



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209158 B

(45)授权公告日 2018.12.28

(21)申请号 201480022237.8

(72)发明人 M·R·加吉尔 B·J·简库拉

(22)申请日 2014.02.17

J·W·盖哈特

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

申请公布号 CN 105209158 A

代理人 陈哲锋 郭辉

(43)申请公布日 2015.12.30

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01D 53/64(2006.01)

13/769,686 2013.02.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2015.10.19

US 2011/0229388 A1, 2011.09.22,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101687173 A, 2010.03.31,

PCT/US2014/016723 2014.02.17

US 8337613 B2, 2012.12.25,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2012/0178864 A1, 2012.07.12,

W02014/133810 EN 2014.09.04

CN 101048218 A, 2007.10.03,

审查员 蒋薇

(73)专利权人 巴布考克及威尔考克斯公司

权利要求书4页 说明书22页 附图2页

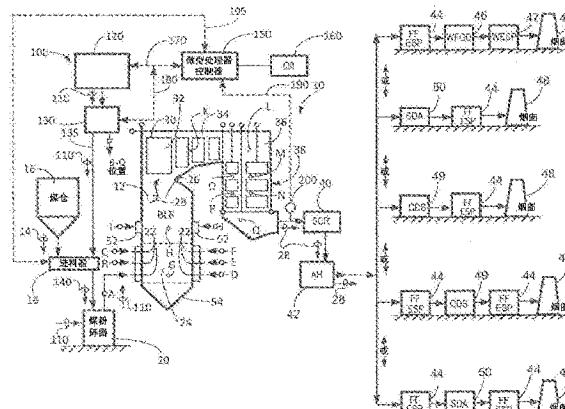
地址 美国俄亥俄州

## (54)发明名称

增加SCR催化剂的寿命

## (57)摘要

本发明总体涉及用于锅炉、加热器、窑、或者其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的排放物控制设备领域,具体涉及可以用来减少或防止SCR催化剂的中毒和/或污染的新颖有效的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明涉及增加SCR催化剂使用寿命和/或提高其催化活性并同时控制各种排放物的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明涉及控制、减轻和/或减少用于锅炉、加热器、窑、或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的一或更多件排放物控制设备中所含的硒的量和/或由其排放的硒的量的方法和设备。



1. 一种用于控制烟道气中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:

(a) 向加热炉或锅炉提供至少一种煤基燃料;

(b) 使所述至少一种煤基燃料进行分段燃烧过程,其中,所述分段燃烧过程产生气态汞;

(c) 在使所述烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含金属的化合物;

(d) 允许所述至少一种含金属的化合物与燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备的气相中存在的任何硒和/或硒化合物反应,

其中,所述至少一种含金属的化合物以允许控制燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备中存在的一种或多种气相中的一种或多种中的硒形态的量提供,由此导致减少来自燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备中存在的任意一种或多种气相中的一种或多种的硒(VI)离子的量或浓度,

其中所述至少一种含金属的化合物选自一种或多种含铁的化合物、一种或多种含铝的化合物、一种或多种含镍的化合物、一种或多种含铜的化合物、一种或多种含锌的化合物或它们中任意的混合物。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自有机含铁的化合物。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自金属铝、铝乙酸盐、铝溴酸盐、铝溴化物、铝氯化物、铝氟化物、铝氢氧化物、铝碘化物、铝硝酸盐、铝氧化物、铝硫酸盐或它们中两种或更多种的混合物。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自有机含铝的化合物。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自金属镍、镍乙酸盐、镍溴酸盐、镍溴化物、镍碳酸盐、碱式镍碳酸盐、镍氯化物、镍氟化物、镍氢氧化物、镍碘酸盐、镍碘化物、镍硝酸盐、镍氧化物、镍硫酸盐或它们中两种或更多种的混合物。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自有机含镍的化合物。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自金属铜、铜乙酸盐、铜溴酸盐、铜溴化物、铜碳酸盐、碱式铜碳酸盐、铜氯化物、铜氟化物、铜氢氧化物、铜碘酸盐、铜碘化物、铜硝酸盐、铜氧化物、铜硫酸盐或它们中两种或更多种的混合物。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自有机含铜的化合物。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自金属锌、锌乙酸盐、锌溴酸盐、锌溴化物、锌碳酸盐、锌氯化物、锌高铁酸盐、锌氟化物、锌氢氧化物、锌碘酸盐、锌碘化物、锌硝酸盐、锌氧化物、锌硫酸盐或它们中两种或更多种的混合物。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自有机含锌的化合物。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自一种或多种含铝

的化合物、一种或多种含镍的化合物、一种或多种含铜的化合物、一种或多种含锌的化合物或它们中任意的混合物。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自至少一种有机含铁的化合物、至少一种含铝的化合物、至少一种含镍的化合物、至少一种含铜的化合物、至少一种含锌的化合物或它们中任意的混合物。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自金属铁、铁碳酸盐、铁(II)乙酸盐、铁(II)硝酸盐、铁(III)硝酸盐、铁(II)硫酸盐、铁(III)硫酸盐、一种或多种铁氧化物、或它们中的混合物。

14. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含铁的化合物选自铁(III)氧化物、铁(II)碳酸盐、铁(II)氧化物、铁(II)乙酸盐或它们中两种或更多种的混合物。

15. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,通过添加到粉碎的煤,来将所述至少一种含金属的化合物提供到燃烧区。

16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,通过专门的供应管线,来将所述至少一种含金属的化合物提供到燃烧区。

17. 如权利要求15-16任一项所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物包括含铁的化合物。

18. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少一件排放物控制设备是WFGD装置或DFGD装置。

19. 一种控制烟道气中和/或与燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程结合的至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:

(I) 向加热炉或锅炉提供至少一种煤基燃料;

(II) 使所述至少一种煤基燃料进行分段燃烧过程,其中,所述分段燃烧过程产生气态汞;

(III) 在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含金属的化合物;和

(IV) 允许所述至少一种含金属的化合物与燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备的气相中存在的任何硒和/或硒化合物反应,

其中,所述至少一种含金属的化合物以允许控制燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备中存在的一种或多种气相中的一种或多种中的硒形态的量提供,由此导致减少来自燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备中存在的任意一种或多种气相中的一种或多种硒(VI)离子的量或浓度,由此导致减少烟道气中排放的硒的量、来自一件或多件排放物控制设备的硒的量和/或与燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程联用的至少一种胺化合物中的硒的量。

20. 如权利要求19所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自至少一种含铁的化合物、至少一种含铝的化合物、至少一种含镍的化合物、至少一种含铜的化合物、至少一种含锌的化合物或它们中任意的混合物。

21. 如权利要求20所述的方法,其特征在于,所述含金属的化合物选自金属铁、铁碳酸盐、铁(II)乙酸盐、铁(II)硝酸盐、铁(III)硝酸盐、铁(II)硫酸盐、铁(III)硫酸盐、一种或多种铁氧化物或它们的混合物。

22. 一种用于同时增加SCR催化剂活性寿命和控制烟道气中的硒形态和/或至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:

(A) 向加热炉或锅炉提供至少一种煤基燃料;

(B) 使所述至少一种煤基燃料进行分段燃烧过程,其中,所述分段燃烧过程产生气态汞;

(C) 在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含铁的化合物;和

(D) 在使烟道气进入SCR之前,同时允许所述至少一种含铁的化合物与燃烧区或烟道气中存在的任何气相磷化合物或气态磷以及燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备的气相中存在的任何硒和/或硒化合物反应,

其中,所述至少一种含铁的化合物以允许控制任何气相磷化合物或气态磷以及燃烧区、烟道气和/或至少一件排放物控制设备中存在的一种或多种气相中的硒形态的量提供,

所述方法实现在至少2,000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个增加至少10%,同时允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量和/或来自一或更多件排放物控制设备的硒的量。

23. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述含铁的化合物选自至少一种无机含铁的化合物。

24. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述含铁的化合物选自金属铁、铁碳酸盐、铁(II)乙酸盐、铁(II)硝酸盐、铁(III)硝酸盐、铁(II)硫酸盐、铁(III)硫酸盐、一种或多种的铁氧化物、或它们中的混合物。

25. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述含铁的化合物选自有机含铁的化合物。

26. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述方法还包括添加至少一种其它的含金属的化合物,其中该至少一种其它的含金属的化合物选自一种或多种含铝的化合物、一种或多种含镍的化合物、一种或多种含铜的化合物、一种或多种含锌的化合物或它们中任意的混合物。

27. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,通过添加到粉碎的煤,来将所述至少一种含铁的化合物提供到燃烧区。

28. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,通过专门的供应管线,来将所述至少一种含铁的化合物提供到燃烧区。

29. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述至少一件排放物控制设备是WFGD装置或DFGD装置。

30. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,以铁和磷过量化学计量比提供至少一种含铁的化合物,该铁和磷过量化学计量比是2.5:1至10:1。

31. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过添加至少一种含卤化合物来控制汞氧化的步骤。

32. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过添加至少一种含高岭土的化合物来控制气相钠、气相钠化合物、气相钾和/或气相钾化合物中的一种或多种的步

骤。

33. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,以铁和磷过量化学计量比提供至少一种含铁的化合物,该铁和磷过量化学计量比是3.5:1至8:1。

34. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述含铁的化合物选自铁(III)氧化物、铁(II)碳酸盐、铁(II)氧化物、铁(II)乙酸盐或它们中两种或更多种的混合物。

## 增加SCR催化剂的寿命

[0001] 相关申请数据

[0002] 本国际申请要求2013年02月18日提交的题目为“增加SCR催化剂寿命和/或催化活性和控制多种排放物的系统和方法”的美国专利申请号13/769,686的优先权并是它的部分继续申请,且美国专利申请号13/769,686要求2011年05月27日提交的题目为“增加SCR催化剂寿命和/或催化活性和控制多种排放物的系统和方法”的美国专利申请号13/117,332的优先权并是它的部分继续申请,且美国专利申请号13/117,332要求2010年01月21日提交的题目为“保护SCR催化剂和控制多重排放物的系统和方法”的美国专利申请号12/691,527的优先权并是它的部分继续申请,且美国专利申请号12/691,527要求2009年04月22日提交的题目为“保护SCR催化剂的系统和方法”的美国临时专利申请号61/171,619的优先权并是它的非临时专利申请。本文以参见方式引入上述专利申请的全部内容,与这些专利全文写入本申请效果一致。

[0003] 发明领域和背景

### 1. 发明领域

[0004] 本发明一般涉及用于锅炉、加热器、窑、或者其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的排放物控制设备领域,具体涉及可以用来减少或防止SCR催化剂的中毒和/或污染的新颖有效的方法和设备。在另一个实施方式中,本发明的方法和设备设计用来保护SCR催化剂。又在另一种实施方式中,本发明涉及增加SCR催化剂使用寿命和/或催化活性并同时控制各种排放物的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明涉及控制、减轻和/或减少用于锅炉、加热器、窑、或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的一或更多件排放物控制设备中所含的硒的量和/或由其排放的硒的量的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明涉及通过在湿烟道气脱硫(WFGD)装置和/或干烟道气脱硫(DFGD)装置中之一个或两个上游添加至少一种金属添加剂来控制气相和/或水相的硒形态的方法和设备。

[0005] 2. 相关技术简述

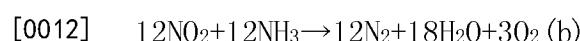
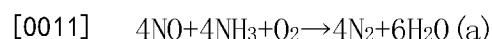
[0006] NO<sub>x</sub>是指燃烧过程中产生的一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)和痕量的其它氮氧化物种类的累积的排放物。由于高温以及空气和燃料中存在氧和氮的缘故,任何化石燃料的燃烧都会产生一定水平的NO<sub>x</sub>。NO<sub>x</sub>排放物可使用低NO<sub>x</sub>燃烧技术和燃烧后处理技术来加以控制。一种这样的燃烧后处理技术包括选择性的催化还原(SCR)系统,在该系统中,催化剂促使NO<sub>x</sub>和反应剂(通常为氨水)之间发生化学反应,以产生分子氮和水蒸气。

[0007] SCR技术在全球范围内被用来控制来自燃烧源的NO<sub>x</sub>排放物。早在二十世纪七十年代晚期的日本、二十世纪八十年代晚期的德国、以及二十世纪九十年代晚期的美国,该技术已经被用于对电站锅炉排放的NO<sub>x</sub>进行控制。人们设计的工业规模的SCR原则上在500°F-900°F的温度范围内操作,但是通常温度范围为550°F-750°F。人们通常将SCR设计成能够在最大程度可允许的氨逸出情况下满足特定的NO<sub>x</sub>减少效率。氨泄漏是流出SCR的未反应的氨的浓度,其表达为按体积计每百万分之份。

[0008] 关于在工业和发电工业中所采用的NO<sub>x</sub>去除技术的进一步细节,读者们可参见《蒸汽/其产生和应用(Steam/its generation and use)》,第41版,Kitto和Stultz著,著作权2005,美国俄亥俄州巴比顿市的拜德考克和威尔考克斯公司(The Babcock&Wilcox Company,Barberton,Ohio,U.S.A.),具体参见第34章,-氮的氧化物的控制,其内容参考结合入本文中,相当于全文列于本文。

[0009] 由EPA颁布的规章允诺增加装备有SCR的电厂锅炉部分。SCR通常设计为最大效率约为90%。该限值不是由于在SCR为达到更高水平的NO<sub>x</sub>破坏能力的任何理论限值而设定的。相反,它是防止氨泄漏过度而设定的实际限值。以下对该问题进行解释。

[0010] 在SCR中,根据以下一个或多个反应(a)到(d)的化学计量关系,氨与NO<sub>x</sub>发生反应:



[0015] 以上催化反应使用合适的催化剂进行。合适的催化剂论述参见例如楚(Chu)等人的美国专利5,540,897、5,567,394和5,585,081中,其所有内容纳入本文,相当于全文列于本文。催化剂的构成一般地落入以下三个分类中的一类:贱金属、沸石和贵金属。

[0016] 贱金属催化剂使用氧化钛与少量的钒、钼、钨、或者若干其它活性化学试剂的组合。贱金属催化剂可在规定的温度范围内选择和操作。贱金属催化剂的主要缺点是有可能将SO<sub>2</sub>氧化成SO<sub>3</sub>;氧化程度根据催化剂的化学组成而变化。所形成的一定量的SO<sub>3</sub>会与遗留的氨反应,形成各种硫酸铵盐。

[0017] 沸石催化剂是铝硅酸盐材料,其功能类似于贱金属。沸石催化剂的一个潜在优点在于它们约为970°F(521°C)的更高的运行温度。这些催化剂也会将SO<sub>2</sub>氧化成SO<sub>3</sub>,因此必须小心地匹配于烟道气条件。

[0018] 贵金属催化剂通常由铂和铑制备。贵金属催化剂也需要仔细考虑烟道气的组成以及操作温度。这些催化剂能够有效地还原NO<sub>x</sub>,同时它们也会在适当的温度条件下作为氧化催化剂,将CO转化为CO<sub>2</sub>。然而,将SO<sub>2</sub>氧化成SO<sub>3</sub>以及昂贵的材料成本常使贵金属催化剂缺乏吸引力。

[0019] 本领域技术人员们已经了解,当各种SCR催化剂被各种化合物污染的时候,它们会发生中毒,所述各种化合物包括但不限于某些磷化合物,例如氧化磷(PO)或五氧化二磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。此外,众所周知,SCR催化剂还随时间推移而劣化,必须定期更换,这花费相当成本并失去发电能力。在一个典型的100MWe的燃煤电厂中,与更换不再工作的催化剂相关的停工时间和成本可接近于一百万美元或更多。

[0020] 具体来说,当SCR催化剂暴露于满载灰尘的烟道气中时,存在着包括遮蔽、掩罩和中毒之类的许许多多机理,它们降低催化剂的活性并致使催化剂特性随时间降低。当燃烧国内东部产的煤(即,美国东部开挖出的煤)时遇到的最常见的催化剂中毒是砷中毒。在燃烧西部民用煤(即在美国西部开采的煤)的时候,所遇到的最常见的催化剂中毒情况是磷中毒,硫酸钙是最常见的掩蔽机理。一种将用过的催化剂再循环的方法是被称为再生清洗或复原的工艺。再生工艺的起始步骤包括通过用各种可以溶解有毒物质的化学浴加工催化剂,从而除去这些有毒的化学物质。尽管该处理工艺确实能够实现极佳的除去所需除去的

有毒物质的效果,但是该工艺也会产生具有极高的砷浓度的废水。

[0021] 在另一种情况下,粉末河床/褐煤工厂,任何煤炭/生物材料共同燃烧、或者任何煤炭/骨粉共同燃烧甚至是纯生物质燃烧发电站都存在磷对SCR催化剂造成污染的问题。此外,其它类型的化石燃料着火的燃烧过程可形成磷水平,其导致不利水平的SCR催化剂磷污染。例如,在一些情况下,燃料油燃烧过程可遭受导致不利水平的SCR催化剂磷污染的磷水平的威胁。如本说明书和权利要求所使用,术语“燃料油”指能进行燃烧来产生热量的任意类型的液体化石燃料(例如,液体石油),与其种类、数量或级别无关。

[0022] 此外,除了控制 $\text{NO}_x$ 排放之外,还必须考虑和/或满足其它的排放控制,以符合各个国家、EPA和/或“洁净空气法案(Clean Air Act)”规定。对于锅炉、加热器、窑或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)需要考虑的某些其它排放物控制,包括但不限于汞、 $\text{SO}_x$ 以及某些颗粒。

[0023] 此外,如果不是在全部情况下的话,在大多数情况下,需要通过一个或多个湿烟道气脱硫(WFGD)装置或一个或多个干烟道气脱硫(DFGD)装置从烟道气去除各种 $\text{SO}_x$ 化合物。如本领域普通技术人员所知,与 $\text{SO}_x$ 去除相结合时,通常(现在在大多数情况下也需要)还去除和/或减少烟道气中汞的量。一种合适的汞控制方法是汞氧化和捕集,通过使用一种或多种卤素化合物来实现上述汞氧化并后续地捕集氧化的汞化合物(例如,以汞的卤化物的形式)。已发现,当通过使用一种或多种卤素化合物(例如,卤化物盐如溴化钙等)完全或部分地实现汞控制时,这种化合物负面影响烟道气中的硒形态,这进而负面影响通过从一个或多个WFGD装置流出的液体流出物,和/或由用来控制相同烟道气流中 $\text{SO}_x$ 的一个或多个DFGD装置制备的颗粒物质排放的硒的量。然而,应理解本发明不限于上述情况。实际上,在一种实施方式中,本发明涉及控制、减轻和/或减少用于锅炉、加热器、窑、或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的一或更多件排放物控制设备中所含的硒的量和/或由其排放的硒的量的方法和设备。在另一种实施方式中,本发明涉及通过在湿烟道气脱硫(WFGD)装置和/或干烟道气脱硫(DFGD)装置上游的任意点(如下文所详细描述)添加至少一种金属添加剂来控制气相和/或水相的硒形态的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明提供方法和设备,用该方法和设备来同时控制至少气相和/或水相的,并同时控制来自燃烧过程的至少一种排放物中的气相磷、气相钠、气相钾和/或汞中的至少一种。

[0024] 基于上述,本领域需要提供任何经济的和有利环境的方法和/或系统,以控制来自与燃烧过程结合使用的一或更多件排放物控制设备的硒排放物。附加的或可选的,本领域需要方法来通过控制一种或多种气相化合物例如磷,钠,和/或钾以控制硒排放物并同时增加SCR催化剂的催化寿命和/或催化活性,甚至在一些情况下还能控制汞排放物。

## 发明内容

[0025] 本发明一般涉及用于锅炉、加热器、窑、或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的排放物控制设备领域,具体涉及可以用来减少或防止SCR催化剂的中毒和/或污染的新颖有效的方法和设备。在另一个实施方式中,本发明的方法和设备设计用来保护SCR催化剂。又在另一种实施方式中,本发明涉及增加SCR催化剂使用寿命和/或催化活性并同时控制各种排放物的方法和设备。又在另一种实施方

式中,本发明涉及控制、减轻和/或减少用于锅炉、加热器、窑、或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的一件或更多件排放物控制设备中所含的硒的量和/或由其排放的硒的量的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明涉及通过在湿烟道气脱硫(WFGD)装置和/或干烟道气脱硫(DFGD)装置上游添加至少一种金属添加剂来控制气相和/或水相的硒形态的方法和设备。

[0026] 因此,本发明的一个方面涉及一种用来增加SCR催化剂的活性寿命的方法,该方法包括以下步骤:(a)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含铁化合物;(b)在使烟道气进入SCR之前,允许至少一种含铁化合物与出现在燃烧区域或烟道气中的任何气体磷化合物或含磷化合物反应;(c)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含卤化合物,前提是含卤化合物不是卤化铁;以及(d)允许所述至少一种含卤化合物与燃烧区域或烟道气内存在的任何汞反应和/或氧化任何的汞,其中,该方法在至少约2000小时的运行时间后,在催化活性和/或催化寿命中之一个或两个达到至少约10%的增幅。

[0027] 在本发明的另一个方面,提供了一种用来延长SCR催化剂的活性寿命的方法,该方法包括以下步骤:(i)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含铁化合物;(ii)在使烟道气进入SCR之前,允许至少一种含铁化合物与出现在所述燃烧区域或烟道气中的任何气体磷化合物或含磷化合物反应;(iii)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含卤化合物,前提是该含卤化合物不是卤化铁;以及(iv)允许至少一个含卤化合物与燃烧区域或烟道气内存在的任何汞反应和/或氧化任何的汞,其中,该方法至少在大约3000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个达到至少约10%的增幅。

[0028] 在本发明的又一方面中,提出一种同时隔绝一种或多种磷化合物或含磷化合物并使汞氧化的方法,所述一种或多种磷化合物或含磷化合物以一种或多种反应性较小的含铁-磷的化合物的形式被隔绝,该方法包括以下步骤:(A)向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含铁化合物;(B)允许至少一种含铁化合物与出现在燃烧区域或烟道气中的任何气体磷化合物或含磷化合物反应,以形成一种或多种较小反应性的含铁-磷的化合物;(C)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含卤化合物,前提是含卤化合物不是卤化铁;以及(D)允许所述至少一种含卤化合物与燃烧区域或烟道气内存在的任何汞反应和/或氧化任何的汞,其中,该方法至少在大约4000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个达到至少约10%的增幅。

[0029] 在本发明的又一方面中,提出一种同时隔绝一种或多种磷化合物或含磷化合物并使汞氧化的方法,所述一种或多种磷化合物或含磷化合物以一种或多种反应性较小的含铁-磷的化合物的形式被隔绝,该方法包括以下步骤:(I)向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含铁化合物;(II)允许至少一种含铁化合物与出现在燃烧区域或烟道气中的任何气体磷化合物或含磷化合物反应,以形成一种或多种较小反应性的含铁-磷的化合物;(III)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含卤化合物,前提是含卤化合物不是卤化铁;以及(IV)允许所述至少一种含卤化合物与燃烧区域或烟道气内存在的任何汞反应和/或氧化任何的汞,其中,该方法至少在大约3,000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个达到至少约15%的增

幅。

[0030] 在本发明的另一个方面,提供了一种用来以一种或多种反应活性较低的含铁-磷的化合物的形式隔离一种或多种磷化合物或含磷化合物、同时隔离汞的方法,所述方法包括以下步骤:向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含铁化合物;允许所述至少一种含铁化合物与出现在燃烧区域或烟道气中的任何气体磷化合物或含磷化合物反应,以形成一种或多种较小反应性的含铁-磷的化合物;在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区域或烟道气流提供至少一种含卤化合物,前提是含卤化合物不是卤化铁;以及允许所述至少一种含卤化合物与燃烧区域或烟道气内存在的任何汞反应和/或氧化任何的汞,其中,该方法至少在大约4,000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个达到至少约15%的增幅。

[0031] 在本发明的另一个方面,提供一种控制烟道气中和/或至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含金属的化合物;和允许所述至少一种含金属的化合物与燃烧区、烟道气、气相和/或至少一件排放物控制设备中存在的任何硒和/或硒化合物反应,其中所述方法允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量和/或来自一或更多件排放物控制设备的硒的量。

[0032] 在本发明的另一个方面,提供一种同时增加SCR催化剂活性寿命和控制烟道气中的硒形态和/或至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含铁的化合物;和在使烟道气进入SCR之前,同时允许所述至少一种含铁的化合物与燃烧区或烟道气中存在的任何气相磷化合物或含磷的化合物以及燃烧区、烟道气、气相和/或至少一件排放物控制设备中存在的任何硒和/或硒化合物反应,其中所述方法实现在至少约2,000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个增加至少约10%,同时允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量和/或来自一件或更多件排放物控制设备的硒的量。

[0033] 在本发明的另一个方面,提供一种控制烟道气中和/或与燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程结合的至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含金属的化合物;和允许所述至少一种含金属的化合物与燃烧区、烟道气、气相和/或至少一件排放物控制设备中存在的任何硒和/或硒化合物反应,其中所述方法允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量,来自一件或更多件排放物控制设备的硒的量和/或至少一种胺化合物中的硒的量,该至少一种胺化合物与燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程联用。

[0034] 表征本发明新颖性的各种特征在所附的权利要求书的特质中予以指出,并形成本发明的一部分。为了更好地理解本发明、本发明的运行优点以及使用本发明所获得的特殊益处,可参照附图和说明本发明示范实施例的描述内容。

[0035] 附图简要说明

[0036] 图1是显示包括SCR系统的常规化石燃料燃烧设备的示意图,图中包括用来实施本发明的方法的系统。

[0037] 图2是显示一个增加催化活性和/或催化寿命的实例的图表,其通过利用根据本发明一个实施例的系统和方法来实现。

[0038] 发明描述

[0039] 尽管本发明将以使用氨作为 $\text{NO}_x$ 还原剂的SCR系统来描述,因为出于经济性的原因氨通常是首选的还原剂,但本发明不局限于基于氨的系统。本发明的概念可用于使用氨化合物的任何系统内。正如本发明中所使用的,术语氨化合物意指包括诸如尿素、硫酸铵、氰尿酸以及有机胺及氨( $\text{NH}_3$ )之类的化合物。除了氨之外,这些化合物可用作为还原剂,但如上所述,出于经济性原因氨常是优选的。也可使用诸如一氧化碳或甲烷之类的非氨类化合物,但有效性有所损失。

[0040] 此外,尽管通过利用卤化物盐形式的卤素化合物(例如,溴化钙)的汞氧化和捕集方法来描述本发明,但本发明不限于这种类型的汞氧化和捕集。相反,在各种实施方式中,当本发明寻求同时控制气相磷的量和硒形态的性质时,任意类型的汞控制方法可与本发明联用。在其它实施方式中,本发明寻求同时控制烟道气中气相磷的量、汞的量和硒形态的性质。

[0041] 尽管本发明结合锅炉或化石燃料锅炉进行了描述,但是本发明的范围不限于此。相反地,本发明可以用于任何能够产生 $\text{NO}_x$ 的燃烧源,无论该燃烧源是否与锅炉或水蒸气发生器联合使用。例如,本发明可结合窑、加热器使用,或结合全部地或部分地产生烟道气或含有 $\text{NO}_x$ 的燃烧气体的任何其它类型的燃烧过程使用。因此,以下的描述仅仅是示例性的。

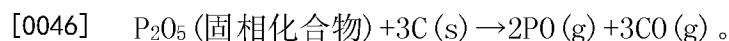
[0042] 如图1所示,本发明可适用于锅炉设施,为从烟道气中除去氧化硫,其使用湿法烟道气脱硫装置(WFGD或湿法涤气器),如图所示,在图1的右上侧内。在此结构中,通常在所述湿法涤气器之后(相对于流过系统的烟道气方向)设置有微粒收集装置(PCD),优选是织物过滤器(FF)袋滤捕尘室,或者静电集尘器(ESP)。如果需要的话,还可提供湿法静电集尘器(湿法ESP或WESP),其可作为对细颗粒物质或 $\text{SO}_3$ 的最终“精加工”阶段而提供。或者,本发明可适用于使用喷溅干燥器装置(SDA)或干式涤气器的系统,用以从烟道气中去除氧化硫,如图1的右下侧所示。在该构造中,SDA或干式涤气器通常后跟(相对于流过该系统的烟道气气体流动方向)颗粒物收集器装置(PCD),有利地是织物过滤器(FF)袋滤捕尘室、静电集尘器(ESP),甚至是湿法静电集尘器(湿法ESP)。

[0043] 另外,本发明可以用于任何会由于磷基化合物而中毒,从而受到不利影响的SCR催化剂,所述磷基化合物包括但不限于 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{PO}$ 或 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。这样,本发明不限于任何一种类型的SCR催化剂,但相反地可广义地适用于宽范围的SCR催化剂系统。适合用于本发明的催化剂体系包括但不限于蜂窝体、板状或波形结构。

[0044] 在一种实施方式中,本发明涉及降低SCR催化剂在粉河谷(Powder River Basin)(PRB)煤燃烧装置中的失活率。在另一种实施方式中,本发明涉及降低SCR催化剂在任意类型的化石燃料-着火燃烧装置上的失活速率,其中所用的燃料和/或燃烧过程导致形成不利水平的气相磷化合物,这进而导致在SCR催化剂中累积这种化合物,由此导致不利地增加这种SCR催化剂的失活速率。需要注意,尽管本发明结合PRB煤进行了描述,但是本发明不限于此。相反地,本发明可以广泛地应用于任意的由于一种或多种气态磷化合物使得SCR催化剂中毒的情况。

[0045] 在一个实施方式中,怀疑在分段燃烧和其它设备中,PRB煤中的磷会导致快速失

活。在另一种情况下,任意类型的化石燃料中的磷可导致化石燃料-着火燃烧装置中的快速失活。虽然无意受限于理论,但据信通过碳热还原反应释放出的气态磷易于造成该失活。在氧不足的条件下的该种反应中,含有磷的化合物通过以下反应释放出气态磷:

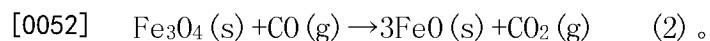
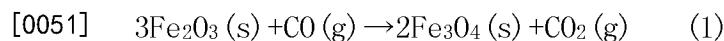


[0047] 该气相磷与催化剂中的活性位点相结合,使得用于 $\text{NO}_x$ 还原的活性位点失活。由于该失活,SCR催化剂不能将 $\text{NO}_x$ 还原过程进行得到与未用过的催化剂同样性能的水平。

[0048] 在一个实施方式中,本发明涉及防止在燃烧环境中形成气相磷物质,从而减轻、减缓和/或消除SCR失活速率的系统和方法。在一个实施方式中,本发明通过在燃烧之前向PRB煤中加入至少一种含铁化合物,达成了上述目标。或者,可将本发明的至少一种含铁的化合物添加到任意类型的含磷的化石燃料(例如,与任意类型的燃料油混合供应,或者以独立于任意类型的燃料油的形式供应),或供应到下面结合各种煤实施方式所述的任意注入点。

[0049] 在另一实施方式中,本发明涉及设计成增加催化剂活性和/或寿命的系统和方法。在该情形中,对于给定的锅炉、化石燃料锅炉、窑、加热器,或产生含有 $\text{NO}_x$ 的烟道气或燃烧气体的任何其它类型的装置,针对标准的或已知的催化剂活性的衰减和/或寿命减少的速率,来测定催化活性的增幅和/或催化寿命的增幅。

[0050] 在一种实施方式中,本发明的含铁化合物是任何满足以下要求的铁化合物(例如,氧化铁化合物),其能够在锅炉、加热炉、发电站等共有的燃烧环境中经历还原反应。在另一种实施方式中,本发明的含铁的化合物可为可溶于水的,或不溶于水的含铁的化合物。合适的可溶于水的含铁的无机化合物包括但不限于铁(II)乙酸盐(例如, $\text{Fe} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),铁(II)硝酸盐(例如, $\text{Fe} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),铁(III)硝酸盐(例如, $\text{Fe} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),铁(II)硫酸盐(例如, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,或 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),铁(III)硫酸盐(例如, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),或它们中两种或更多种的混合物。尽管上文列出了各种含铁的化合物的水合形式,但本发明不限于上述的水合形式。相反,如果可能,上述含铁的化合物的任何相应的无水形式也可与本发明联用。基于上述,本文所述的含铁的化合物应理解成无论给出的这种结构式是否具有“结合水”,都同时包括水合形式或无水形式。合适的不溶于水的含铁的化合物包括但不限于金属铁、一种或多种铁氧化物、铁碳酸盐或它们中两种或更多种的混合物。此外,多种可溶于水的或不溶于水的有机含铁的化合物可与本发明联用。如下所述,本发明的含铁的化合物可以任何形式来供应,包括但不限于粉末化形式、固体形式、作为水性溶液、作为水性悬浮液或乳液或者两种或更多种不同形式的含铁的化合物的任意组合。又在另一种实施方式中,其中结合本发明供应两种不同形式的含铁的化合物时,通过各不同形式供应的含铁的化合物可相同或不同。在一个具体实施方式中,所述含铁化合物是氧化铁(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),也被称为红色氧化铁或赤铁矿。在使用氧化铁(III)的实施方式中,锅炉或加热炉的燃烧部分中发生的反应如下所示:



[0053] 需要注意的是,上面第一个反应所示的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,也被称为黑色氧化铁或磁铁矿,可以更准确地写作 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{FeO}$ 或氧化铁(II),也被称作氧化亚铁,是由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 还原形成的,可以用于在烟道气到达SCR之前结合、约束和/或隔离锅炉或加热炉的燃烧区或烟道气中存在的任意 $\text{PO}$ 气体。然后在到达SCR之前,该 $\text{PO}$ 气体形成微粒相形式的 $\text{Fe-P}$ 化合物。该微粒将

会通过催化剂,从而避免催化剂劣化。

[0054] 在另一个实施方式中,本发明可以使用碳酸铁(II),其通过以下所示的反应在燃烧区内转化为所需的氧化铁(II):



[0056] 又在另一种实施方式中,本发明可使用一种或多种含铁化合物以及一种或多种卤化物的化合物的组合,前提是含卤化合物不是卤化铁。因此,在该实施方式中,至少一个含铁化合物结合至少一个含非铁卤化物的化合物使用。又在另一种实施方式中,至少一个铁化合物具有通式AX,其中A等于铁,而X是氧化物离子或碳酸根离子、阴离子、基团和/或部分,而至少一个卤化物的化合物具有通式BY,其中B是任何原子、元素,或除铁之外的阳离子,Y是选自氯、溴、氟或碘的卤离子。

[0057] 在一种实施方式中,结合本发明使用的合适的卤化物包括但不限于:溴化钾、氯化钾、氟化钾、碘化钾、溴化钠、氯化钠、氟化钠、碘化钠、溴化钙、氯化钙、氟化钙、碘化钙、溴化铝、氯化铝、氟化铝、碘化铝、其它的金属卤化物(例如,溴化物、氯化物、氟化物和/或碘化物),前提是金属不是铁,或上述的两个或更多个化合物的任何混合物。又在另一种实施方式中,根据以上限定的前提的任何一种或多种卤化物的化合物,可结合一种或多种非卤化物的含铁化合物(例如,碳酸亚铁(II))使用。又在另一种实施方式中,本发明使用碳酸亚铁(II)与溴化钙的组合来控制烟道气或燃烧气体内的磷含量,同时,允许控制烟道气或燃烧气体内的汞化合物或含汞化合物,并允许提高催化活性和/或寿命。又在另一种实施方式中,本发明使用碳酸亚铁(II)与氯化钙的组合来控制烟道气或燃烧气体内的磷含量,同时,允许控制烟道气或燃烧气体内的汞化合物或含汞化合物,并允许提高催化活性和/或寿命。又在另一种实施方式中,本发明使用碳酸亚铁(II)与溴化铝和/或氯化铝中的一个或两个的组合来控制烟道气或燃烧气体内的磷含量,同时,允许控制烟道气或燃烧气体内的汞化合物或含汞化合物,并允许提高催化活性和/或寿命。如本文所述,汞化合物或含汞化合物包括但是不限于任何包含氧化的汞或者结合的单质汞的化合物。在另一个实施方式中,本发明涉及同时对主要包含氧化态汞或仅含氧化态汞的汞化合物或含汞化合物进行控制。

[0058] 如文中所使用的,任何适于结合本发明使用的铁化合物可以水合的或非水合的形式使用。这样,无论是否由化学式具体显示,本文所称的任意铁化合物都包括任意水合形式。

[0059] 正如本技术领域内所公知的(例如,参见美国专利申请公开2008/0107579,本文以参见方式引入其内容,就如其在文中完全地阐述那样),含卤化合物可用来氧化烟道气或燃烧气体中的单质汞。通过这种氧化反应,合适的含卤化合物的卤素部分将元素态的汞转化为更优选的形式,由此可以随后通过一种或多种合适的环境控制技术将其俘获或隔离(例如湿法涤气器或喷雾干燥吸收器(SDA),烟道气脱硫系统(FGD),粉末活性碳系统(PAC),或者微粒收集系统,例如织物过滤器(FF)或静电集尘器(ESP))。在一种情况下,如本领域已知,加入一种或多种合适的含卤化合物还可以增加被微粒结合的汞的量。由于大量的专利和公开的申请详细描述了合适的含卤化合物可以提高从烟道气或燃烧气体回收汞的原理,因此为了简洁起见,本发明省去了对此的详细讨论。

[0060] 在任何上述的实施方式中,合适的一种或多种含铁化合物以及一种或多种卤化物的化合物(如果希望的话)可通过一种或多种粉碎机添加到煤中。又在另一种实施方式中,

本发明的一种或多种含铁化合物以及一种或多种卤化物的化合物(如果希望的话)可通过一种或多种合适的供应管线添加到锅炉和/或加热炉的燃烧区域中,所述合适的供应管线设计成将一种或多种含铁化合物和/或一种或多种卤化物的粉末状的、固体的、水性悬浮液、悬浮液或水溶液递送到加热炉和/或锅炉的燃烧区域。为此目的,图1示出了实现该结果的合适设计方案的几个实施例。

[0061] 参照图1,图中示出典型的带有SCR系统的化石燃料燃烧设施(总体由10表示)的示意图,该化石燃料燃烧设施10包括实践本发明方法的系统。如图所示,提供了锅炉12,其用于从煤之类的化石燃料与氧化剂(通常是空气)的燃烧提取热量。将热量传送到工作流体(例如水),产生水蒸气,通过涡轮发电机设备(图中未显示)膨胀而发电,或者用于工业工艺和/或加热。

[0062] 必须将原煤14研碎至所需的细度并进行干燥,以促进燃烧。原煤14临时性地储存在煤仓16中,然后通过定重量进料器或定体积进料器18输送到一个或多个煤粉碎器20。在图1所示的实施方式中包括六个(6)煤粉碎器,记作煤粉碎器A-F。本领域技术人员已知,各个煤粉碎器20将煤研磨至所需的细度(例如使得70%的煤能够通过200目的筛网),在进行研磨的时候,将来自一次空气扇(图中未显示)的热一次空气输送到各个煤粉碎器20,在研磨煤的过程中对煤进行预热,从煤中除去水分,直至达到所需的水平。该一次空气还用来将粉碎的煤(PC)传出每个煤粉碎机20,并沿着多个粉碎煤供应管线(一个如此的燃烧器管线在图1中示作为A;单个煤粉碎机20可通过4-8条粉碎煤供应管线来供应煤)将煤递送到锅炉12的前后壁上的燃烧器22。通常情况下,燃烧器22在锅炉12的一个或两个相反的前壁和后壁上间隔的高度之上,或者位于设备中锅炉的角落处,被称为角燃烧或切向燃烧装置(图中未显示)。本发明可以与单壁燃烧、相反壁燃烧以及角燃烧或切向燃烧装置结合使用,但是不仅限于使用这些装置。通常来说,单个煤粉碎器20仅能为壁上的单个燃烧器22的高度提供煤。因此,在图1所示的实施例中,六台煤粉碎机A-F供应到对应的燃烧器高度A-F。然而,正如本技术领域内技术人员所公知的,已知的还有其它的粉碎机和燃烧器构造(例如,单个粉碎机对多个壁和/或多个高度上的燃烧器进行供应,和/或多个粉碎器为单个高度上的燃烧器进行供应煤),并且本发明适用于任何如此的构造。

[0063] 燃烧过程在锅炉12的加热炉26的燃烧区24内开始,放出热量,产生热的烟道气28,热的烟道气向上输送到锅炉12的上部30,通过图中用矩形32表示的加热表面。然后将烟道气28输送通过悬置的对流烟道34中的加热表面,进入水平对流烟道38的上部36。然后将烟道气28输送通过选择性催化还原(SCR)设备40,在此设备中,烟道气中的NO<sub>x</sub>被还原,然后通过图中显示为42的一次空气加热器装置和二次空气加热器装置。所述空气加热器42从烟道气28提取额外的热量,降低烟道气的温度,并且对用于燃烧的输入的空气进行预热。

[0064] 如图1所示,在空气加热器42的下游处,对烟道气28进行进一步的处理,用来除去微粒和硫的氧化物。在图1的右侧显示了用来完成这些任务的下游设备的两种常规结构。图1中的第一设备结构包括图示为44的微粒收集装置(PCD),用来从烟道气28中除去微粒,其实际上可以包括织物过滤器或静电集尘器。在PCD44的下游提供了湿式烟道气脱硫(WFGD)装置,也被称为湿法涤气器,用来从烟道气28中除去硫的氧化物。可以(任选地)将清洁的进行过气体洗涤的烟道气输送通过湿式ESP47,用来除去细微颗粒或SO<sub>3</sub>,然后输送到烟囱48,从而排放到大气中。

[0065] 图1中的第二设备结构包括喷雾干燥器设备 (SDA) ,图中记作50,也称为干式气体洗涤器,用来从烟道气28中除去硫氧化物。如上所述,在SDA50的下游提供有微粒收集装置 (PCD) 44,用来从烟道气28除去微粒。然后将清洁的进行过气体洗涤的烟道气输送到烟囱48,从而排放到大气中。

[0066] 图1的第三设备结构包括在49处示意性地显示的循环干式涤气器 (CDS) ,其用于从烟道气28去除硫氧化物。在CDS49的下游提供有微粒收集装置 (PCD) 44,用来从烟道气28除去微粒。如上文实施方式所述,PCD44可包含任意合适的微粒收集装置,包括但不限于如上所述的织物过滤器或静电集尘器。然后将清洁的进行过气体洗涤的烟道气输送到烟囱48,从而排放到大气中。

[0067] 图1的第四设备结构包括为静电集尘器 (ESP) 形式的第一微粒去除装置,其在44处示意性地显示。ESP44构造成从烟道气28去除细微粒。在ESP44下游提供在49处示意性地显示的循环干式涤气器 (CDS) ,其用于从烟道气28去除硫氧化物。在CDS49的下游提供第二微粒收集装置 (PCD) 44,用来从烟道气28除去任何剩余的微粒。如上文实施方式所述,PCD44可包含任意合适的微粒收集装置,包括但不限于如上所述的织物过滤器或静电沉淀器。然后将清洁的进行过气体洗涤的烟道气输送到烟囱48,从而排放到大气中。在另一种实施方式中,ESP44可与织物过滤器装置互换地更换。

[0068] 图1的第五设备结构包括为织物过滤器或静电集尘器 (ESP) 形式的第一微粒去除装置,其在44处示意性地显示。FF/ESP44构造成从烟道气28去除细微粒。在FF/ESP44的下游提供喷雾干燥器设备 (SDA) ,图中记作50,也称为干式涤气器,用来从烟道气28中除去硫氧化物。在SDA50的下游提供第二微粒收集装置 (PCD) 44,用来从烟道气28除去任何剩余的微粒。如上文实施方式所述,PCD44可包含任意合适的微粒收集装置,包括但不限于如上所述的织物过滤器或静电沉淀器。然后将清洁的进行过气体洗涤的烟道气输送到烟囱48,从而排放到大气中。

[0069] 为了进一步减少NO<sub>x</sub>排放,一些锅炉12使用分段燃烧,其中在主燃烧区24内仅提供化学计量量空气的一部分,余量的用于燃烧的空气以及任何所需的过量的空气(由于不存在效率为100%的燃烧过程)通过上方燃烧空气 (OFA) 口52输送到燃烧区24的上方。如果在锅炉12中采用分段燃烧,由于供给燃烧区24的空气的量减少,在加热炉26的下部(包括料斗区域54)产生还原性气氛。

[0070] 根据本发明的第一实施例,在将粉碎的煤供应到一个或多个燃烧器22之前,将一种或多种合适的含铁化合物,和一种或多种合适的卤化物(如果需要的话)添加到一个或多个煤粉碎机20。实现该要求结果的系统和装置也显示在图1中,其总体标号为100。系统100包括用以暂时储存总体由标号110表示的铁基的磷还原化合物和汞还原化合物(如果需要的话,总体记作110)的储存装置120;将化合物110传送到所需部位的递送装置130、135,该装根据需要可包括阀门、密封件等;以及控制装置150,有利地是基于微处理器的控制装置,它们可由操作者通过操作员界面(I/O)工位160进入,控制装置根据需要可包括显示器以及数据采集和储存装置。尽管未予个别地示出,但在一种实施方式中,本发明的系统可为各单个的铁化合物和/或卤化物化合物使用独立的储存、递送和控制装置(根据以上所述的装置)。又在另一种实施方式中,本发明的系统可包括一组用于这里所用到的一种或多种铁化合物的储存、递送和控制装置,以及一组用于这里所用到的一种或多种卤化物化合物的储

存、递送和控制装置(根据以上所述的装置)。

[0071] 在图1中,已经添加铁基的磷还原化合物110的原煤14被标以标号140。有利地,铁基的磷还原化合物110可通过进料器18连同原煤14一起提供,这允许紧密地控制和测量递送到煤粉碎机20内的原煤14和铁基的磷还原化合物110。或者,铁基的磷还原化合物110可直接提供到煤粉碎机20,和/或直接提供到一种或多种独立的燃烧器管线A-F,用来将粉碎的煤提供到独立的燃烧器22,并带有合适的密封装置以抵抗煤粉碎机20或燃烧器管线A-F内的正压。根据铁基的磷还原化合物110的具体情况和引入到烟道气28中的量和位置,按照需要,递送装置可以是浆液型的或气动型的。控制或信号线路170、180、190和195的互连布置将这些各种装置互连起来,以提供控制信号、铁基的磷还原化合物110水平信号,以及烟道气28内的磷含量水平信号(由传感器200给出),以允许操作人员控制或自动控制铁基的磷还原化合物110引入到烟道气28内。然而,如果没有用以测量烟道气28中气态磷的含量水平的合适的实时传感器200,那么,可在位置200处采集烟道气试样,用以后来通过合适的试验方法在实验室内作分析,合适的试验方法可以是电感偶联的等离子体-质谱测定法(ICP-MS)。根据实验室分析结果,操作人员然后可使用界面操作160,将引入到烟道气28内的铁基的磷还原化合物110的量的要求的设定点手工地输入控制装置150内。假如其后的实验室分析未指出烟道气28中气态磷含量水平有任何显著变化的话,则无需实时地、密切地控制引入的铁基的磷还原化合物110。相反,引入到烟道气28内的铁基的磷还原化合物110量可以简单地是锅炉负荷或煤馈送率的数值的函数。

[0072] 在另一个实施方式中,本发明使用氧化铁(II)。在此实施方式中,无需发生还原反应,因此该实施方式中的氧化铁(II)加入点要比之前的实施方式更宽。在此情况下,可以在燃烧之后、SCR之前的任意合适的位点加入氧化铁(II),从而到达SCR之前,约束、结合以及/或者隔离锅炉、加热炉的烟道气中存在的任何PO气体。具体来说,可在图1所示的部位G至Q中的一种或多种处供应铁基的磷还原化合物。具体来说,也可在以下的部位中的一种或多种处将铁基的磷还原化合物提供到烟道气28中:

[0073] G:通过与燃烧器22分开的装置,输送到燃烧区24之内或燃烧区24下方,在前壁、后壁或侧壁中的一者或者者之中;

[0074] H:在前、后或侧壁一种或多种内,在燃烧器区域24上方部位处,提供到加热炉26内;

[0075] I、J:在前后壁中的一个或两个壁上的OFA口附近或通过壁上的OFA口52,提供到加热炉26内;

[0076] K:在悬置的对流通道34内,提供到锅炉12内;

[0077] L:在水平的对流通道38的上部36内,提供到锅炉12内;

[0078] M、N、O、P:在水平的对流通道38内,提供到锅炉12内;和/或

[0079] Q:在水平的对流通道38下方的料斗区域内,提供到锅炉12内。

[0080] 如上所给出的,应该注意的是,除了引入一种或多种铁基的磷还原化合物之外,根据以上详述的本发明,上述的系统、方法和/或控制装置和/或技术也可用来引入一种或多种卤化物化合物。因此,在一种实施方式中,本发明涉及一种系统,据此系统,一种或多种铁基化合物和一种或多种卤化物化合物,能够以按照文中所述的各种方法和/或系统的以任何方式供应。在另一实施方式中,每一种类型的化合物、或甚至每一独立的化合物,不管其

类型如何,都可个别地进行供应。又在另一种实施方式中,两种或更多种化合物的任何组合,不管其类型如何(即,无论是铁基化合物还是卤化物化合物),都可一起进行供应,只要一种化合物不会有害地与另一种化合物进行反应。

[0081] 此外,如上所给出的,本发明的还原的铁或氧化铁(II)能以铁-磷合金的形式除去气态的磷,该合金与来自铁-磷氧化物化合物的二次空气接触。由此显著减少了SCR催化剂中气相磷的累积量。本发明的另一个优点是通过加入铁,很大量的任意的磷会与铁结合。与铁结合的磷化合物的可浸出性较低,从而尽可能减小了磷向SCR催化剂的转移。此外,与铁化合物(例如,氧化铁)偶联和/或连接到铁化合物的磷,比与钙化合物(例如,氧化钙)偶联和/或连接到钙化合物的磷更稳定。有鉴于此,在一个实施方式中,本发明涉及以下情况:燃烧气流和/或废气流中的大部分磷以合适的含铁-磷-氧化合物形式被隔离,从而显著减少了能够与SO<sub>x</sub>反应的含钙/磷/氧的化合物的量。由此可以通过限制燃烧区和/或废气流中存在的含钙/磷/氧化合物的量,以免其与各种SO<sub>x</sub>化合物反应生成不希望出现的气态磷化合物或者磷/氧化合物(后者会导致SCR催化剂不希望出现的中毒),由此显著减少了燃烧区合/或废气流中产生的气态磷的量。

[0082] 又在另一种实施方式中,本发明的含铁化合物和/或卤化物化合物,可通过分开的化合物来添加或者可通过相同的化合物来添加,且可以任何合适方式来供应,包括图1中详示的方式。合适的含铁的化合物包括但不限于粉末化的、固体、水性(不管是水性基悬浮液还是水性基乳液)和/或可溶于水的或不溶于水的形式的含铁的化合物,其包括但不限于金属铁、一种或多种铁氧化物、碳酸铁、铁(II)乙酸盐(例如,Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O),铁(II)硝酸盐(例如,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O),铁(III)硝酸盐(例如,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O或Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O),铁(II)硫酸盐(例如,FeSO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O,FeSO<sub>4</sub> • 4H<sub>2</sub>O,FeSO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>O,或FeSO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O),铁(III)硫酸盐(例如,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O),铁(II)溴化物(例如,FeBr<sub>2</sub>),铁(III)溴化物(例如,FeBr<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>,或FeBr<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O),铁(II)氯化物(例如,FeCl<sub>2</sub>,FeCl<sub>2</sub> • 2H<sub>2</sub>O,或FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O FeBr<sub>2</sub>),铁(III)氯化物(例如,FeCl<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,FeCl<sub>3</sub> • 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O,或FeCl<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O),铁(II)碘化物(例如,FeI<sub>2</sub>或FeI<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O),铁(III)碘酸盐(例如,Fe(I<sub>0</sub>3)<sub>3</sub>),或它们中两种或更多种的混合物。尽管上文列出了各种含铁的化合物的水合形式,但本发明不限于上述的水合形式。相反,如果可能,上述含铁的化合物的任何相应的无水形式也可与本发明联用。基于上述,本文所述的含铁的化合物应理解成无论给出的这种结构式是否具有“结合水”,都同时包括水合形式或无水形式。合适的卤化物化合物包括但不限于:溴化钾、氯化钾、氟化钾、碘化钾、溴化钠、氯化钠、氟化钠、碘化钠、溴化钙、氯化钙、氟化钙、碘化钙、溴化铝、氯化铝、氟化铝、碘化铝、其它的金属卤化物(例如,溴化物、氯化物、氟化物和/或碘化物),前提是所述金属不是铁,或上述的两种或更多种化合物的任何混合物。如果使用已有的滑道(skid),可以使用容积式泵将一种或多种水性反应物从储存容器抽到一个或更多个煤进料器中,在所述煤进料器中,当煤通过位于粉碎器上游的进料带的时候,将反应物喷洒在煤上。在该情形中,一种或多种卤化物化合物(如果使用的话)可选择成溶解在水中,或是溶解在水性基的溶剂。合适的卤化物的可溶卤化物包括但不限于:溴化钾、氯化钾、氟化钾、碘化钾、溴化钠、氯化钠、氟化钠、碘化钠、溴化钙、氯化钙、氟化钙、碘化钙、溴化铝、氯化铝、碘化铝,或它们中的两种或更多种的任意混合物。还在另一实施方式中,还可使用其它的非卤化铁的过渡金属卤化物(例如,溴化物、氯化物、氟化物和/或碘化物),只要在该实施方式中这些化合物在水中可溶,或

是在水性基的溶剂中可溶即可。

[0083] 在一个实施方式中,本发明的优点在于,可以应用于现有的SCR(翻新)和新的SCR。另外,本发明可以应用于使用生物质作为燃料源的工厂。在一个实施方式中,使用低成本的硬件,设计用来为燃烧工艺供应必需的铁化合物,从而以成本有效的方式完成本发明。而且,本发明不会对现有的锅炉和SCR的设计造成影响。

[0084] 在一个实施方式中,根据用于燃烧的煤中的磷含量,用于本发明的一种或多种铁化合物的用量会发生变化。在一种实施方式中,本发明涉及一种方法和系统,其中,化学计量的过量的一种或多种铁化合物供应到SCR前的任何位点。尽管不希望受限于任何一种理论上,但业已发现,通过在SCR上游供应化学计量的过量的铁,可以出乎意料地提高SCR催化剂的催化活性和/或催化寿命。正如从图2的图表中可见的,添加化学计量的过量的一种或多种铁基化合物,不仅保护SCR免于通过各种磷化合物引起的中毒,而且在至少约2000小时的时间内提高催化活性和催化寿命。

[0085] 参照图2,图2绘出本发明不添加一种或多种含铁化合物的催化剂的原始预期失活性、添加本发明含铁化合物的催化剂的实际失活性,不添加本发明的一种或多种含铁化合物的催化剂的观察到的失活性的比较图表。图2图表的y轴是以小数表示的催化活性,使用本技术领域内技术人员公知的任何合适方法来确定未用过的新鲜的催化剂催化活性,这里,0.9相当于测得的活性是未用过的新鲜的催化剂活性的90%。图2图表的x轴是所述催化剂面对一个100MWe燃煤电厂的平均运行条件的运行小时数。

[0086] 如上所给出的,在一种实施方式中,本发明通过使用、引入和/或递送一种或多种含铁化合物,实现了催化活性的提高和/或催化寿命的提高中的一个或两个。在一种实施方式中,与经受类似的运行条件但不经过如文中所披露的供应一种或多种铁基化合物情况下的给定催化剂的催化活性和/或催化寿命相比较,在至少约2000小时的运行时间下,催化活性的提高和/或催化寿命中的一个或两个的提高至少达到了约10%。正如本技术领域内技术人员将会明白的,各种已知的方法可用来测量各种催化剂的基准催化活性以及催化寿命,各种催化剂包括SCR催化剂。这样,为简明起见,这里省略了详细的讨论。

[0087] 在另一实施方式中,与经受类似的运行条件但不经过如文中所披露的供应一种或多种铁基化合物时的给定催化剂的催化活性和/或催化寿命相比较,本发明在至少约2000小时的运行时间下,催化活性和/或催化寿命的一个或两个可达到至少约10%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到至少约12.5%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到至少约15%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到至少约17.5%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到至少约20%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到至少约22.5%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到了至少约25%的增幅;在约2000小时的运行时间下,可达到至少约27.5%的增幅;或甚至在约2000小时的运行时间下,可达到至少约30%的增幅。此处,以及说明书和权利要求书中的任一处,个别的数值可组合起来形成其它的和/或尚未披露的范围。

[0088] 又在另一种实施方式中,与经受类似的运行条件但不接受如文中所披露的供应一种或多种铁基化合物时的给定催化剂的催化活性和/或催化寿命相比较,本发明在约2500小时的运行时间下,催化活性和/或催化寿命中的一个或两个可达到至少约10%的增幅;在约2500小时的运行时间下,可达到至少约12.5%的增幅;在约2500小时的运行时间下,可达

到至少约15%的增幅；在约2500小时的运行时间下，可达到至少约17.5%的增幅；在约2500小时的运行时间下，可达到至少约20%的增幅；在约2500小时的运行时间下，可达到至少约22.5%的增幅；在约2500小时的运行时间下，可达到至少约25%的增幅；在约2500小时的运行时间下，可达到至少约27.5%的增幅；或甚至在约2500小时的运行时间下，可达到至少约30%的增幅。此处，以及说明书和权利要求书中的任一处，个别的数值可组合起来形成其它的和/或尚未披露的范围。

[0089] 又在另一种实施方式中，与经受类似的运行条件但不经受如文中所披露的供应一种或多种铁基化合物时的给定催化剂的催化活性和/或催化寿命相比较，本发明在约3000小时的运行时间下，催化活性和/或催化寿命中的一个或两个可达到至少约10%的增幅；可达到至少约12.5%的增幅；可达到至少约15%的增幅；可达到至少约17.5%的增幅；可达到至少约20%的增幅；可达到至少约22.5%的增幅；可达到至少约25%的增幅；可达到至少约27.5%的增幅；或甚至可达到至少约30%的增幅。又在另一种实施方式中，与经受类似的运行条件但不经受如文中所披露的供应一种或多种铁基化合物时的给定催化剂的催化活性和/或催化寿命相比较，本发明在约3500小时、约4000小时、约4500小时、约5000小时、约6000小时、约7000小时、约7500小时、约8000小时、约9000小时、约10000小时、约11000小时、约12000小时、约13000小时、约14000小时、约15000小时或甚至约16000小时的运行时间下，催化活性和/或催化寿命中的一个或两个可达到至少约10%的增幅；可达到至少约12.5%的增幅；可达到至少约15%的增幅；可达到至少约17.5%的增幅；可达到至少约20%的增幅；可达到至少约22.5%的增幅；可达到至少约25%的增幅；可达到至少约27.5%的增幅；或甚至可达到至少约30%的增幅。此处，以及说明书和权利要求书中的任一处，个别的数值可组合起来形成其它的和/或尚未披露的范围。

[0090] 本领域技术人员已知，煤中的磷含量可以通过各种已知的方法确定。因此，在此情况下，本发明不限于任意一定范围的铁化合物。相反的，使用过量的化学计量比。在一种实施方式中，铁对磷的过量的化学计量比在约2.5:1至10:1的范围内，或从约3:1至9:1，或从约3.5:1至8:1，或从约4:1至7.5:1，或从约5:1至7:1，或从约5.5:1至6.5:1，或甚至约为6:1。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分，可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。

[0091] 在另一个实施方式中，当所用的煤式粉末河谷煤/褐煤的时候，用于本发明的一种或多种铁化合物的量在特定范围内。在此实施方式中，用于粉末河谷煤/褐煤的一种或多种铁化合物的量表示为每1000磅煤中所含的一种或多种铁化合物（下文中仅在此情况下称为“铁”）的含量（单位为磅）。在一个实施方式中，所述一种或多种铁化合物的用量为大约5磅“铁”/1000磅煤至大约20磅“铁”/1000磅煤。在另一实施方式中，所用的一种或多种铁化合物的量的范围是每1000磅煤中的“铁”约为5.5磅至每1000磅煤中的“铁”约为17.5磅，或从每1000磅煤中的“铁”约为6磅至每1000磅煤中的“铁”约为15磅，或从每1000磅煤中的“铁”约为7磅至每1000磅煤中的“铁”约为12.5磅，或从每1000磅煤中的“铁”约为7.5磅至每1000磅煤中的“铁”约为10磅，或甚至从每1000磅煤中的“铁”约为8磅至每1000磅煤中的“铁”约为9磅。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分，可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。

[0092] 在另一实施方式中，其中，采用了如上所定义的铁基化合物和卤化物化合物，以重

量为基础相比,一种或多种铁基化合物的量与一种或多种卤化物化合物的量之比,其范围是约95重量份的一种或多种铁基化合物比约5重量份的一种或多种卤化物化合物。在另一实施方式中,一种或多种铁基化合物对一种或多种卤化物化合物的重量比的范围为约95:5至约75:25,或从约93.5:6.5至约80:20,或从约92:8至约82.5:17.5,或从约91:9至约85:15,或甚至从约90:10至约87.5:12.5。因此,在一种实施方式中,如果用到一种或多种卤化物化合物,则一种或多种卤化物化合物的量可通过本段所披露的比例根据任何上述的一种或多种铁基化合物的量进行计算。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分,可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。

[0093] 在另一实施方式中,如果为了控制烟道气或燃烧气体中的汞而结合本发明使用一种或多种卤化物,则一种或多种卤化物化合物的注入速率基于一个100Mwe的燃煤电厂的非限制性的实例。在该情形中,一种或多种卤化物化合物的注入速率(如果在溶液中的话)是在每小时约0.25加仑至每小时约10加仑的范围内,或从每小时约0.5加仑至每小时约5加仑,或甚至从每小时约1加仑至每小时约4加仑。在另一实施方式中,不管电厂或燃烧设备的规模如何,一种或多种卤化物化合物(例如,溴化物、氯化物或碘化物)以能够足以产生以下浓度卤化物的任何的速率供应到烟道气或燃烧气体,该浓度在约10ppm至约200ppm之间,或从约25ppm至约175ppm,或从约50ppm至约150ppm。应该指出的是,根据产生烟道气或燃烧气体的装置上合适位置内的排放物控制技术,可能希望使用较低浓度的卤化物,以防止对如此下游排放技术产生任何类型的有害影响。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分,可以将独立的范围值(即使是不同的实施方式中的范围值)结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。

[0094] 鉴于以上所述,本技术领域内技术人员将会认识到,根据本发明的工艺过程,将要求的铁量供应到烟道气或燃烧气体所需的一种或多种铁或铁基化合物的量,将根据产生如此烟道气或燃烧气体的装置的大小而变化。对于一种或多种卤化物化合物也可如此。即,本技术领域内技术人员将会认识到,根据本发明的工艺过程,将要求的卤素量供应到烟道气或燃烧气体所需的一种或多种卤化物化合物的量,将根据产生如此烟道气或燃烧气体的装置的尺寸而变化。因此,本发明不仅限于任意特定的供应速率或者范围。

[0095] 在另一实施方式中,对于一个100Mwe的燃煤电厂,供应到烟道气或燃烧气体的卤化物溶液量(25重量%的溶液)是在每小时约0.25加仑至每小时约6加仑的范围内,或从每小时约0.5加仑至每小时约5加仑,或甚至从每小时约1加仑至每小时约4加仑。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分,可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。但是,如上所述,本发明不仅限于这些供应速率。相反,可采用任何的供应速率以达到所要求的卤化物浓度。

[0096] 正如本技术领域内技术人员将会明白到的,还有其它附加的因素会影响结合本发明各种实施方式供应的铁基化合物、含铁化合物和/或铁化合物的量。这些另外的因素包括但不限于煤或其它可燃性燃料中包含的磷的含量和/或种类;锅炉、加热器、窑、或者其它产生烟道气或燃烧气体的装置的尺寸和/或输出量;以及希望达到的化学计量比;燃烧的种类和/或方式,任何可用的设备或结构的种类和/或结构设置。

[0097] 在另一种实施方式中,结合本发明使用的一种或多种铁化合物和/或一种或多种

卤化物化合物,可以为任何粒度和/或颗粒几何形状。合适的颗粒几何结构包括但不限于球状、小片状、不规则形状、椭圆形、长方形、或者两种或更多种不同的颗粒几何形状的组合。正如本技术领域内技术人员将会明白到的,每种不同的化合物,或甚至相同的化合物,可以一种或多种颗粒几何形状的形式供应。在一种实施方式中,本发明的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物(如果是水溶性的话),既可独立地也可一起地以溶液形式供应,只要递送到烟道气或燃烧气体的活性成分不会不利地反应。在此如此的情形中,可采用至少约为15重量%的一种或多种水溶性的铁化合物和/或一种或多种水溶性的卤化物化合物的溶液浓度。在另一种实施方式中,结合本发明可采用一种或多种水溶性的铁化合物和/或一种或多种水溶性的卤化物化合物的溶液浓度至少约为20重量%、至少约为25重量%、至少约为30重量%、至少约为35重量%、至少约为40重量%、至少约为45重量%的、或甚至至少约为50重量%。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分,可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。正如本技术领域内技术人员将会明白到的,在一种实施方式中,任何的一种或多种水溶性的铁化合物和/或一种或多种水溶性的卤化物化合物的溶液浓度,分别不应超过一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物的溶解度。

[0098] 又在另一种实施方式中,本发明的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物,可以粉末形式、溶液形式、水性悬浮液形式,或上述的两种或多种形式的组合进行供给。在水性悬浮液的情形中,结合本发明使用的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物应具有合适的粒度。此外,即使不要求将本发明的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物置于水溶液中,一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物也应具有合适的粒度,在置于烟道气或燃烧气体接触时,合适颗粒的大小有利于较高程度的反应性。在一种实施方式中,通过以下方式可以满足这两个条件,可能是分别满足的,或者结合满足的:使用一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物,其中,至少约95%的颗粒具有的粒度小于约400 $\mu\text{m}$ (微米),其中至少约95%的颗粒具有的粒度小于约350 $\mu\text{m}$ (微米),其中,至少约95%的颗粒具有的粒度小于约300 $\mu\text{m}$ (微米),其中,至少约95%的颗粒具有的粒度小于约250 $\mu\text{m}$ (微米),其中,至少约95%的颗粒具有的粒度小于约200 $\mu\text{m}$ (微米),或甚至其中,至少约95%的颗粒具有的粒度小于约175 $\mu\text{m}$ (微米)。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分,可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。

[0099] 尽管不限于此,但是适合用于本发明的铁化合物是购自普林斯农产品公司(Prince Agri Products)(美国新泽西州里奇菲尔德公园的非伯动物健康公司(Phibro Animal Health Corporation located in Ridgefield Park, New Jersey)的子公司)的碳酸亚铁(II)。所述碳酸亚铁(II)是一种粉末状的化合物,其中至少约95%的颗粒的粒度小于200 $\mu\text{m}$ (微米)。另外,该产物中的碳酸亚铁(II)浓度约为80重量%,余下的20重量%基本上均为对于该应用呈非反应活性的成分。结合本发明使用的合适的卤化物化合物(如果如此要求的话)则是溴化钙,其可购自特彻化学公司(Tetra Chemical)(位于德克萨斯州的伍德兰德市)。

[0100] 在结合本发明使用一种或多种水性悬浮液的情形中,如此的水性悬浮液可进一步包括合适量的一种或多种抗沉降剂、悬浮剂、增稠剂或乳化剂。合适的抗沉降剂、悬浮剂、增

稠剂或乳化剂包括但是不限于聚丙烯酸钠、卡波姆、丙烯酸盐/酯、和无机增稠剂。其它合适的抗沉降剂、悬浮剂、增稠剂或乳化剂是本领域技术人员已知的，因此为了简洁起见，在本文中不再进行讨论。在另一个实施方式中，可以通过搅拌完成合适的悬浮或乳化，无需使用一种或多种抗沉降剂、悬浮剂、增稠剂或乳化剂。在另一个实施方式中，可以在搅拌的同时使用一种或多种抗沉降剂、悬浮剂、增稠剂或乳化剂的组合。

[0101] 又在另一种实施方式中，本发明的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物应独立地具有以下重量百分比的纯度：至少约为50重量%、至少约为55重量%、至少约为60重量%、至少约为65重量%、至少约为70重量%、至少约为75重量%、至少约为80重量%、至少约为85重量%、至少约为90重量%、至少约为95重量%，或甚至至少约为99重量%或更高。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分，可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。

[0102] 对于所述一种或多种铁化合物中不是“铁化合物”的组分，这些杂质在本发明所处的环境箱应当是非活性的。或者，如果是反应活性的，则这些杂质应当可以很容易俘获、除去和/或隔离，或者应当不会对下游的任意催化剂造成显著的进一步污染。又在另一种实施方式中，在结合本发明使用的任何的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物中，含磷化合物杂质量应独立地小于约5重量%、小于约2.5重量%、小于约1重量%、小于约0.5重量%、小于约重量0.25%、小于约0.1重量%，或甚至小于约0.01重量%。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分，可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。又在另一种实施方式中，在结合本发明使用的任何的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物中，含磷化合物杂质量应为零。即，在该实施方式中，结合本发明使用的一种或多种铁化合物和/或一种或多种卤化物化合物，应独立地没有任何含磷化合物。

[0103] 虽然无意受限于理论，但据信本发明利用了在磷化合物之间或含磷化合物之间的各种较佳的反应，从而隔离了对SCR催化剂的活性或寿命的提高有害的各种磷化合物和含磷化合物。因此，本文所讨论的反应是非限制性的，在燃烧气流和/或烟道气流中可以发生其它的反应。

[0104] 在另一种实施方式中，本发明涉及注入碳酸铁、其它合适的铁化合物的系统和方法，或使一种或多种铁化合物和一种或多种非铁含卤化物化合物与加热炉中煤混合的系统和方法，以用Fe活性位点来补充SCR催化剂表面上的活性催化位点，同时实现汞的氧化。在一个实例中，注入的材料是碳酸铁（约为90重量%）和非含铁的含卤素化合物（例如，10重量%的溴化钙）的混合物。正如本技术领域内技术人员所公知的，在煤燃烧过程中，煤灰（包括但不限于PRB煤灰）中存在的任何铁在其与各种硅酸盐和/或铝酸盐结合（或是被结合）时，这些铁不具有催化活性。在PRB煤中，铁总量中大于90%的铁作为结合的矿物，这就是说，在燃烧过程中大部分铁被捕获在玻璃状的硅石和/或氧化铝内，由此，不能参与任何其它的化学反应。因此，本发明通过单独地注入铁而提供“游离”铁，尽管不希望囿于任何一个理论，但可以相信“游离”铁停留在和/或沉淀在飞灰的表面上，使其能参与进一步的化学反应。

[0105] 含有如上所定义的“游离”铁的混合材料然后可提供铁，以提高除NO<sub>x</sub>的催化剂的催化活性和/或催化寿命，同时，如果这样提供的话，则本发明的一种或多种卤化物化合物

中的卤素部分可用来帮助或实现汞的氧化。尽管不希望囿于任何一个理论,但可以相信,当飞灰沉淀在SCR催化剂的表面上时,由于注入的过程而在飞灰表面上的铁或沉淀在催化剂上的铁,提供氨和NO<sub>x</sub>可反应而形成N<sub>2</sub>和水的位点。当铁以低的注入速率连续地注入时,任何变得衰竭的活性铁的位点,以合理的速率被新铁的位点替代,由此,当与以上详细解释过的类似的未处理的催化剂相比较时,允许延长和/或增加催化寿命和/或催化活性。一种或多种卤化物化合物中的卤素部分,将单质汞氧化成其氧化的形式,使得通过下游的湿法或干法涤气器或PAC注入法而去除汞变得更加容易。

[0106] 尽管不希望囿于任何一个实例,但从一个100MWe燃煤电厂的碳酸铁的长期注入试验中可提供数据来支持本发明。在催化剂暴露于燃烧烟道气之前,由XRF(X射线荧光)技术对催化剂作的分析表明,催化剂表面上和体积内存在的铁可忽略不计。在大约运行2000小时和注入FeCO<sub>3</sub>之后,取得催化剂试样并通过XRF进行分析。该试样显示表面上有0.35%的铁,体积内有0.13%的铁。先前使用过的催化剂(没有从同样场所注入FeCO<sub>3</sub>),在11000小时运行之后,表面上有0.26%的铁,体积内有0.06%的铁。在注入碳酸铁之前作的基准试验表明,在空气加热器出口处的烟道气中的SO<sub>3</sub>浓度小于1ppm。在外加8000小时的运行之后,在空气加热器出口处测得的SO<sub>3</sub>浓度约为2.6ppm。这证明注入到加热炉内的铁确实到达了SCR。SO<sub>3</sub>浓度的增加可关联到催化剂表面上铁的存在,因为铁也是将SO<sub>2</sub>转换到SO<sub>3</sub>的良好催化剂。

[0107] 如上所述,图2示出了带有和不带有铁注入的催化剂性能。上方的曲线(用“x”表示的那条)是最初预期的催化剂失活曲线。该催化剂预计维持运行约16000小时。下方的曲线(带有菱形)显示该催化剂的实际特性。由于磷失活的缘故,催化剂实际仅维持6800小时运行。中间的线(带有三角形)显示经过至少本发明铁化合物注入处理的催化剂的性能。该实例中的催化剂在安装时不是新的,而再生过的催化剂,初始活性比未用过的催化剂低15%的活性。

[0108] 因此,在一种实施方式中,本发明通过注入一种或多种含铁化合物对除NO<sub>x</sub>的反应提供额外的位点,由此,能够显著地提高SCR催化剂的寿命和/或催化活性,超过目前所能接受的或所认定的寿命时间。当本发明的一种或多种卤化物被采用时,一种或多种卤化物化合物提供卤素成分,其允许增强汞的氧化,并能够用任何合适技术(例如,AQCS(空气质量管理)设备)在下游除去汞。

[0109] 在另一种实施方式中,本发明寻求通过在针对上述含铁的化合物而在本文所述的任意点添加至少一种金属化合物,来控制在烟道气或水性环境中的至少一种中的极小的气相硒的量和/或硒形态的性质,该水性环境出现在一种或多种排放物控制装置(例如,WFGD)中。又在另一种实施方式中,本发明涉及通过在针对上述含铁的化合物而在本文所述的任意点添加至少一种金属化合物,来控制、减轻和/或减少用于锅炉、加热器、窑、或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置(例如设置在发电站、炼油厂等地的装置)的一或更多件排放物控制设备中所含的硒的量和/或由其排放的硒的量的方法和设备。又在另一种实施方式中,本发明涉及通过在湿烟道气脱硫(WFGD)装置和/或干烟道气脱硫(DFGD)装置(即,也称为半干燥烟道气脱硫装置,其包括但不限于喷雾干燥吸附器(SDA)、循环干式气体洗涤器(CDS)等)上游添加至少一种金属(例如,铝金属添加剂,或过渡金属添加剂例如铁,镍,锌,铜或其它过渡金属)添加剂,来控制气相和/或水相硒形态的方法和设备。基于上述,在图1

中,当使用术语“SDA”时,应视为其包括所有类型的DFGD装置。

[0110] 在另一种实施方式中,本发明寻求控制在至少一种胺基燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程中的极少的气相硒的量和/或硒形态的性质。在各种胺基燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程中,其中所用的胺因为暴露于SO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>,热量,O<sub>2</sub>,和其它降解产物而开始降解。因为大的胺体积或库存,需要燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程,胺降解体积非常大,并需要再生胺来使运行更加经济。这通常通过热回收装置来进行,其形成大量的热污泥和/或废弃产物。已观察到因为再次循环过程,在进口气体中存在的硒被热回收装置中的形成热污泥过程去除(对于使用热回收的所有胺都如此)。因为热回收过程的性质,其浓缩从循环溶液去除的产物例如硒。这使得热污泥变成有害的废弃物,当将这些过程商业化变成需要解决的额外的问题。当硒溶解于废弃物流时,可能需要关闭燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程,直到解决硒的问题。通过在燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程上游通过添加本发明的一种或多种金属添加剂绑定硒,这允许连续地运行CO<sub>2</sub>捕集过程,而无需考虑浓缩的含硒的废弃物。

[0111] 合适的金属化合物包括铁,铝,镍,锌,铜,或它们中两种或更多种的混合物的可溶于水的或不溶于水的化合物,不管它们是无机还是有机化合物。合适的含铁的化合物包括但不限于粉末化的、固体、水性(无论是水性基悬浮液还是水性基乳液)和/或可溶于水的形式的含铁的化合物,其包括但不限于,金属铁,一种或多种铁氧化物,铁碳酸盐,铁(II)乙酸盐(例如,Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),铁(II)硝酸盐(例如,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),铁(III)硝酸盐(例如,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O或Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O),铁(II)硫酸盐(例如,FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O,FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O或FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),铁(III)硫酸盐(例如,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O),铁(II)溴化物(例如,FeBr<sub>2</sub>),铁(III)溴化物(例如,FeBr<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>或FeBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),铁(II)氯化物(例如,FeCl<sub>2</sub>,FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O或FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,FeBr<sub>2</sub>),铁(III)氯化物(例如,FeCl<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,FeCl<sub>3</sub>·2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O或FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),铁(II)碘化物(例如,FeI<sub>2</sub>或FeI<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),铁(III)碘酸盐(例如,Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),或它们中两种或更多种的混合物。合适的含铝的化合物包括但不限于粉末化的、固体、水性(无论是水性基悬浮液还是水性基乳液)和/或可溶于水的或不溶于水的形式的含铝的化合物,其包括但不限于,金属铝,铝乙酸盐(例如,Al(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>),铝溴酸盐(例如,Al(BrO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O),铝溴化物(例如,AlBr<sub>3</sub>,Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>,AlBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O或AlBr<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O),铝氯化物(例如,AlCl<sub>3</sub>,Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>或AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),铝氟化物(例如,AlF<sub>3</sub>,AlF<sub>3</sub>·3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O或AlF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O),铝氢氧化物(例如,Al(OH)<sub>2</sub>),铝碘化物(例如,AlI<sub>3</sub>,Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>或AlI<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),铝硝酸盐(例如,Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O),铝氧化物(例如,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O),铝硫酸盐(例如,Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>或Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O),或它们中两种或更多种的混合物。合适的含镍的化合物包括但不限于粉末化的、固体、水性(无论是水性基悬浮液还是水性基乳液)和/或可溶于水的形式的或者不可溶于水中的含镍的化合物,其包括但不限于,金属镍,镍乙酸盐(例如,Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>或Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),镍溴酸盐(例如,Ni(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),镍溴化物(例如,NiBr<sub>2</sub>或NiBr<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O),镍碳酸盐或碱式镍碳酸盐(例如,NiCO<sub>3</sub>,2NiCO<sub>3</sub>·3Ni(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O或翠镍矿(zaratite)),镍氯化物(例如,NiCl<sub>2</sub>或NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),镍氟化物(例如,NiF<sub>2</sub>),镍氢氧化物(例如,Ni(OH)<sub>2</sub>或Ni(OH)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O),镍碘酸盐(例如,Ni(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或Ni(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),镍碘化物(例如,NiI<sub>2</sub>),镍硝酸盐(例如,Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),镍氧化物(例如,NiO),镍硫酸盐(例如,NiSO<sub>4</sub>,NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O或NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O),或它们中两种或更多种的混合物。

[0112] 合适的含铜的化合物包括但不限于粉末化的、固体、水性(无论是水性基悬浮液还

是水性基乳液)和/或可溶于水或不可溶于水的形式的含铜的化合物,其包括但不限于,金属铜,铜乙酸盐(例如,Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CuO·6H<sub>2</sub>O或Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O),铜溴酸盐(例如,Cu(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),铜溴化物(例如,CuBr,Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>或CuBr<sub>2</sub>),铜三氧溴化物(copper trioxybromide)(例如,CuBr<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>),铜碳酸盐或碱式铜碳酸盐(例如,Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>或2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>),铜氯化物(例如,CuCl,Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,CuCl<sub>2</sub>或CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),铜氟化物(例如,CuF,Cu<sub>2</sub>F<sub>2</sub>,CuF<sub>2</sub>或CuF<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),铜氢氧化物(例如,Cu(OH)<sub>2</sub>),铜碘酸盐(例如,Cu(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或Cu<sub>3</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O),铜碘化物(例如,CuI或Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>),铜硝酸盐(例如,Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O或Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O),铜氧化物(例如,Cu<sub>2</sub>O,CuO,CuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O或Cu<sub>4</sub>O),铜硫酸盐(例如,Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,CuSO<sub>4</sub>或CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O),或它们中两种或更多种的混合物。合适的含锌的化合物包括但不限于粉末化的、固体、水性(无论是水性基悬浮液还是水性基乳液)和/或可溶于水的或不溶于水形式的含锌的化合物,其包括但不限于,金属锌,锌乙酸盐(例如,Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>或Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),锌溴酸盐(例如,Zn(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),锌溴化物(例如,ZnBr<sub>2</sub>),锌碳酸盐(例如,ZnCO<sub>3</sub>),锌氯化物(例如,ZnCl<sub>2</sub>),锌高铁酸盐(ferrate)(例如,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),锌氟化物(例如,ZnF<sub>2</sub>或ZnF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),锌氢氧化物(例如,Zn(OH)<sub>2</sub>),锌碘酸盐(例如,Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),锌碘化物(例如,ZnI<sub>2</sub>),锌硝酸盐(例如,Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O或Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),锌氧化物(例如,ZnO或ZnO<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O),锌硫酸盐(例如,ZnSO<sub>4</sub>,ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O或ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),或它们中两种或更多种的混合物。

[0113] 应指出,尽管上文列出了各种含金属的化合物的水合形式,但本发明不限于上述的水合形式。相反,如果可能,上述含金属的化合物的任何相应的无水形式也可与本发明联用。基于上述,本文所述的含金属的化合物应理解成无论给出的这种结构式是否具有“结合水”,都同时包括水合形式或无水形式。

[0114] 又在另一种实施方式中,本发明可包括使用至少一种含高岭土的化合物来控制气相钠和钾化合物,如美国专利号8,303,919所述,该文的全部内容和教导通过引用纳入本文。

[0115] 基于上述,在一种实施方式中,本发明涉及使得能控制用于锅炉、加热器、窑或其它的会产生烟道气或燃烧气体的装置的一种或多种排放物控制装置/设备中的气相硒和/或水性硒的方法和/或设备。虽然无意受限于理论,但据信添加一种或多种含金属的化合物通过下述方式使得能气相和/或水相捕集硒:改变硒形态,由此得到硒化合物,与不添加本发明的一种或多种含金属的化合物时所得的硒化合物相比,该硒化合物在水或其它水性溶液中的溶解度更低。如上所述,本发明同时适用于WFGD和DFGD系统,并使得能控制、减轻和/或减少例如WFGD的流出物、WFGD的浆料溶液、由DFGD导致的颗粒物质等中的硒。虽然无意受限于理论,但在一种实施方式中,本发明实现将气相和/或液体/水相中的硒形态改变成氧化状态和/或硒化合物(例如,包括但不限于,不可溶的亚硒酸盐化合物和/或不可溶的硒化物化合物等),其具有低溶解度(这里定义为在SATP下在水中的溶解度小于约0.1克/100毫升,小于约0.01克/100毫升,小于约0.001克/100毫升,小于约0.0001克/100毫升,小于约1x10<sup>-5</sup>克/100毫升,或小于约1x10<sup>-6</sup>克/100毫升);基本上没有溶解度(这里定义为在SATP下在水中的溶解度小于约1x10<sup>-7</sup>克/100毫升,小于约1x10<sup>-8</sup>克/100毫升,或甚至小于约1x10<sup>-9</sup>克/100毫升);或甚至在水或水性溶液中的可行的零溶解度(这里定义为在SATP下在水中的溶解度小于约1x10<sup>-10</sup>克/100毫升,或小于约1x10<sup>-11</sup>克/100毫升,或小于约1x10<sup>-12</sup>克/100毫

升, 小于约 $1\times10^{-13}$ 克/100毫升, 或小于约 $1\times10^{-14}$ 克/100毫升, 或小于约 $1\times10^{-15}$ 克/100毫升, 或甚至小于约 $1\times10^{-16}$ 克/100毫升), 这导致可将更低量的硒“排放”和/或“沥出”进入周围环境(例如, 河流、湖泊、地下水等)。如本文所定义,SATP称作“标准环境温度和压力”, 并在本文中定义为等同于温度为298.15K(即, 25°C或77°F)和绝对压力为100kPa(即, 14.504psi或0.986atm)。此处, 以及说明书和权利要求书中的任一处, 个别的数值可组合起来形成其它的和/或尚未披露的范围。

[0116] 又在另一种实施方式中, 可通过使用或不使用下述的一种或多种操作来实现本发明的硒控制: (i) 使用本文所述的任意合适的汞控制技术通过汞氧化和捕集控制烟道气中的汞; (ii) 控制气相钠和/或气相钠化合物中的一种或多种; 和/或 (iii) 控制气相钾和/或气相钾化合物中的一种或多种。又在另一种实施方式中, 本发明利用至少一种含铁的化合物来如上所述地同时控制气相磷和气相和/或水性硒。在该本发明的其它实施方式中, 以任何方式供应以及在如上所述的任意位置供应的含铁的化合物的量可与上文针对控制气相磷所述的量相同。在另一种实施方式中, 根据本发明的该实施方式供应的含铁的化合物或其它含金属的化合物的量不限于任何一种量。

[0117] 在一种实施方式中, 如本领域普通技术人员所知, 在通过任意合适的已知方法测定待燃烧的煤中的硒含量之后, 可利用过量的化学计量比。在一种实施方式中, 金属(例如, 通过一种或多种含金属的化合物形成的铁、铝、镍、锌和/或铜)和硒的过量化学计量比是约2.5:1至约10:1, 或约3:1至约9:1, 或约3.5:1至约8:1, 或约4:1至约7.5:1, 或约5:1至约7:1, 或约5.5:1至约6.5:1, 或甚至约6:1。在此处以及说明书和权利要求书中的其它部分, 可以将独立的范围值结合起来得到另外的以及/或者未揭示的范围。应理解, 在其中利用含铁的化合物的本发明的那些实施方式中, 可能无需添加任何额外的含铁的化合物来控制、减少和/或减轻烟道气和/或水/水性溶液中不利的硒物质和/或硒化合物的量, 因为在一些实施方式中, 用来控制上述气相磷的过量含铁的化合物的量足以控制硒形态的性质。

[0118] 至于本发明的其它化石燃料相关的实施方式, 关于这些实施方式的用来去除气相磷和/或一种或多种气相磷化合物的本发明的一种或多种含铁的化合物的量在涉及本发明的各种基于煤的实施方式所详细描述的一个或多个范围之内。在另一种实施方式中, 本发明涉及用于减少一种或多种气相化合物例如磷、钠和/或钾化合物对SCR催化剂的催化活性的影响。在这些实施方式中, 在燃烧其它类型化石燃料(例如, 燃料油)时, 可将上述涉及各种煤的实施方式所详细描述的相同类型的化合物以及它们的相同的用量来控制一种或多种气相磷、钠和/或钾化合物。又在另一种实施方式中, 本发明涉及将上文涉及控制一种或多种气相磷、钠和/或钾化合物以及控制一种或多种汞和/或硒所述的各种实施方式与燃烧任何类型的化石燃料(例如, 燃料油)结合使用。同样地, 用来控制这种一种或多种气相化合物、汞和/或硒的化合物类似于上述详细的实施方式, 并等效地应用于本发明的任何其它的化石燃料实施方式。

[0119] 基于上述, 下面的本发明的实施方式适用于本文所述的任意的化石燃料。在一种这样的实施方式中, 本发明涉及一种控制烟道气中和/或至少一件排放物控制设备中硒形态的方法, 所述方法包括下述步骤: (a) 在使烟道气进入SCR之前, 向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含金属的化合物; 和 (b) 允许至少一种含金属的化合物与燃烧区、烟道气、气相和/或至少一件排放物控制设备中存在的任何硒和/或硒化合物反应, 其中所

述方法允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量和/或来自一或更多件排放物控制设备的硒的量,其中所述至少一种含金属的化合物选自一种或多种有机含铁的化合物,一种或多种含铝的化合物,一种或多种含镍的化合物,一种或多种含铜的化合物,一种或多种含锌的化合物,或它们中任意两种或更多种的混合物。

[0120] 在另一种实施方式中,本发明涉及一种控制烟道气中和/或与燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程结合的至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:(I)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供至少一种含金属的化合物;和(II)允许所述至少一种含金属的化合物与燃烧区、烟道气、气相和/或至少一件排放物控制设备中存在的任何硒和/或硒化合物反应,其中所述方法允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量,来自一或更多件排放物控制设备的硒的量和/或至少一种胺化合物中的硒的量,该至少一种胺化合物与燃烧后CO<sub>2</sub>捕集过程联用。

[0121] 又在另一种实施方式中,本发明涉及一种同时增加SCR催化剂活性寿命和控制烟道气中的硒形态和/或至少一件排放物控制设备中硒形态的方法,所述方法包括下述步骤:(A)在使烟道气进入SCR之前,向加热炉或锅炉的燃烧区或烟道气流提供一种含铁的化合物;和(B)在使烟道气进入SCR之前,同时允许至少一种含铁的化合物与燃烧区或烟道气中存在的任何气相磷化合物或含磷的化合物以及燃烧区、烟道气、气相和/或至少一件排放物控制设备中存在的任何硒和/或硒化合物反应,其中所述方法实现在至少约2,000小时的运行时间后,使催化活性和/或催化寿命中之一个或两个增加至少约10%同时允许控制一种或多种气相中和/或至少一件排放物控制设备中的硒形态,由此导致减少烟道气中排放的硒的量和/或来自一或更多件排放物控制设备的硒的量。

[0122] 尽管已经详细地显示和描述了本发明的具体实施方式以图说明本发明的应用和原理,但应该理解到,本发明决不意图局限于此,且本发明可以其它方式实施,而不会脱离如此的原理。在本发明的某些实施方式中,本发明的某些特征有时可优点突出地使用,而不对应地使用其它的特征。因此,所有的这些变化和实施方式都适当地包括在所附权利要求书的范围之内。

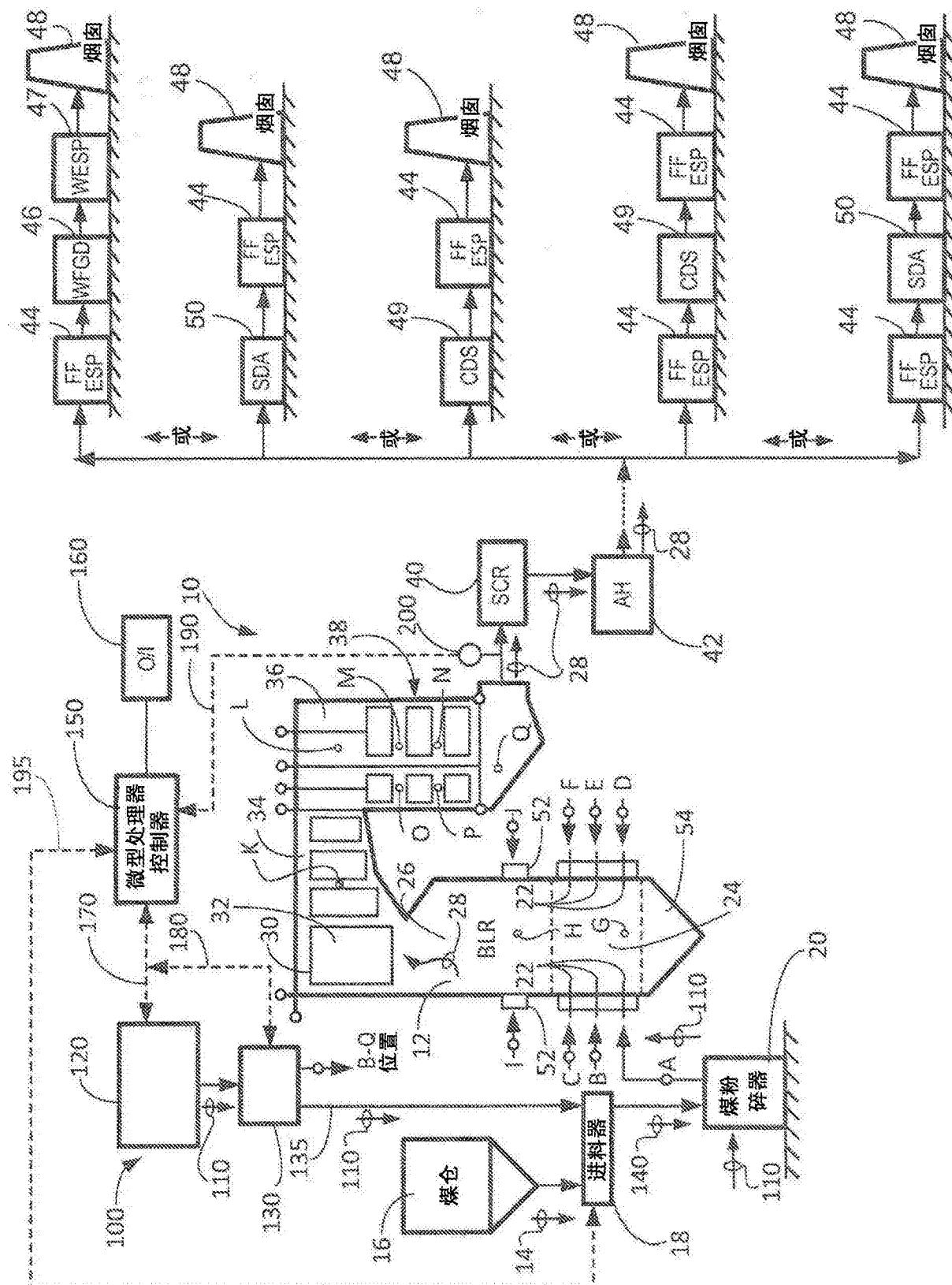


图1

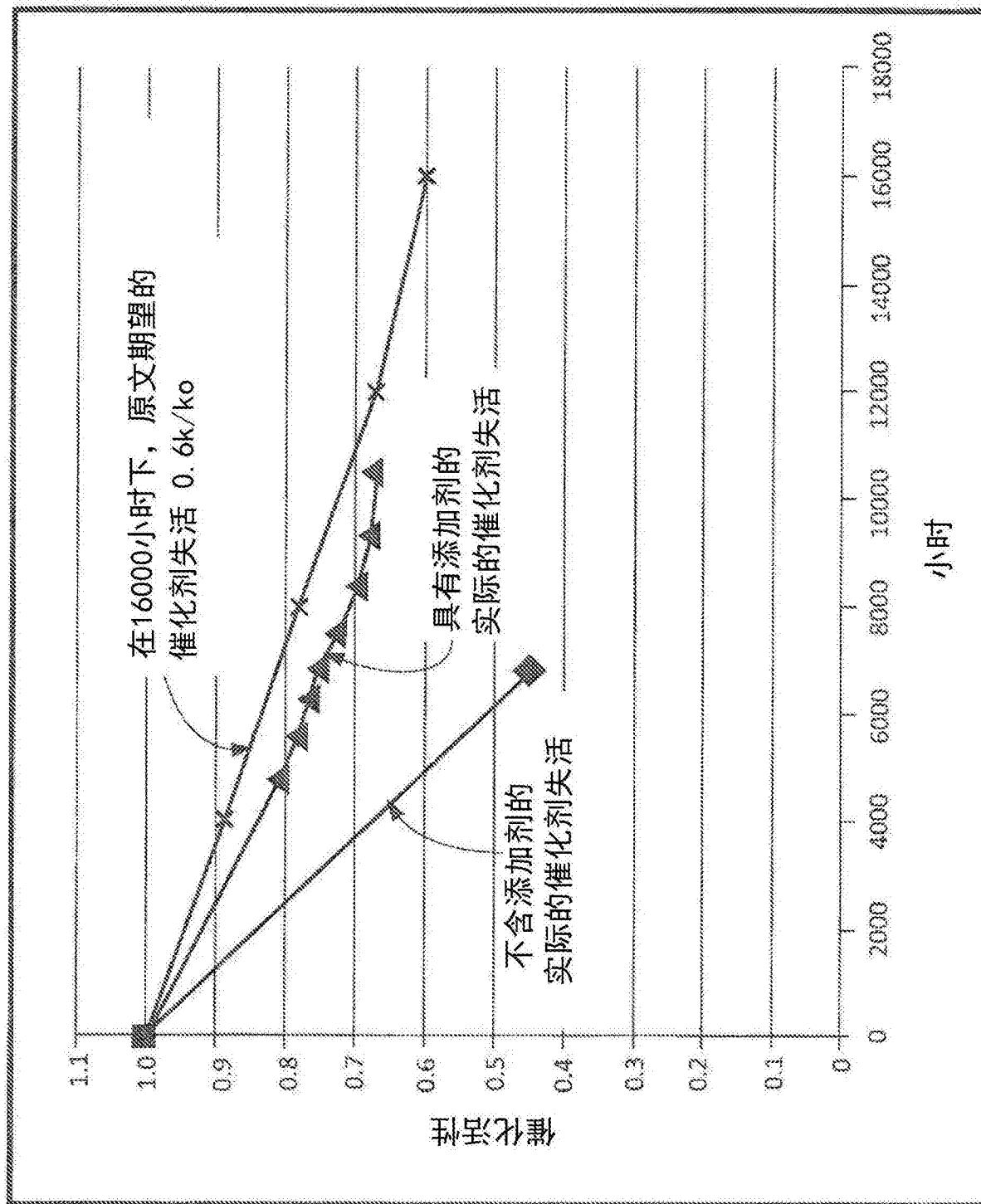


图2