第 VIIA 族的负电元素（例如，氟，氯，溴，碘，砹，按它们的活性列出顺序，其中氟是所有化学元素中最活泼的）。

[0041] “卤化物”是指卤素的二元化合物。

[0042] “高碱性煤”是指总碱（例如，钙）含量为至少约 20wt. %（基于干燥的飞灰）的煤，所述碱通常表示为 CaO，而“低碱性煤”是指总碱含量为小于 20wt. % 更通常为小于约 15wt. % 碱（基于干燥的飞灰）的煤，所述碱通常表示为 CaO。

[0043] “高铁煤”是指总铁含量为至少约 10wt. %（基于干燥的飞灰）的煤，所述铁通常表示为 Fe_2O_3 ，而“低铁煤”是指总铁含量小于约 10wt. %（基于干燥的飞灰）的煤，所述铁通常表示为 Fe_2O_3 。正如所知，铁和硫通常在煤中的存在形式为亚铁或铁的碳酸盐和 / 或硫化物，例如黄铁矿。

[0044] “高硫煤”是指总硫含量为至少约 1.5wt.%(基于干燥的煤)的煤,而“中硫煤”是指总硫含量为约 1.5 至 3wt.%(基于干燥的煤)的煤,“低硫煤”是指总硫含量为小于约 1.5wt.%(基于干燥的煤)的煤。

[0045] 中子活化分析(“NAA”)是指通过用中子照射样品确定样品的元素含量的方法,该方法在样品中产生放射性形式的元素。定量测定通过观察由这些同位素放射的 γ 射线实现。

[0046] “颗粒”是指通常夹带在气体流中的细粒子,例如飞灰,未燃烧的碳,煤烟和细工艺(fine process)固体。

[0047] 短语“ppmw X”是指基于重量,单独的 X 的百万分率。其不包括结合于 X 的其它物质。

[0048] “分离”及其同类词是指设置分离,保持分离,分类,从混合物或组合移除,或隔离。在气体混合物的上下文中,分离可以通过很多技术进行,包括静电沉积器,袋式除尘器,洗涤器,和热交换器表面。

[0049] “吸着剂”是吸着另一种物质的材料;即,该材料具有通过吸着作用将其吸收的能力或趋势。

[0050] “吸着”及其同类词意味着通过吸着作用吸收液体或气体。

[0051] “吸着作用”及其同类词是指吸附和吸收,而解吸作用是吸着作用的对立面。

[0052] 前述的是本申请的简化概要以提供对本申请一些方面的理解。该概要既不是对本申请及其各种方面、实施方式、和构造的广泛总览也不是对其的详尽总览。其既不能确定本申请的关键或实质性要素也不能描绘本申请的范围,而只是以简要形式展示本申请所选择的概念,作为以下展示的更详尽的描述的入门介绍。正如所知,可以单独或组合使用本申请的其它方面、实施方式、和构造,一种或多种特征在以上陈述或在下文详细描述。

附图说明

[0053] 引入附图作为说明书的一部分以说明本申请的几个实施例。这些附图与说明书一起解释本申请的原理。附图简要地说明以下的优选和可替换实施例,即如何可以制备和使用本申请,不应该理解它们将本申请限于仅说明和描述的实施例。从本申请各种方面、实施方式、和构造的以下更详尽的描述,将会容易想到其它特征和优点,如以下参考的附图所说明的。

[0054] 图 1 是根据实施方式的方块图;

[0055] 图 2 是根据实施方式的方块图;

[0056] 图 3 是根据实施方式的方块图;

[0057] 图 4 是根据实施方式的方块图;

[0058] 图 5 是根据实施方式的方块图;

[0059] 图 6 是根据实施方式的方块图;和

[0060] 图 7 是总汞释放量($\mu\text{g/wscm}$)(纵轴)相对于时间(横轴)的关系图。

[0061] 发明详述

[0062] 本申请涉及使用含碘的添加剂(通常以相对低的浓度存在)以控制汞从气相汞排放设备的释放,所述设备例如熔炉,高压釜,烘烤器,铸钢厂,钢厂,水泥窑,发电厂,废物焚

化炉, 锅炉, 和其它产生汞污染气体流的工业设备。尽管汞通常通过燃烧放出, 但是其也可以通过其它氧化和 / 或还原反应形成, 例如焙烧, 高压蒸煮, 和其它将含汞的物质暴露于提高的温度的热工艺。

[0063] 在碘的存在下, 存在多种可行的捕捉汞的机理。

[0064] 尽管不希望受任何理论的限制, 汞氧化的途径似乎是通过单质汞和形式为 I_2 的碘分子的一种或多种反应所引发的。氧化反应可以是均相的、非均相的、或其组合。对于非均相反应, 该反应或收集表面可以, 例如, 是空气预热器表面, 管内表面, 静电沉积器板, 碱性喷雾滴, 干燥碱性吸着剂颗粒, 袋式除尘器过滤器, 夹带的颗粒, 飞灰, 碳颗粒, 或其它可用的表面。认为碘通常可以氧化含汞的气体流中的至少大部分、甚至更通常为至少约 75%、甚至更通常为至少约 90% 的单质汞。

[0065] 在大多数烟道气条件下, 在较高的温度对于碘的汞反应动力学似乎比对于氯或溴在相同温度的汞反应动力学快。使用氯时, 发现火焰中几乎所有的氯都为 HCl, 而仅有极少的 Cl。使用溴时, 在高温下, 一方面 HBr 的量和另一方面 Br_2 的量大致相等。认为这也是为什么通过溴氧化 Hg 比通过氯氧化 Hg 有效。在亚烟煤烟道气中平衡的碘物质形成 (speciation) 的化学建模表明, 在高温下, 在气体中存在的 I (I_2 的形式) 是存在的 HI 的 1000 倍。在很多应用中, 在含汞的气体流的气相中, 单质碘与氢-碘物质 (例如 HI) 的分子比通常为至少约 10:1, 甚至更通常为至少约 25:1, 甚至更通常为至少约 100:1, 甚至更通常为至少约 250:1。

[0066] 尽管不希望受任何理论的限制, 反应的最终产物可以是汞碘化物 (HgI_2 或 Hg_2I_2), 其冷凝温度 (和沸点) 高于汞溴化物 ($HgBr_2$ 或 Hg_2Br_2) 和汞氯化物 ($HgCl_2$ 或 Hg_2Cl_2) 两者。汞碘化物的冷凝温度 (或沸点) (取决于形式) 为约 353 至约 357° C, 相比之下, 汞溴化物的为约 322° C, 汞氯化物的为约 304° C。碘 (I_2) 的冷凝温度 (或沸点) 为约 184° C, 而溴 (Br_2) 的冷凝温度 (或沸点) 为约 58° C。

[0067] 尽管不希望受任何理论的限制, 另一个可能的反应途径是, 其它汞化合物通过与作为中间体的碘的多步反应形成。一种可能的多步反应是, 碘与硫氧化物反应形成还原形式的硫, 该还原形式的硫然后与汞反应并形成可捕捉颗粒汞-硫化物。

[0068] 正如所知, 这些理论可能并未证实是正确的。当进行进一步的实验工作时, 可以精炼理论和 / 或开发其它理论。因此, 这些理论不应解读为限制本申请的范围或宽度。

[0069] 图 1 描述根据实施方式的工业设备的污染气体流处理工艺。参见图 1, 提供了含汞的进料物质 100。在一种应用中, 进料物质 100 是可燃的并且可以是任何合成或天然的含汞的可燃和含碳的物质, 包括煤和生物质。进料物质 100 可以是高碱性、高铁、和 / 或高硫煤。在其它应用中, 本申请可应用于不燃的含汞的进料物质, 其不受限制地包括含金属的矿石, 浓缩物, 和尾料。

[0070] 进料物质 100 可以本身不受限制地包括, 各种含量的卤素和汞。通常, 进料物质 100 通常包括至少约 0.001ppmw 的汞, 甚至更通常为约 0.003 至约 100ppmw 的汞, 甚至更通常为约 0.003 至约 10ppmw 的汞 (单质和非单质两者) (通过中子活化分析 (“NAA”) 测得)。通常, 可燃的进料物质 100 包括不多于约 5ppmw 的碘, 更通常为不多于约 4ppmw 的碘, 甚至更通常为不多于约 3ppmw 的碘, 甚至更通常为不多于约 2ppmw 的碘, 甚至更通常为不多于约 1ppmw 的碘 (通过中子活化分析 (“NAA”) 测得)。当燃烧时, 可燃的进料物质 100 通

常产生的未燃烧的碳（“UBC”）含量为约 0.1 至约 30 重量%，甚至更通常为约 0.5 至约 20 重量%。

[0071] 进料物质 100 在热装置 104 中燃烧产生含汞的气体流 108。热装置 104 可以是任何燃烧的装置，不受限制地包括，干式或湿式底部熔炉（例如，鼓风机，搅炼炉，反射炉，Bessemer 转炉，平炉，氧气顶吹转炉，气旋炉，加煤机锅炉（stoker boiler），冲天炉和其它类型的炉），锅炉，焚化炉（例如，活动炉排，固定炉篦，旋转干燥炉（rotary-kiln），或流化床或固定床，焚化炉），煅烧炉（包括多层炉），悬浮或流化床烘烤器，间歇或连续干燥炉（例如，陶瓷干燥炉（ceramic kiln），间歇或连续木材 - 干燥炉，阿纳伽玛窑（anagama kiln），瓶子窑，旋转干燥炉，悬链拱形干燥炉（catenary arch kiln），Feller 干燥炉，naborigama 炉，或高帽窑），烘箱，或其它热量发生装置和反应器。

[0072] 含汞的气体流 108 不仅包括单质和 / 或非单质汞，还包括多种其它物质。通常的含汞的气体流 108 包括至少约 0.001ppmw 的汞（单质和非单质的），甚至更通常为至少约 0.003ppmw 的汞，甚至更通常为约 0.005 至约 0.02ppmw 的汞。含汞的气体流 108 中的其它物质可以不受限制地包括，颗粒（例如飞灰），硫化物，氮氧化物，碳氧化物，未燃烧的碳，和其它类型的颗粒。

[0073] 含汞的气体流 108 的温度根据使用的热装置 104 的类型变化。通常，含汞的气体流温度为至少约 125° C，甚至更通常为至少约 325° C，甚至更通常为约 325 至约 500° C。

[0074] 含汞的气体流 108 任选地穿过预热器 112，以将含汞的气体流 108 的热能中的一些转移至热装置 104 的进气。热量转移在含汞的气体流 108 中产生约 50 至约 300° C 的通常温度下降，从而使含汞的气体流 116 温度通常为约 100 至约 400° C。

[0075] 含汞的气体流 116 接着经历颗粒移除装置 120 从含汞的气体流移除大部分颗粒并形成处理的气体流 124。颗粒移除装置 120 可以是任何适宜的装置，包括静电沉积器，颗粒过滤器例如袋式除尘器，湿式颗粒洗涤器，和其它类型的颗粒移除装置。

[0076] 处理的气体流 124 经气体排放装置 128 排放进环境。

[0077] 为控制含汞的气体流 108 中的汞释放，使用含碘的添加剂 132。添加剂 132 中的碘的形式可以是固体、液体、蒸气、或其组合。其可以是以下形式：单质碘（I₂），卤化物（例如，二元卤化物，含氧卤化物（oxo halide），羟基卤化物（hydroxo halide），和其它复合卤化物），卤间阳离子或阴离子，碘酸，高碘酸，高碘酸盐，同素聚阴离子，及其混合物。在一种制剂中，添加剂 132 中的碘主要由碱金属或碱土金属碘化物构成。在一种制剂中，含碘的添加剂 132 基本上不含其它卤素，甚至更典型地包含不多于约 25%、甚至更典型地包含不多于约 10%、甚至更典型地包含不多于约 5% 的卤素作为除碘以外的卤素。在一种制剂中，含碘的添加剂 132 包含至少约 100ppmw、更通常为至少约 1,000ppmw、甚至更通常为至少约 1wt.% 的碘。在一种制剂中，含碘的添加剂包含不多于约 40wt.% 的固定的碳或总碳，更通常为不多于约 25wt.% 的固定的碳或总碳，甚至更通常为不多于约 15wt.% 的固定的碳或总碳，甚至更通常为不多于约 5wt.% 的固定的碳或总碳。在一种制剂中，含碘的添加剂 132 是高（天然）碘煤。在一种制剂中，含碘的添加剂 132 是含碘的废料或副产物物质，例如医疗废物。

[0078] 含碘的添加剂 132 可以与含汞的气体流在一个或多个接触点 136、140、和 148（其中点 136 可以远离热装置的位置，包括施用添加剂于在例如矿井（mine）的位置或通往热装置位置的运输线中的位置的进料）接触。在点 136，含碘的添加剂 132 直接添加到热装置

104 上游的进料物质 100。在点 140 和 148, 将含碘的添加剂 132 引入到含汞的气体流 108 或 116 中, 例如通过作为液体、蒸气、或固体粉末注射。从图 1 可以看出, 添加剂引入可以在 (任选的) 空气预热器 112 的上游或下游进行。含碘的添加剂可以按蒸气的形式、按气溶胶的形式、或按固体或负载在固体上的形式溶解于液体中, 该液体通常为含水的。在一种制剂中, 含碘的添加剂 132 作为热装置 104 下游的液滴或气溶胶引入。在该制剂中, 碘在蒸发而留下含碘的添加剂 132 的固体或液体颗粒的溶剂中溶解。

[0079] 出乎意料地, 含碘的添加剂 132 能够允许在没有碳吸着剂、天然存在的未燃烧的碳、或存在的飞灰的情况下捕捉汞。与溴相反, 通过碘移除汞不主要取决于用于气相汞捕捉的活性炭吸着剂的共注射。在一种工艺构造中, 颗粒移除装置上游的含汞的气体流基本上不含活性炭。当进料物质 100 燃烧后产生的 UBC 不多于约 30% 和甚至更通常为不多于约 5% 时, 含碘的添加剂 132 可以有效地使得或促进移除至少约 50%、甚至更通常为至少大部分、甚至更通常为至少约 75%、和甚至更通常为至少约 90% 含汞的气体流中的单质和非单质汞。当产生较高的 UBC 水平时, 含碘的添加剂 132 可以移除至少约 50%、更通常为至少大部分、甚至更通常为至少约 75%、甚至更通常为至少约 90% 本身未通过未燃烧的碳颗粒移除的含汞的气体流中的单质和非单质汞。

[0080] 在一种装置构造中, 添加足够的含碘的添加剂 132 以产生下述气相碘浓度, 该浓度通常为含汞的气体流 (例如烟道气) 的约 8ppmw 或更少, 甚至更通常为约 5ppmw 或更少, 甚至更通常为约 3.5ppmw 或更少, 甚至更通常为约 1.5ppmw 或更少, 甚至更通常为约 0.4ppmw 或更少。换句话说, 相对于含汞的可燃 (例如, 煤) 进料 (作为进料的) (不管是直接施用于可燃进料和 / 或是注射进含汞的气体 (例如烟道气体) 的重量, 碘浓度通常为约 40ppmw 或更少, 更通常为约 35ppmw 或更少, 甚至更通常为约 30ppmw 或更少, 甚至更通常为约 15ppmw 或更少, 甚至更通常为不多于约 10ppmw, 甚至更通常为不多于约 6ppmw, 甚至更通常为约 4ppmw 或更少, 甚至更通常为不多于约 3ppmw。换句话说, 在含汞的气体 (例如烟道气体) 中, 气相碘与总气相汞 (非单质和单质两者) 的摩尔比通常为不多于约 1,200, 甚至更通常为不多于约 600, 甚至更通常为不多于约 250, 甚至更通常为不多于约 150, 甚至更通常为不多于约 80。作为说明, 在空气预热器出口或颗粒移除装置入口处气相碘的有效浓度为含汞的气体流的约 0.1 至约 10ppmw, 甚至更通常为含汞的气体流的约 0.15 至约 5ppmw, 甚至更通常为含汞的气体流的约 0.20 至约 2ppmw, 甚至更通常为含汞的气体流的约 0.25 至约 1.50ppmw。

[0081] 与气相碘 (来自所有来源) 相比, 含汞的气体流通常包括较少的气相溴 (来自所有来源)。通常, 含汞的气体流包括不多于约 1.0ppmw 的总溴、甚至更通常包括不多于约 0.5ppmw 的总溴、甚至更通常包括不多于约 0.1ppmw 的总溴。进料物质通常包括不多于约 10ppmw 甚至更通常为不多于约 5ppmw 的天然存在的溴。

[0082] 由碘促进的用于单质汞捕捉的含汞的气体 (例如烟道气体) 温度通常为约 150 至约 600° C, 甚至更通常为约 180 至约 450° C。颗粒 (例如, 飞灰) 移除装置 120 上游的滞留时间通常为至少约 8 秒, 甚至更通常为至少约 4 秒, 甚至更通常为至少约 2 秒。

[0083] 在图 2 中所示的另一种装置构造中, 实现汞移除所需的碘浓度通过在移除颗粒之前使碘与选择性催化还原 (“SCR”) 区域联结而进一步降低。正如所知, SCR 借助于催化剂将氮氧化物或 NO_x 转化为二原子氮 (N₂) 和水。气体还原剂通常为无水氨、含水氨、或脲 (但

是可以使用其它气相还原剂),其可以注射进烟道气流或废气流中或其它类型的气体流中或者吸收到催化剂上然后使氮脱气进入气体流。适宜的催化剂不受限制地包括,用作载体的陶瓷材料,例如氧化钛,和活性催化组分,例如碱金属的氧化物(例如钒(V_2O_5),钨(WO_3),和钨酸盐),沸石,和各种贵金属。但是,可以使用其它催化剂。根据设计、催化剂和分层(layering),SCR 催化剂表面对于除主要氮氧化物还原反应以外的反应有活性。

[0084] 出乎意料地,在催化剂表面存在的超痕量蒸气碘可以有效用于汞控制。尽管不希望受任何理论的限制,当使用 SCR 时,氧化选择量的汞所需的碘的量较低。认为 SCR 催化剂的表面促进形成二原子单质卤素和 / 或汞氧化。

[0085] 参考图 2,废料流 108 任选地流经节约装置 200,其将燃烧流 108 的一些热量传输至用于再循环至其它操作的水。含碘的添加剂 132 与进料物质 100 在热装置 104 的上游接触和 / 或与含汞的气体流 108 在热装置 104 内部或下游接触。

[0086] 含汞的气体流 108 行进至 SCR 装置 204,其中氮氧化物转化为分子氮和水。

[0087] 含汞的气体流 108 行进至任选的空气预热器 112 然后通过颗粒移除装置 120 进行颗粒移除以形成基本上不含颗粒和汞的处理的气体流 124。正如所知,节约装置通过将热量从烟道气转移至温热的引入的给水(feedwater)而使用废热量,而预热器是在将燃烧空气输入进炉子之前将热能从烟道气传输至燃烧空气的热交换器。

[0088] 处理的气体流 124 然后从气体排放装置 128 排放。

[0089] 尽管 SCR 催化剂通常位于节约装置和空气预热器出口之间,但是其可以位于含汞的气体流中的其它位置。通常,SCR 催化在约 250 至约 500° C 的温度、更通常在约 300 至约 450° C 的温度、甚至更通常在约 325 至约 400° C 的温度进行。

[0090] 通常,添加足够的含碘的添加剂 132 以产生下述气相碘浓度,该浓度通常为含汞的气体流(例如烟道气)的约 3.5ppmw 或更少,甚至更通常为约 2ppmw 或更少,甚至更通常为约 1.5ppmw 或更少,甚至更通常为约 0.4ppmw 或更少。换句话说,在含汞的气体(例如烟道气体)中,气相碘与总气相汞(非单质和单质两者)的摩尔比通常为不多于约 1,000,甚至更通常为不多于约 600,甚至更通常为不多于约 500,甚至更通常为不多于约 250,甚至更通常为不多于约 150,和甚至更通常为不多于约 80。

[0091] 在一种应用中,含卤化物或卤间化合物的添加剂 132 添加到进料物质 100 中或以其它方式引入到热装置 104 中,而二原子单质碘(I_2)添加到热装置 104 下游的烟道气。在该构造中,注射或以其它方式引入的二原子碘的烟道气浓度通常为含汞的气体流的约 0.1 至约 8ppmw,甚至更通常为含汞的气体流的约 0.25 至约 5ppmw,甚至更通常为含汞的气体流的约 0.5 至约 2ppmw。

[0092] 尽管另外的反应性表面颗粒对于碘通常不是形成含汞颗粒所必需的,在其它实施方式中,在有利烟道气流的区域添加含碳和不含碳的固体和 / 或气溶胶颗粒(称为“反应性表面试剂(reactive surface agents)”)可以增强通过含碘的添加剂 132 移除汞,特别是当进料物质 100 在燃烧后产生低 UBC 水平或含汞的气体流 108 具有低水平的天然存在的颗粒,例如飞灰、未燃烧的碳、煤烟、和其它类型的颗粒。在燃烧后颗粒中低 UBC 水平通常包括不多于约 30% 的 UBC、甚至是通常不多于约 5% 的 UBC、甚至是通常不多于约 0.5% 的 UBC。

[0093] 尽管不希望受任何理论的限制,但是认为反应性表面试剂提供表面区域,其中碘、汞、和 / 或碘化汞可以与该表面区域发生化学反应和 / 或以其它方式附接于该表面区域。反

反应性表面活性剂可以是提供碘、汞、和 / 或碘化汞的成核或反应位点的任何含碳或不含碳颗粒。适宜的固体或液体反应性表面活性剂 300 不受限制地包括, 沸石, 二氧化硅, 二氧化硅氧化铝 (silica alumina) 氧化铝, γ -氧化铝, 活性氧化铝, 酸化氧化铝, 无定形或结晶硅铝酸盐, 无定形二氧化硅氧化铝, 离子交换树脂, 粘土 (例如膨润土), 过渡金属硫酸盐, 多孔陶瓷, 煤灰, 未燃烧的碳, 天然碱, 碱金属碳酸氢盐, 碱金属硫酸氢盐, 碱金属亚硫酸氢盐, 碱金属硫化物, 单质硫, 石灰石, 熟石灰, 循环流化床飞灰, 流化催化裂化器 (FCC) 细粒, 热解法硅酸盐 (fumed silicate), 金属氧化物颗粒或粉末, 例如氧化铁和包含不稳定阴离子的那些, 再碾磨或细的级分飞灰, 流化床燃烧器飞灰, 及其混合物。反应性表面活性剂 300 可以作为固体颗粒 (粉末) 和 / 或作为包含可蒸发液体载体的溶解或浆化的液体组合物引入。

[0094] 颗粒的平均尺寸、中值尺寸、和 P_{90} 尺寸通常不大于约 100 微米, 甚至更典型地不大于约 50 微米, 甚至更典型地不大于约 25 微米, 甚至更典型地不大于约 10 微米, 甚至更典型地不大于约 5 微米。不同于碘添加剂, 微米级非碳颗粒并未与基于溴或基于氯的煤添加剂一样有效。

[0095] 在其它实施方式中, 添加剂 132 与其它污染控制技术组合, 所述技术在有利的位置和温度提供悬浮的固体和 / 或气溶胶颗粒或其它反应表面。示例性实施方式不受限制地包括:

[0096] 1. 在允许充分蒸发的上游的点喷洒浆化的固体或溶解固体的溶液。在通用锅炉中, 该区域通常在任何空气预热器 112 之前或上游, 以允许充足的滞留时间。

[0097] 2. 提供下游淤浆喷雾, 例如通过常规烟道气脱硫 (“FGD”) 喷雾干燥器吸收器 (“SDA”) 提供。淤浆喷雾通常在任何空气预热器 112 的下游。

[0098] 3. 提供碱性液体喷雾, 例如湿式 FGD, 以捕捉越过 ESP 的残留汞而非使汞作为单质汞的再排放 - 如使用溴或氯时可发生的。

[0099] 4. 提供碘 - 汞化合物的密切颗粒接触, 例如使烟道气通过织物过滤器过滤。

[0100] 5. 在通往空气预热器 112 的入口提供另外的亚微米气溶胶, 从而利用横越空气预热器的温度差而促进表面反应。

[0101] 将参考图 3-6 讨论这些可替换实施方式的实例。

[0102] 参考图 3 和 4 的实施方式, 反应性表面活性剂 300 在热装置 104 和任选的预热器 112 之间的点 140 和 / 或在任选的预热器 112 和颗粒移除装置 120 之间 (图 3) 或在任选的预热器 112 和洗涤器 400 之间 (图 4) 的点 148 引入。当反应性表面活性剂 300 在预热器 112 的上游引入时, 反应性表面活性剂 300 通常是非碳试剂, 由于高的含汞的气体流温度。

[0103] 含汞的气体流 116 然后通过颗粒移除装置 120 (图 3) 和 / 或通过干燥洗涤器 400 和颗粒移除装置 120 (图 4) 处理以形成处理的气体流。干燥洗涤器 400 注射干燥试剂或淤浆到含汞的气体流 116 中以 “洗掉” 酸气体 (例如 SO_2 和 HCl)。不同于湿式洗涤器, 干式或半干式洗涤系统不使由湿气处理的烟道气流浸透。在一些情况下, 未添加湿气。在其它情况下, 仅添加可以在烟道气中蒸发而不会冷凝的含量的湿气。

[0104] 尽管洗涤器 400 在预热器 112 之后显示, 认为洗涤器 400 可以位于几个不同位置, 不受限制地包括在热装置 104 中或在气体流管中 (在颗粒控制装置 120 上游的点, 例如在点 140 和 / 或 148) (如图 4 所示)。

[0105] 颗粒控制装置 120 移除基本上全部和通常为至少约 90% 的包含在含汞的气体流

116 中的颗粒。因此,含汞的气体流 116 中至少大部分碘和汞通过颗粒控制装置 120 移除。

[0106] 在图 6 所示的另一实施方式中,反应性表面试剂 300 在一个或多个点 140、148、和 / 或 600 引入到含汞的气体流中。含汞的气体流处理工艺包括位于预热器 112 的任一侧或共同侧(例如,下游)上的第一和第二颗粒移除装置 120A 和 B。由于与溴相比,碘的反应 / 冷凝温度较高,含碘的添加剂 132 可以引入到在热装置 104 中、热装置 104 和第一颗粒移除装置 120A 之间和 / 或在第一和第二颗粒移除装置 120A 和 B 之间的进料物质 100,以使得能够或促进移除含汞的气体流 108 中排出的单质和非单质汞的第一部分的移除。反应性表面试剂 300 可以任选地引入到第一和第二颗粒移除装置 120A 和 B 之间以使得能够或促进移除第二颗粒移除装置 120B 中的另外的单质和非单质汞。第一部分通常表示第一颗粒移除装置 120 上游的含汞的气体流 108 中的至少大部分汞。在一种构造中,由于预热器 112 上游的含汞的气体流温度高,反应性表面试剂 300 通常为非碳试剂。

[0107] 图 5 显示根据另一实施方式的含汞的气体流处理系统。

[0108] 在通过气体排放装置 126 排放之前,处理的气体流 504 进一步通过洗涤器 500 处理以移除未通过颗粒移除装置 120 移除的非单质的汞化合物,和硫氧化物。洗涤器 500 通常为湿式洗涤器或烟道气脱硫洗涤器。湿法洗涤经由目标化合物或颗粒物与洗涤溶液接触起作用。洗涤溶液包含特定靶向某些化合物例如酸气体的试剂。典型的洗涤溶液是作为吸着剂的石灰石或熟石灰的碱性淤浆。硫氧化物与吸着剂反应通常形成亚硫酸钙和硫酸钙。

[0109] 与常规处理系统相比,洗涤器 500 具有较低的溶解的汞和 / 或卤素浓度,由此较少引起腐蚀和水质问题。尽管呈其单质形式 Hg^0 的汞蒸气基本上在洗涤器中不溶解,但是很多形式的非单质汞和卤素在洗涤器中溶解。但是,二原子的碘在水中具有非常低的溶解度(0.006g/100ml),这显著不同于(溶解度低于) Cl_2 和 Br_2 。

[0110] 因为碘化汞的溶解度显著低于氯化汞或溴化汞,并且因为较大部分的汞通过在湿式洗涤器之前的颗粒移除装置(例如袋式除尘器和静电沉积器)移除,存在于洗涤器淤浆中的可溶性汞将减少。正如所知,氯化汞和溴化汞以及二原子氯和氯化物,由于它们的高溶解度,将通常在洗涤器淤泥中堆积至高含量,从而需要定期处理洗涤器液体。而且,副产物 FGD 石膏板的汞污染也是本申请通过降低存在于洗涤器淤浆中的汞而解决的问题。

[0111] 在一些应用中,洗涤器中溶解的总汞浓度相对较低,从而简化洗涤器溶液的处理和减少副产物物质的汞污染。通常,含汞的气体流中的全部汞的不多于约 20%、甚至更通常为不多于约 10%、甚至更通常为不多于约 5% 溶解于洗涤器溶液中。

[0112] 如下陈述,测试数据表明,与之前认为通过注射包括溴或氯的卤素才可实现的相比,碘出乎意料地和令人惊讶地有效。其它卤素例如溴通常需要的添加剂比率为进料物质 100 的 30 至 100ppmw,而碘的功效似乎为其至少 10 倍。申请人已经用进料物质中仅 3ppmw 的碘测量到 70 至 90% 的汞捕捉。

实施例

[0113] 实验

[0114] 提供以下实施例以说明本发明的某些实施方式,但是不应该认为其限制本发明,本发明的范围由所附权利要求陈述。除非另有指出,否则所有的份和百分比均基于重量。

[0115] 实验 1

[0116] 通过添加煤添加剂控制汞的试验在额定为 280MW 的总电功率、但是能够产生 300MW 的短期峰值的漩风式-燃烧锅炉上完成。锅炉构造为 6 个漩风式燃烧器,它们在前壁上以三个在三个之上的方式排列。各漩风式燃烧器在满载时燃烧约 54,000lb/h 的粉河盆地 (Powder River Basin) (PRB) 煤。NO_x 排放量通过位于后壁上的过度燃烧空气 (Overfire Air) (OFA) 口、和通过位于空气预热器上游的选择性催化还原 (SCR) 系统在该装置上控制。在该锅炉上不存在汞控制,但是在燃烧过程中释放的部分汞通过在静电沉积器中捕捉的未燃烧的碳颗粒保留。

[0117] 将基本上不含溴和氯的液相含碘的添加剂和固相含铁的添加剂添加到熔炉。尽管不希望受任何理论的限制,认为含碘的添加剂通过增加捕捉的结合颗粒的汞的含量控制 Hg 排放量。认为含铁的添加剂使包含在漩风式燃烧器 (cyclone) 中的熔融炉渣层变厚,由此在燃料富集区发生较多的燃烧。增加燃料富集燃烧可导致离开锅炉的烟道气中 NO_x 排放量较低。含碘的添加剂包含约 40 至约 50wt. % 的碘。含铁的添加剂包含约 60 至约 70wt. % 的总铁,在总铁中约 30 至约 70wt. % 是氧化亚铁 (FeO), 剩余部分基本上全部为四氧化三铁 (磁铁矿, Fe₃O₄)、氧化铁 (Fe₂O₃)、或其混合物。具有反应性铁的飞灰的富集可以用作非均相汞氧化反应的催化剂。

[0118] 根据入口 (access) 和 / 或煤场操作过程,添加剂在轧碎机室的上游或下游施用于煤。固相含铁的添加剂以粒状形式提供,其储存在紧邻含铁的添加剂运输设备的散装贮存堆中。含铁的添加剂经前端装料器从贮存堆转移至进料斗并经一系列螺杆进料器和斗式升降机添加到运煤带 (coal belt)。

[0119] 将液体含碘的添加剂在中型散装容器 (IBC) 运载装置中递送。液体物质通过化学泵计量泵送至在斗式升降机的顶端的分配注嘴,在那里将该液体物质在滴落在供煤带上之前与含铁的添加剂结合。控制固体含铁的添加剂和液体含碘的添加剂两者的进料比达到某一可调节的设定点,基于在运煤带上进料的煤的重量。在日常操作过程中,运输器的料斗每日填装几次。

[0120] 该试验的目的是为证实,在满载下的 3 小时期间,NO_x 减少 20% 和汞减少 40%。测试期间包括在有或没有添加剂煤处理的几天的操作。认为初始测试期间是“基线测试”,进行其以定量化烟囱中天然或未处理的 Hg 排放量和基线 NO_x 排放量。然后,开始使用两种添加剂的添加剂处理,燃烧改善通过用红外高温计测量较高的漩风式燃烧器温度而得以证实。在用两种添加剂的几天操作之后,预期的 NO_x 减少在为期一天的燃烧调整测试过程中记录,该测试设计为证实含铁的添加剂将允许操作比之前可能的更强力的漩风式燃烧器。锅炉性能在排放测试过程中小心监测,以确保排放减少未引起其它问题。Hg 减少使用来自对烟囱 (ESP 的下游) 的 Thermo Fisher Mercury CEM 的数据证实并使用改良的 EPA 方法 30-B,“Determination of Mercury from Coal-Fired Combustion Sources Using Carbon Sorbent Traps”,吸着剂陷阱方法 (Sorbent Trap Method) (STM) 进一步确认。最后,装置以装载分派模式运行几天以证实处理的燃料的长期可操作性。

[0121] 基于历史的煤分析,预期不含有含碘的添加剂的不受控 Hg 排放量为 5 至 10 μ g/wscm (在烟道气中 0.004 至 0.008ppmw 的总 Hg)。从平均煤汞分析计算的在空气预热器出口不受控排放量为 6 μ g/wscm (0.005ppmw)。但是,由于未燃烧的碳在飞灰中的高含量 (10-20%) 和低烟道气温度 (<300° F),在没有含碘的添加剂情况下存在显著的天然的汞移

除。在测试期间,在出口连续排放监测器(“CEM”)测得的基线 Hg 浓度为 1.0 至 1.5 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0008 至 0.0013ppmw)。

[0122] 在添加含碘的添加剂之前,总 Hg 排放量平均为约 1.1 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0009ppmw)。在该基线期间之后,含铁的添加剂和含碘的添加剂都以各种浓度添加到煤中。含铁的添加剂的添加量为煤进料的约 0.3 重量%至 0.45 重量%。与煤的质量进料比率相比,含碘的添加剂的添加比率为约 2 至 7ppmw。在烟囱测得的 Hg 排放量降至 0.1 至 0.4 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0001 至 0.0003ppmw)。因此,当优化添加剂比率时,与仅使用高-UBC 飞灰的基线移除相比,Hg 移除得更多,额外减少了约 60 至 90%,其中平均有 73%的额外的减少。基于来自煤汞的不受控汞浓度,总汞移除为多于 95%。表 1 总结了在各碘处理比率实现的结果。

[0123] STM 结果证实了 Hg-CEM 结果。获得三对基线汞(“Hg”)样品。Hg 浓度为约 1.1 至 1.6 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0009 至 0.0013ppmw),其平均值为 1.36 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0011ppmw)。三对吸着剂陷阱也在含碘的添加剂使用过程中被拉下。这些 Hg 值为约 0.3 至 0.4 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0002 至 0.0003ppmw),其平均值为 0.36 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.00026ppmw)。与基线汞移除相比,通过 STM 方法确定的平均 Hg 减少为 73%,这与通过 Hg-CEM 确定的额外的 Hg 减少完全相同。

[0124] 即使静电沉积器在没有添加碘时已经移除约 71%的 Hg,用含碘的添加剂处理使得移除额外 73%的 Hg。当添加碘时,基于煤的 Hg 含量总 Hg 移除为 96%,其中以 7ppmw 的碘相对进料煤的处理比率处理。出乎意料地,当仅用 2ppmw 碘处理和添加的碘/汞摩尔比仅为 30 时,总汞移除为 90%。

[0125] 表 1:实验 1,使用 SCR 的结果^{1,2}

[0126]

添加到煤中的碘(ppmw)	添加的碘/Hg 摩尔比	不受控的汞 ($\mu\text{g}/\text{wscm}$) ¹	受控的汞 ($\mu\text{g}/\text{wscm}$)	基线之上的汞移除 (%)	总汞移除(%)
0	0	4.0	1.1	0%	71%
7	106	4.0	0.15	86%	96%
5	75	4.0	0.2	82%	95%
3	45	4.0	0.3	73%	93%
2	30	4.0	0.4	64%	90%

[0127] ¹ 平均不受控汞浓度,基于 72ng/g 的煤汞浓度、满载满载煤燃烧率和在 APH 出口的烟气体积。

[0128] ² 对于在 APH 出口的气体温度为约 285 至 300° F 的所有测试,装置载荷为 280MW 或更多。

[0129] 实验 2

[0130] 在以上描述的漩风式锅炉上的进一步的汞控制测试在夏季完成,而 SCR 装置停工,烟道气在 SCR 装置周围改变方向使得烟道气不暴露于 SCR 催化表面。在所述测试过程中,仅施用含碘的添加剂,含铁的添加剂进料体系整个关闭。汞烟囱排放量通过之前讨论的

装置汞 CEM 监测。

[0131] 测试在为期两个月的期间在几个不同的含碘的添加剂浓度进行,且将含溴盐添加到运煤带上。也测试未施用煤添加剂的参考条件。在整个期间测试的煤与之前测试中的相同,即 8,800BTU PRB 煤。在空气预热器出口测得的烟道气温度为 320 至 350° F,这显著高于在实验 1 中描述的之前测试过程中的该温度。对于该煤,多种煤汞分析的平均值为 71.95ng/g 总汞含量。在跨越从锅炉至烟囱的整个装置的所有条件,该平均煤值用作汞移除百分比的基础。注意的是,即使在测试过程中保持相同的矿物供应,运出的煤的汞含量也可以存在一些变化。

[0132] 各测试条件监测几天到一整周的期间以确保各漩风式燃烧器的煤供应为 100% 处理的和汞排放量是稳定的。表 2 总结了使用在满载条件的装置获得的数据。含碘的添加剂在列出的浓度施用。含溴的添加剂以两个浓度施用。

[0133] 表 2:实验 2,省略 SCR 的结果^{1,2}

[0134]

添加到煤中的 碘/溴(ppmw)	添加的碘/ 溴:Hg 摩尔比	不受控的汞 ($\mu\text{g}/\text{wscm}$) ¹	受控的汞 ($\mu\text{g}/\text{wscm}$)	基线之上的汞移除 (%)	总汞移除(%)
0	0	6.0	2.9	0%	51%
20	302	6.0	0.5	83%	92%
12	181	6.0	0.9	69%	85%
8	121	6.0	1.1	62%	82%
6	91	6.0	0.9	69%	85%
15 (Br)	359 (Br)	6.0	1.0	66%	83%
6 (Br)	144 (Br)	6.0	1.4	52%	77%

[0135] ¹ 平均不受控汞浓度,基于 72ng/g 的煤汞浓度、满载满载煤燃烧率和在 APH 出口的烟气体积。

[0136] ² 对于在 APH 出口的气体温度为 320 至 350° F 的所有测试,装置载荷为 280MW 或更多。

[0137] 在测试过程中,装置飞灰 UBC 百分比为 6% 至 25%,在测试后通过从静电沉积器料斗取出的飞灰测得。在各测试过程中精确的 UBC 不可以基于测试后料斗 UBC 含量确定,因为料斗飞灰直至在其从 ESP 收集板移除之后才能完全排出。在通往颗粒控制 (ESP) 的入口的烟道气温度为约 320 至 350° F。这高于使用 SCR 的之前测试,主要由于夏季相对于冬季的环境条件和保持峰值载荷达延长时间的需要。

[0138] 通过从煤分析至测量的出口汞 CEM 的所计算的总汞移除为 85 至 92%。在没有处理时,汞移除为约 51%。

[0139] 该结果表明,在较高的工艺温度(例如,在 ESP 入口为约 320 至 350° F)并且没有 SCR 催化剂的益处(例如,在 ESP 入口为约 320 至 350° F)并且没有 SCR 催化剂的益处的情况下,通过含碘的添加剂处理是有效的。

[0140] 已知较高的 UBC 通过使氧化的汞物理吸着到 UBC 碳上帮助捕捉天然的汞。但是，在大于 320° F, 蒸气汞的物理吸着显著降低。因此, 添加含碘的添加剂本身而没有 SCR 催化效应表明会改善较高温度汞移除至 90% 或更高, 但是未确定移除的汞的形式 (颗粒结合的或蒸气物质)。

[0141] 与没有处理的 51% 相比, 含溴的添加剂处理也使汞移除从 77% 增加至至 83%。基于之前的经验和来自其它测试位点的工业理解, 该结果是预料不到的。预期的是, 将需要显著较高含量的溴添加量以实现高比率的汞移除。漩涡式锅炉飞灰中较高的 UBC 碳可能是不使用 SCR 情况下优越溴性能的原因, 但是无法得到实时原位 UBC 上的数据去证实该假设。

[0142] 因为汞排放量在烟囱测量, 上游汞的物质形成和形式未明确测得, 由此通过这些测试未评价作为碘和溴处理结果的汞物质形成的差异。

[0143] 实验 3

[0144] 一系列测试在位点 A, 燃烧粉河盆地 (“PRB”) 煤的 360MW 烧煤发电厂进行。当碘以两个浓度添加到煤 (实验 3) 和当溴添加剂施用于 PRB 煤 (实验 4) 时, 该测试比较汞移除。在测试开始之前, 装置燃烧 100%PRB 煤。装置装备有石灰喷雾干燥器 (“SDA”) 然后是织物过滤器 (“FF”) 袋式除尘器 (共同为 “SDA/FF”) 用于控制 SO₂ 和颗粒。在试验过程中, 半连续汞分析器位于 SDA 上游的空气预热器的出口而 FF 袋式除尘器在烟囱出口。

[0145] 煤进料的碘含量通过煤共混提供。测试 PRB Black Thunder 煤 (“Black Thunder” 或 “BT”) 和较高碘煤 (“Coal B”) 的两种共混比率以评价烟煤对于通过天然飞灰移除汞的影响。第一共混比率标称为 92.7%Black Thunder, 其余的为煤 B。第二共混比率包含 85.6% Black Thunder, 其余的为煤 B。通常操作装置一周时间, 除了五个煤研磨机之一 (即研磨机 C) 停工之外。

[0146] 气相汞浓度在装置的 A- 侧上的空气预热器出口和在烟囱监测。测试的概要, 包括共混比率和平均汞浓度, 展示于表 3 和图 7。在马上要开始可能危害测得的入口浓度的第一煤共混测试之前, 存在与入口汞分析器有关的一些操作问题。因此, 三组 EPA Draft M324 (吸着剂陷阱) 样品在预热器出口位置收集用于二次汞测量。在第二测试过程中, 同时在空气预热器和烟囱收集 M324 样品。

[0147] 表 3. 在位点 A 的煤共混测试过程中的气相汞

[0148]

测试煤	入口 Hg ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	入口 Hg ⁰ ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	出口 Hg ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	出口 Hg ⁰ ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	碘富集(煤 进料的 ppmw)	总碘(煤进 料的 ppmw)	Hg 移除 (%)
100% JR PRB	9.8	8.1	10.4	9.6	0.0	0.4	-6 ^b
7.3%煤 B 92.7% BT	NA (7.24) ^{M324}	7.7	3.6	3.3	0.4	0.8	NA ^a (50) ^{M324}
14.4%煤 B 85.6% BT	5.8 (5.28) ^{M324}	5.4	1.4 (0.97) ^{M324}	1.4	0.7	1.1	76 (81) ^{M324}

[0149] 显示的所有浓度校正至 3% 分子氧。

[0150] ^a 分析器操作问题 - 可疑数据

[0151] ^b 分析器校正漂移, 0%Hg 移除。

[0152] ^{M324} 用 EPA Draft M324 测得的汞浓度

[0153] 当燃烧 100% Jacobs Ranch 煤时, 不存在可测量的气相汞移除。在第一共混比率, 横越 SDA-FF 的汞移除增至 50%。在第二共混测试过程中的汞移除增至 76%(81%, 基于 M324 吸着剂陷阱样品)。

[0154] 在试验之后, 针对矿物和卤素组分测试煤 B 样品。通过中子活化分析 (NAA) 在煤中存在 4.9ppmw 碘时测试煤 B 样品。基线 PRB 样品的平均值通常为 0.4ppmw 碘。碘的所得富集如以上表 2 所示。

[0155] 实验 4

[0156] 在位点 A 的一个另外测试是添加溴化钠 (NaBr) 到煤中以增加溴在烟道气中的浓度从而试图增强汞捕捉。在该测试过程中未注射活性炭。

[0157] 在进入转移室和煤仓之前, 将 NaBr 施用于在轧碎机室的煤。在该化学品注射位置, 在“处理的”煤在锅炉中燃烧之前, 预期其将持续 4-5 小时。在注射活性炭之前在 48 小时期间内连续将化学添加剂施用于煤以确保整个体系用添加剂“调节”。

[0158] 在用 NaBr 注射的测试过程中, 装置燃烧来自 Jacobs Ranch 矿的煤。在正常操作条件, 煤在空气预热器的出口得到的总气相汞浓度为约 18 至约 22 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, 其中 70-90% 为单质形式。在化学添加剂测试过程中, 单质汞在空气预热器出口的分率降至约 20-30%。

[0159] 尽管在 SDA 的入口氧化的汞的分率显著增加, 但是未注意到横跨整个系统的汞移除的增加。在织物过滤器的出口氧化的汞的分率也较低 (通常为 80% 单质汞, 与当 NaBr 不存在于煤中时通常为 >90% 单质汞相比)。

[0160] 实验 3 和 4 说明两种卤素添加剂之间的差异。在借助共混煤添加的碘的情况下, 以至多 76% 的总汞横越 SDA-FF 移除汞, 即使在飞灰 / 来自喷雾干燥器的固体中存在小于 1% 的 UBC 含量。在溴添加剂的情况下, 在 SDA 入口存在增加的蒸气氧化的汞, 但是在出口主要

测得单质蒸气汞而没有增加的汞捕捉。与煤上的碘处理组合,SDA-FF 在其中可以发生非均相反应的温度范围内提供细喷雾固体和充分混合。

[0161] 实验 5

[0162] 煤共混测试在其它烧 PRB 煤的发电厂完成,以与 PRB 的共混比率为至多 20% 使用各种西部烟煤。结果如以下表 4 所示。在这些试验中没有一种西部烟煤共混煤表现出任何显著的汞移除,除了以上实验 3 和 4 中描述的煤 B 以外。

[0163] 表 4 :用于汞控制的西部烟煤共混物测试的结果

[0164]

测试/装置	PRB 中的共混煤	APC 设备	UBC 碳(%飞灰)	共混的煤碘 ppm	汞移除(%)
位点 B	ColoWyo, 20%	SDA/ESP	<1.0	<0.5 ⁽¹⁾	0
位点 B	TwentyMile, 16%	SDA/ESP	0.6	<0.5 ⁽¹⁾	0

[0165] ¹ 西部烟煤中天然的碘通常少于 0.5ppmw。

[0166] SDA- 喷雾干燥器吸收器, SO₂ 控制

[0167] ESP- 静电沉积器

[0168] 实验 6

[0169] 煤共混的另一个测试位点,位点 D,燃烧亚烟煤 PRB 煤,并且布置为:低 -NO_x 燃烧器和选择性催化还原 (“SCR”) 装置用于 NO_x 控制,喷雾干燥器吸收器 (“SDA”) 用于 SO₂ 控制,和织物过滤器 (“FF”) 用于颗粒控制。测试矩阵包括在混合了余量的 PRB 的 7% 和 14% 较高碘煤 (煤 B) 评价各煤。各共混测试预定为标准 16 小时,其中 8 小时为各测试之间的系统恢复时间。煤 A 的天然碘含量为小于约 0.5ppmw,而煤 B 的天然碘含量为约 4.9ppmw。

[0170] 对于第一共混物测试 (煤 B 为 7.2%),在测试开始时 SDA 入口和烟囱的汞浓度都存在显著的下降。但是,氧化的汞 (Hg⁺²) 未增加,这意味着,如果该减少仅由于煤共混,在到达 SDA 入口取样位置之前颗粒相中就发生汞移除。基于该假设,使用在测试开始时的汞浓度和在测试过程中其最低点计算,第一次测试的汞移除为约 50%。如果移除是严格基于 SDA 入口和出口汞浓度计算的,那么由于煤共混移除从 10% 增至 27%。

[0171] 在第二次测试过程中 (煤 B 为 13.2%),烟囱汞含量逐渐降低,但是入口没有。基于 SDA 入口和烟囱浓度,第二次测试的汞移除从约 15% 增至 51%。煤的碘含量不在测试的期间分析,但是煤 B 的碘含量已经进行了分析。与基线 PRB 煤相比,在 14% 共混比率碘富集为约 0.7ppmw,基于煤 B 的典型碘分析。碘 / 汞摩尔比为约 30。出乎意料地,甚至在该低添加剂比率,汞移除也多于 50%。

[0172] 实验 7

[0173] 当燃烧碘处理的煤时汞控制的试验在燃烧粉河盆地煤的 70MW 的壁燃烧 (wall-fired) 装置上完成。该测试的目的是将处理的煤产品的汞排放量的汞移除,与在相同工艺条件下不经处理的相同的煤进行比较。煤通过施用含水含碘溶液与煤喷雾接触而遥

控处理。运煤列车装有约一半未处理的煤和一半处理的煤。基于煤重量和施用的化学品，在原样装载的煤中的处理水平为 7.6ppmw 的碘。浓缩的化学品喷雾施用于基本上所有的煤并且充分分布。

[0174] 在发电厂，来自该运煤列车的未处理的煤燃烧六天，然后加入第一处理的煤。处理的煤然后在该装置中专门燃烧另外 7 天。

[0175] 在从煤进料到锅炉的装置取出的煤样品通过中子活化分析 (NAA) 分析卤素含量。在基线期间过程中的样品平均值为 26.0 $\mu\text{g/g}$ 原样接收的氯, 1.2 $\mu\text{g/g}$ 溴和 0.4 $\mu\text{g/g}$ 碘。在燃烧处理的煤时取出的样品平均值为 18.9 $\mu\text{g/g}$ 原样接收的氯, 1.1 $\mu\text{g/g}$ 溴和 3.0 $\mu\text{g/g}$ 碘。碘的结果表明, 在运输和处理过程中损失 (7.6 $\mu\text{g/g}$ 原样装载的和 3.0 $\mu\text{g/g}$ 原样接收的)。但是, 煤取样和分析频率低于最终确定其所必需的。

[0176] 工厂污染控制设备由在 360° F 至 400° F 的入口烟道气温度操作的冷侧静电沉积器组成。在 PRB 飞灰中未燃烧的碳的量 (烧失量) 为 0.7% 或基本上没有。而且, 通过出口汞监测器测得的汞物质形成初始几乎全部为单质汞。预期这些条件对于常规汞控制例如煤的活性炭注射 (ACI) 或溴处理是非常有问题的。对于 ACI, 温度对于基本上呈单质的汞的吸着而言过高, 除了以较高的注射比率含有卤化活性炭。这将是昂贵的并且将碳不利地添加到飞灰中。当通常以 30 至 100ppm 的常用比率施加于煤时, 预期煤的溴处理将增加汞的氧化, 但是在飞灰中缺乏未燃烧的碳将限制捕捉氧化的汞物质。可预期地看到, 当将溴添加到煤中时, 对于该条件没有出现汞捕捉。

[0177] 模块式支架汞连续排放监测器 (modular rack mercury continuous emission monitor) (HG-CEM) 安装在 ESP 出口 (ID 鼓风机入口) 以测量烟道气中的总汞和单质汞。该监测器以一分钟的平均间隔直接读取烟道气中的汞浓度, 其单位为微克汞 / 标准立方米的烟道气, 湿基准 ($\mu\text{g/wscm}$)。

[0178] 处理的煤首先从 3 个仓中的仅一个到达锅炉, 在满载时的汞浓度迅速从 5 降至 2.6 $\mu\text{g/wscm}$ (在烟道气中从 0.0041 降至 0.0021ppmw) 或为减少约 50%。在所有的煤进料转变为处理的之后, 减少的汞稍微更多并保持较低。总之, 当没有碘处理下初始燃烧煤时, 在烟囱出口测得的平均基线汞浓度在高于 70MW 的高载荷为约 5.5 $\mu\text{g/wscm}$ (0.0045ppmw), 和在约 45MW 的低载荷为 1.7 $\mu\text{g/wscm}$ (0.0014ppmw)。当燃烧处理的煤时, 高载荷 Hg 浓度平均值为约 2.6 $\mu\text{g/wscm}$ (0.0021ppmw), 低载荷的 Hg 浓度平均值为约 0.8 $\mu\text{g/wscm}$ (0.0006ppmw)。使用处理的煤使汞排放量减少约 53%。而且, 在与烟灰吹除有关的高温偏移过程中极端汞峰值 (extreme mercury spikes) 的发生显著消除。在装置从停机恢复之后, 恢复规则的煤进料 (未处理的), 在满载的汞排放量回到约 5.5 $\mu\text{g/wscm}$ (0.0045ppmw) 的基线。

[0179] 除了通过转化为颗粒形式减少总汞以外, 添加剂也似乎将大多数剩余气相汞转化为氧化形式。这产生了机会, 即通过注射低成本未处理的吸着剂获得额外的汞捕捉。如果汞未转化为氧化形式, 汞排放的另外的修整将需要较昂贵的溴化吸着剂。

[0180] 为进一步证实汞测量, 一组独立的排放测试使用吸着剂陷阱方法 (EPA 方法 30B) 完成。在整个试验中, 吸着剂陷阱排放与 Hg-CEM 良好地一致。

[0181] 对于困难的工艺条件 (PRB 煤, 气体温度为 350 至 400° F, 没有 UBC 和小型的静电沉积器), 该试验中总汞移除为多于 50%, 对于其预期通过注射活性炭或对进料煤溴处理有

零或最小的移除。

[0182] 实验 8

[0183] 通过添加煤添加剂控制汞的试验在额定为 600MW 总电功率、但是能够产生 620MW 的短期峰值的漩风式-燃烧锅炉上完成。锅炉构造为 14 个漩风式燃烧器,它们在前壁和后壁上以三个在四个之上的方式排列。各漩风式燃烧器在满载时燃烧约 50,000lb/h 的粉河盆地 (PRB) 煤。

[0184] NO_x 排放量在该装置上通过位于前壁和后壁上的过度燃烧空气 (Overfire Air) (OFA) 口、和通过位于空气预热器上游的选择性催化还原 (SCR) 系统控制。在该锅炉上不存在 Hg 控制,但是在燃烧过程中释放的部分汞通过在静电沉积器中捕捉的未燃烧的碳颗粒保留。

[0185] 将基本上不含溴和氯的液相含碘的添加剂,和固相含铁的添加剂添加到熔炉。添加剂在轧碎机室的上游施用于煤。固相含铁的添加剂以粒状形式提供,其储存在紧邻含铁的添加剂运输设备的散装贮存堆中。将液体含碘的流体添加剂在中型散装容器 (IBC) 运载装置中递送。液体物质通过化学泵计量泵送至在斗式升降机的顶端的分配注嘴,在那里将该液体物质在滴落在供煤带上之前与含铁的添加剂结合。控制固体含铁的添加剂和液体含碘的添加剂两者的进料比达到某一可调节的设定点,基于在运煤带上进料的煤的重量。

[0186] 测试期间包括使用或不使用添加剂煤处理的几天的操作。认为初始测试期间是“基线测试”,进行其以定量化烟囱中天然或未处理的 Hg 排放量和基线 NO_x 排放量。然后,开始使用两种添加剂的添加剂处理。

[0187] 汞减少使用来自对烟囱 (ESP 的下游) 的 Thermo Fisher Mercury CEM 的数据证实。基于历史煤分析,预期不受控的 Hg 排放量为 5 至 10 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ 。煤汞含量在试验过程中分析,平均值为 68.7ng/g。基于此和烟道气流速,在空气预热器出口的烟道气中预期的汞浓度为 5.8 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0005ppmw)。

[0188] 由于未燃烧的碳在飞灰中的高含量 (10-20%) 和低烟道气温度 (<300° F),在没有碘添加剂情况下存在显著的天生的汞移除。在基线期间,通过烟囱出口 Hg-CEM 测得的气相 Hg 浓度为 0.2 至 1.1 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.0002 至 0.0009ppmw),其中平均值为约 0.6 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ 。然后将碘以各种浓度添加到煤进料中,汞排放量降至 0.03 至 0.13 $\mu\text{g}/\text{wscm}$ (0.00002 至 0.0001ppmw)。总汞移除,煤堆至烟囱,在该条件为 >98%。从基线状况的另外的汞减少为 78 至 95%,其中进料比率等于 3ppm 重量的碘 (基于煤) 平均有 78% 的减少。

[0189] 在基线测试过程中进行使用改良的 EPA 方法 30-B 的吸着剂陷阱方法 (STMs) 以证实 Hg-CEM 测量。STMs 全部满足指定的界限 (% 相对精确度 <20%) 内的 Hg-CEM。在注射添加剂过程中,STMs 不在极低汞条件下进行,是由于禁止的长 STM 样品时间以便于收集足够的汞以高于分析检测极限。

[0190] 该实验证明了以下能力,即使用添加到煤进料中的仅 3ppmw 碘与铁添加剂的组合,而不需要昂贵的另外的汞控制设备,即可经济地实现关键的 90% 的汞移除。

[0191] 表 5 :实验 8 结果

[0192]

添加到煤中的碘(ppmw)	添加的碘/Hg 摩尔比	不受控的汞 ($\mu\text{g/wscm}$) ¹	受控的汞 ($\mu\text{g/wscm}$)	基线之上的汞移除(%)	总汞移除(%)
0	0	5.8	0.6	0%	90%
3	47	5.8	0.13	78%	98%

[0193] ¹ 平均不受控汞浓度,基于在满载煤比率和 APH 出口气流 69ng/g 的平均煤分析。

[0194] 可以使用本申请的多种变型和修改。可以提供本申请的一些特征而不用提供其它特征。

[0195] 例如在一种可替换的实施方式中,包含天然高浓度碘(例如,大于约 2ppmw,甚至更通常为大于约 3ppmw,甚至更通常为大于约 4ppmw)的煤与不具有碘或具有低浓度碘(例如,基于重量不多于约 2ppmw,甚至更通常为不多于约 1ppm)的原料煤共混以增加汞移除。当燃烧时,煤可以具有高或低 UBC 含量,而不会不利地影响汞移除。

[0196] 本申请,在各种方面、实施方式、和构造中,包括本申请充分描述的组分、方法、工艺、系统和 / 或设备,包括各个方面、实施方式、构造、自组合、及其子集。本领域技术人员在理解了本申请之后将知道如何制备和使用各种方面、实施方式、和构造。本申请,在各种方面、实施方式、和构造中,包括在不存在本申请未描写和 / 或描述的项目情况下或在其各种方面、实施方式、及构造中提供装置和工艺,包括在不存在可以用于前述装置或工艺的这种项目情况下,例如,为改善性能,实现容易操作和 / 或降低操作成本。

[0197] 本申请的前述讨论已经针对说明和描述的目的展示。前述内容不意图将本申请限制于本申请公开的形式。在实施例的前述详述中,针对使本申请流畅的目的,本申请的各种特征在一个或多个方面、实施方式、和构造中组合在一起。本申请方面、实施方式、和构造的特征可以包含在除以上讨论那些以外的可替换方面、实施方式、和构造。不应该认为本申请的该方法反映下述意图,即要求保护的本申请需要比在各权利要求中清楚陈述的特征更多的特征。相反,如所附权利要求所反映,本发明的方面在于少于单一之前公开的方面、实施方式、和构造的全部特征的特征。因此,所附权利要求由此引入到该详述中,其中各权利要求局限于其本身作为本申请单个优选的实施方式。

[0198] 而且,尽管本申请的描述已经包括一个或多个方面、实施方式、或构造以及某些变型和修改,但是在理解了本申请之后其它变型、组合、和修改是在本申请的范围内,例如,正如本领域技术人员所知和在公知常识的范围内。意在获得这样的权利,即本申请包括所允许程度的可替换的方面、实施方式、和构造,包括要求保护的那些交替的、可互换的和 / 或等价的结构、功能、范围或步骤,不管本申请是否公开了这些交替的、可互换的和 / 或等价的结构、功能、范围或步骤,并且没有意图公开贡献任何具有专利性的主题内容。

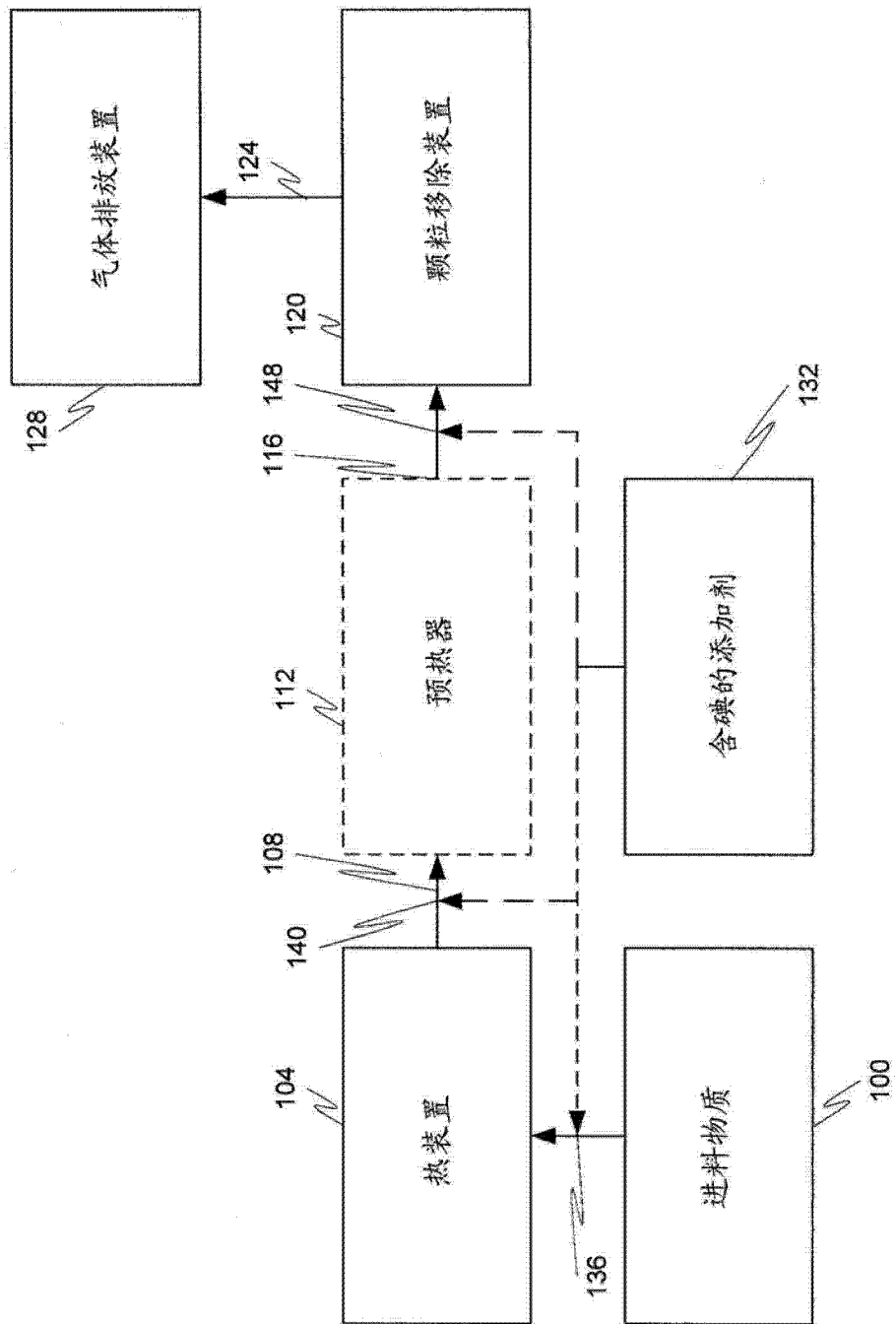


图 1

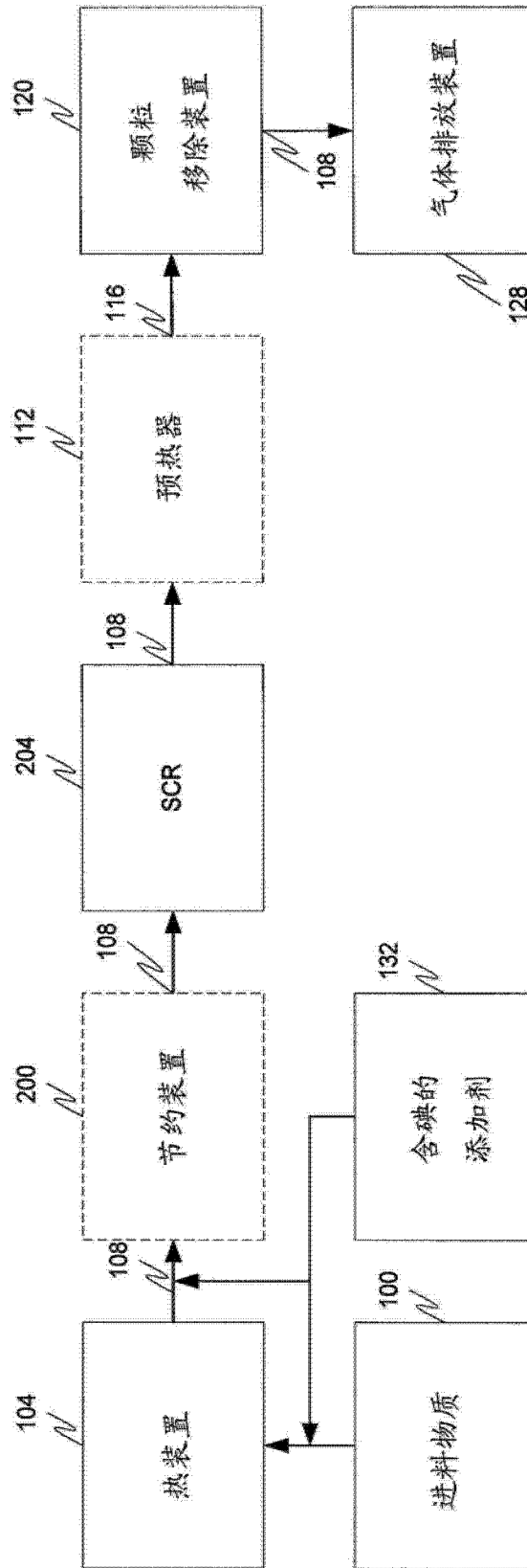


图 2

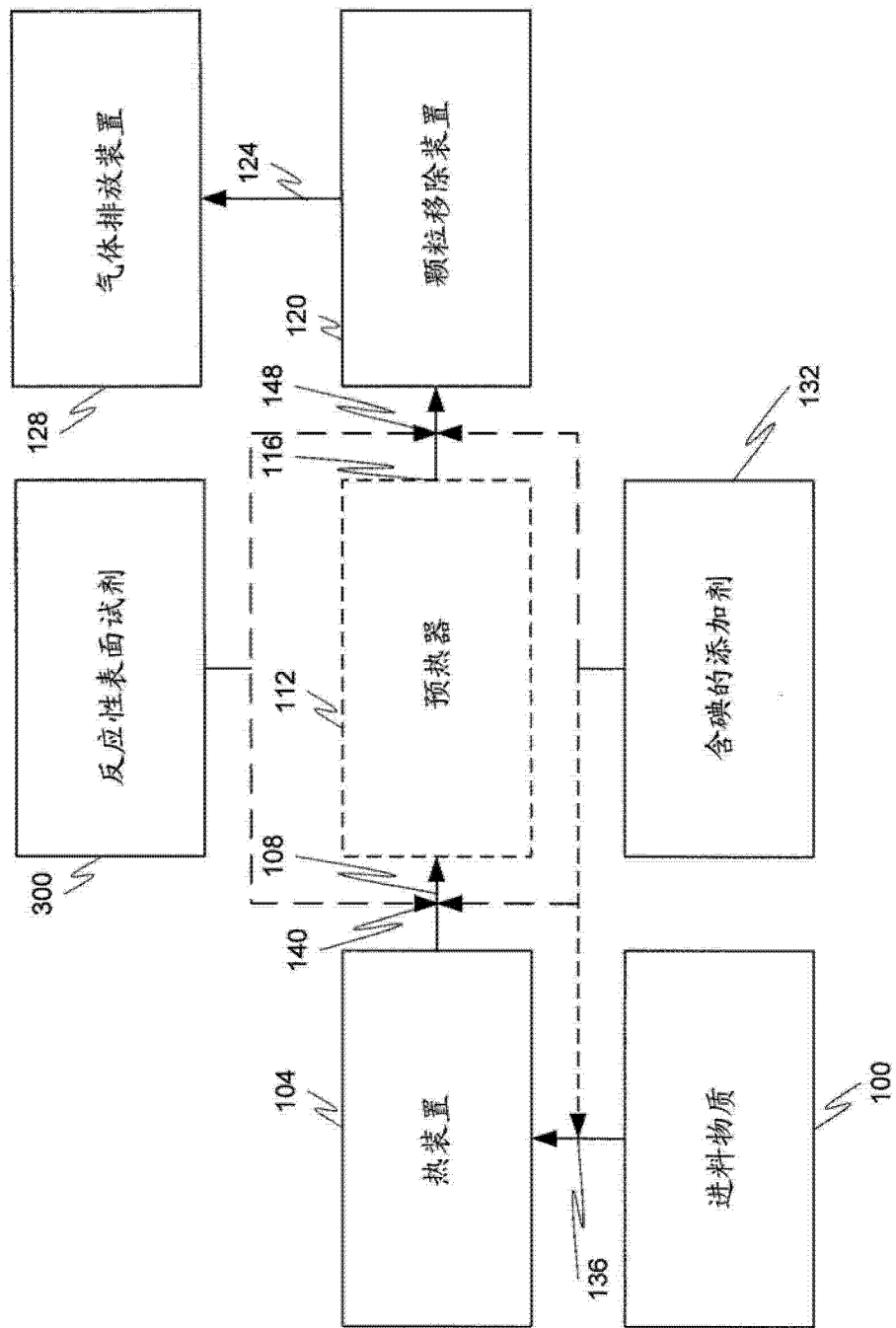


图 3

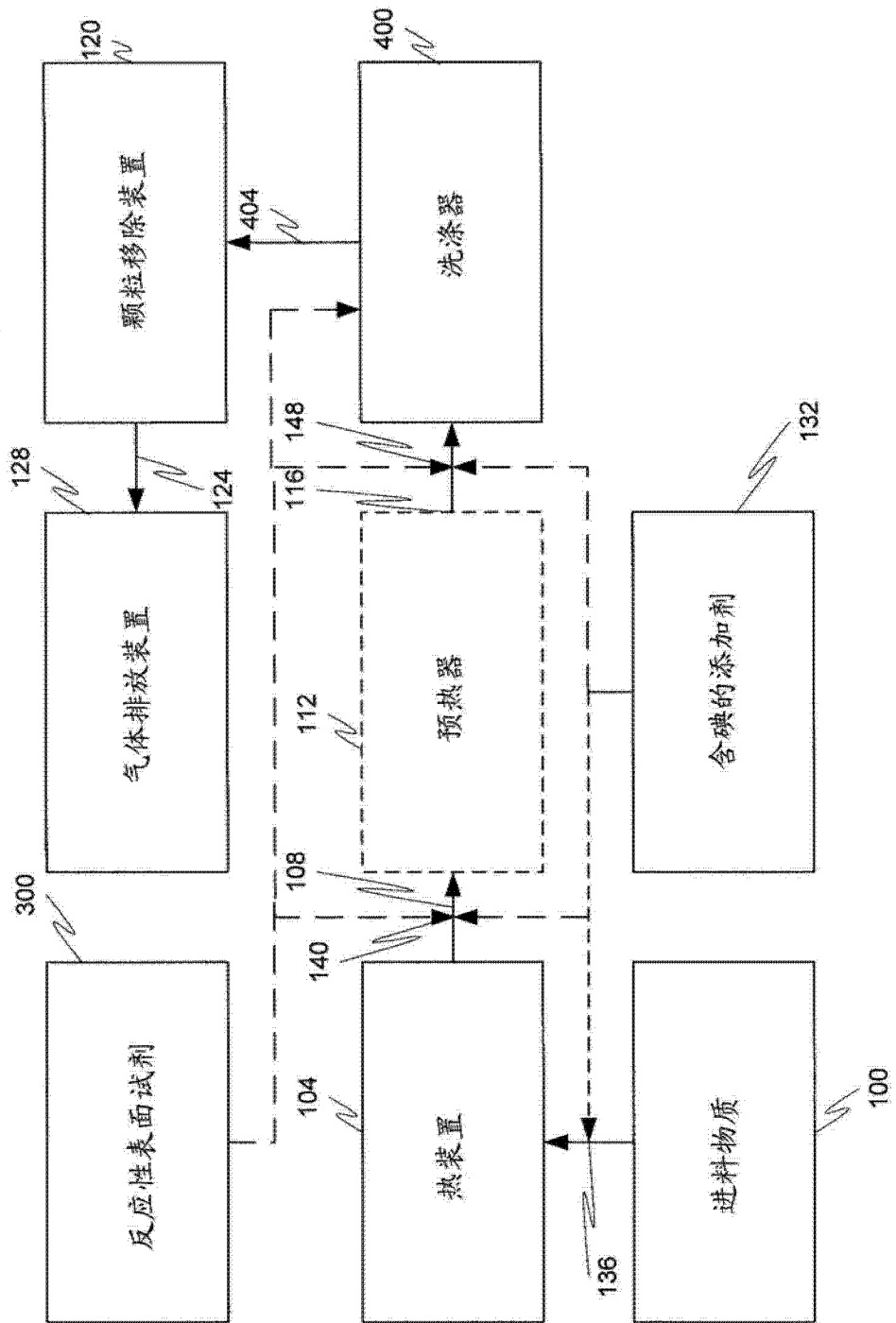


图 4

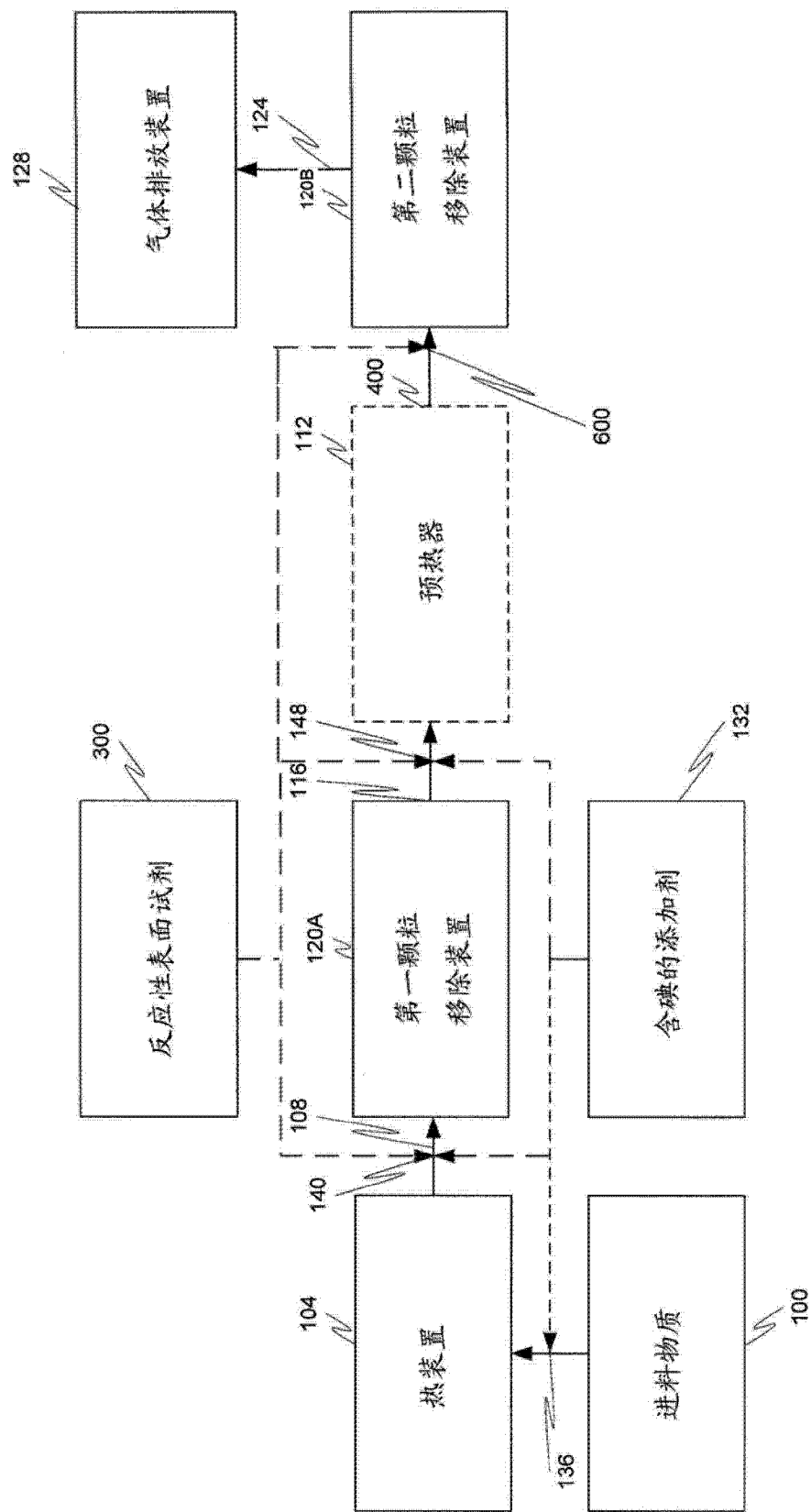
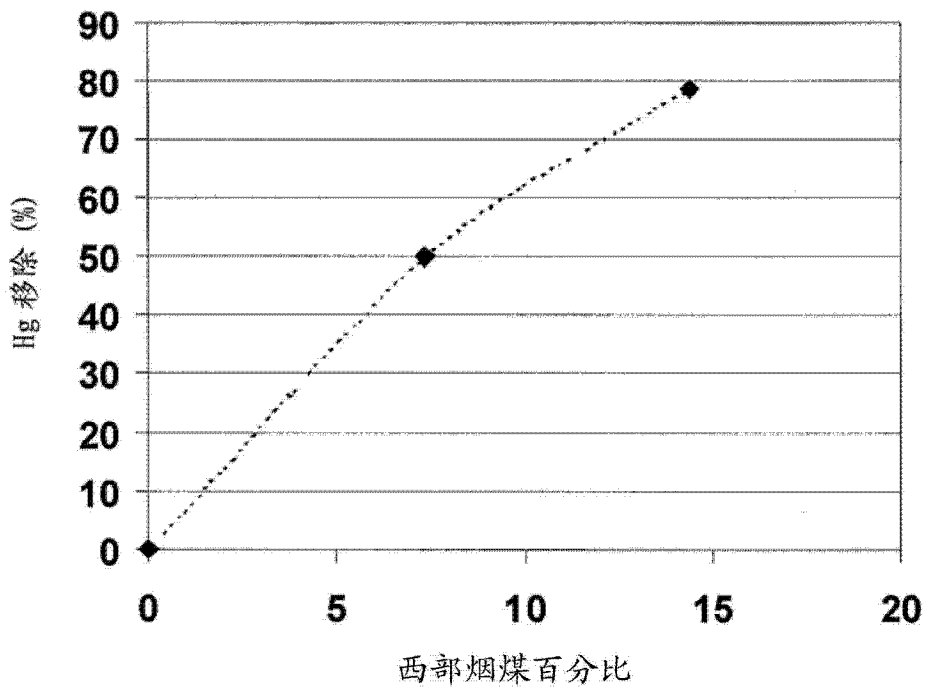


图 6



煤共混测试, 实验 #3 的结果

图 7