



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105120982 B

(45)授权公告日 2017.07.07

(21)申请号 201480021300.6

(22)申请日 2014.02.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105120982 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据
61/764,712 2013.02.14 US
13/841,801 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/014605 2014.02.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/126749 EN 2014.08.21

(73)专利权人 卡尔冈碳素公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 理查德·A·明娜

沃尔特·G·特拉姆珀斯

(74)专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司 11298

代理人 杨本良 文琦

(51)Int.Cl.
B01D 53/14(2006.01)
B01D 53/64(2006.01)
B01D 53/79(2006.01)

(56)对比文件
US 2012/0244355 A1,2012.09.27,
WO 2012/030560 A1,2012.03.08,
CN 102131562 A,2011.07.20,
CN 102764581 A,2012.11.07,
CN 102553522 A,2012.07.11,

审查员 王文娟

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

用于从烟气中去除汞的增强吸附剂配方

(57)摘要

本文中提供了一种汞吸附剂,以及一种通过向烟气气流中添加无卤含氮化合物来增强活性炭的从烟气中去除汞的性能的方法。这样的组合物和方法以降低的吸附剂喷射率提供了提高的汞吸附。

1. 一种汞吸附剂, 包含:
吸附材料; 以及
添加剂混合物, 该添加剂混合物包含:
卤素源; 以及
无卤含氮化合物, 所述无卤含氮化合物选自由磷酸铵盐、混合盐磷酸铵、焦磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵及其组合所组成的组。
2. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述无卤含氮化合物选自由磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、焦磷酸铵及其组合所组成的组。
3. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述卤素源包含无机卤素盐或溴、碘或氯。
4. 根据权利要求3所述的汞吸附剂, 其中所述无机卤素盐选自由次氯酸钙、次溴酸钙、次碘酸钙、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化铵、溴化铵、碘化铵、三氯化钾、三溴化钾、三碘化钾及其组合所组成的组。
5. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述卤素源包含含氮卤素盐。
6. 根据权利要求5所述的汞吸附剂, 其中所述含氮卤素盐包含由氯、溴、碘或氟或其组合与铵、氨、胺、酰胺、酰亚胺、季铵、和其组合。
7. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述卤素源选自由氯、溴、碘、溴化钙、氯化铵、溴化铵、碘化铵及其组合所组成的组。
8. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述添加剂混合物以与卤素源的比例为3:1、2:1、1:1、1:2或1:3的比例包含无卤含氮化合物。
9. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述添加剂混合物在所述汞吸附剂中的总量基于所述汞吸附剂的总重量为0.5wt%至40wt%。
10. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述卤素盐的总量基于所述汞吸附剂的总重量为从1wt%至20wt%。
11. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述无卤含氮化合物的总量基于所述汞吸附剂的总重量为从1wt%至20wt%。
12. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 还包含碱性添加剂。
13. 根据权利要求12所述的汞吸附剂, 其中所述碱性添加剂选自由碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、碳酸镁、氢氧化镁、氧化镁、碳酸钠、碳酸氢钠、二碳酸氢三钠二水合物及其组合所组成的组。
14. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述汞吸附剂包含吸附材料和添加剂混合物的干掺和物。
15. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述吸附材料用所述添加剂混合物浸渍。
16. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述汞吸附剂具有1 μ m至30 μ m的平均粒径。
17. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述吸附材料选自由炭系吸附剂和非炭系吸附剂所组成的组。
18. 根据权利要求1所述的汞吸附剂, 其中所述吸附材料选自由活性炭、石墨、石墨烯、炭黑、沸石、二氧化硅、硅胶、铝矾土及其组合所组成的组。
19. 一种减少汞排放的方法, 包括:
向烟气气流中喷射吸附材料;

向所述烟气气流中喷射卤素源;以及

向所述烟气气流中喷射无卤含氮化合物,所述无卤含氮化合物选自由磷酸铵盐、混合盐磷酸铵、焦磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵及其组合所组成的组;其中所述喷射吸附材料的步骤、所述喷射卤素源的步骤和所述喷射无卤含氮化合物的步骤同时进行。

20.根据权利要求19所述的方法,其中所述吸附材料、所述卤素源和所述无卤含氮化合物是组合的。

21.根据权利要求19所述的方法,其中至少所述吸附材料在空气预热器之前被喷射到所述烟气气流中。

用于从烟气中去除汞的增强吸附剂配方

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年2月14日提交的标题为“用于从烟气中去除汞的增强吸附剂配方 (Enhanced Sorbent Formulation For Removal of Mercury From Flue Gas)”的美国临时编号61/764,712和2013年3月15日提交的标题为“用于从烟气中去除汞的增强吸附剂配方”的美国专利申请号13/841,801的优先权,上述申请通过引用以其整体并入本文。

[0003] 政府利益:不适用

[0004] 联合研究协议的参与者:不适用

[0005] 通过引用在光盘上递交的材料并入:不适用

背景技术

[0006] 汞是一种已知的环境危害,并且导致人类和非人类的动物种类的健康问题。在美国,每年大约50吨汞被释放至大气中,并且释放的一大部分来自于诸如电力设施的燃煤设施的排放。为了保障公共健康及保护环境,公用产业持续开发、试验和实施用于减少来自于其工厂的汞排放水平的系统。在含碳材料的燃烧中,期望的是拥有其中在燃烧阶段后捕获并保留汞和其他不良化合物以使其不被释放入大气的工艺。

[0007] 用于从烟气中去除汞的一个最有前途的解决方案是活性炭喷射法 (ACI)。活性炭是高度多孔、无毒、易于获得的材料,其具有对汞蒸气的高亲和性。此技术已经在市政焚化炉中实施使用。尽管ACI技术对汞去除有效,活性炭与烟气气流之间的短接触时间导致活性炭的全部吸附容量的低效使用。在炭与来自锅炉的飞灰一起在烟气气流中输送的同时,汞被吸收。然后,炭和飞灰由诸如静电除尘器 (ESP)、集尘室过滤器或湿式洗涤器的颗粒物捕获装置移除。

[0008] 在包含高浓度硫氧化物的烟气气流中,通过喷射活性炭去除汞通常被诸如三氧化硫的硫化化合物的存在而影响。在典型的烟气气流中,二氧化硫与汞的浓度可以是一百万比一以上,并且在这样的烟气气流中,三氧化硫与汞的浓度通常为二千比一。例如,高硫烟气气流可以包含从约500百万分体积比 (ppmv) 至约2500ppmv以上的二氧化硫和从约2ppmv至约20ppmv以上的三氧化硫。烟气中的水蒸气通过与三氧化硫组合形成硫酸,使该问题进一步复杂化。对于燃烧烟煤或烟煤与低等级次烟煤混合物的公用事业,硫氧化物,特别是三氧化硫的高度存在,能够成为一个为重要的顾虑。

[0009] 除了来自于煤炭燃烧的硫氧化物之外,在用于控制NO_x排放的锅炉下游的选择性催化还原 (SCR) 工艺中也可能不注意地产生三氧化硫,或者其可以被添加到烟气中以增强用于捕获飞灰的ESP设备的性能。不论其来源如何,三氧化硫可能具有超过其对影响发电厂的性能和收益的汞去除的干扰的意想不到的后果。这些后果包括系统组件的腐蚀,以及对从烟囱排出的烟羽 (plume) 的可见性和持续期间的不需要的增加。

[0010] 为了防止硫氧化物对通过喷射汞吸附剂去除汞的干扰,已经提出了数个现有技术解决方案,其中在气相中实现了总硫氧化物水平的总体减少。这些解决方案几乎全部依赖于碱性或其他反应性试剂向烟气中的大量喷射,从而与硫氧化物化学反应形成通常不干扰

由吸附剂吸附汞的盐颗粒物。在一些情况下,试剂作为干燥固体喷射(干吸附剂喷射法(DSI)),而在其他方法中,喷射试剂的水溶液,其在喷射温度下迅速挥发以形成非常细微的干燥粉末,其对烟道中的硫氧化物具有更高的反应性。例如,作为碳酸钠和碳酸氢钠的自然产生的混合物的天然碱(trona)是一种可商购材料,其被发现作为干燥反应物向烟气气流中喷射时对于控制硫氧化物有效。

[0011] 其他碱性试剂,诸如氧化钙(石灰)、氢氧化钙(熟石灰)、碳酸钙(石灰石)、碳酸镁(白云石)、氢氧化镁、氧化镁和碳酸钠,也用于控制硫氧化物排放。这些试剂的溶液喷射以Codan's SBS喷射™技术为代表,其使用化学还原剂亚硫酸氢钠和亚硫酸钠的水溶液,并且对于三氧化硫去除更有选择性且更有效。可替代的,也能够使用碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠或硫代硫酸钠的溶液。然而,所有这些材料和方法都有缺陷,即为了有效控制必须使用相对大量的试剂,并且更重要的是必须安装独立于汞吸附剂喷射系统的分离的喷射系统,增加了它们应用的成本和复杂性。在碱金属系试剂的情况下,进一步发现了这些材料对于随后销售给水泥和混凝土工业的飞灰的性质的负面影响的缺陷。尽管通过使用碱土金属系试剂避免了此缺陷,但是这些试剂带来了不希望的对ESP的抗性增加,而碱金属系试剂通常对ESP运行具有极小的影响。

[0012] 碱性或其他SO_x反应性试剂已经被并入吸附剂自身的孔结构中,其意图是在这些化合物的存在下一致性地去除硫化合物而不去除汞。已经报道了在吸附剂的主体内并入SO_x反应性材料的活性炭和其他吸附剂的大量其他实例,但是由于用于汞吸附的孔结构的大部分构造为优选用于去除硫氧化物,因此无一实例出于提供优选的解决方案的目的也不能提供优选的解决方案,所以它们都在汞去除技术上没有进展。

[0013] 对于提供用于在含有高浓度硫氧化物尤其是三氧化硫的烟气气流中去除汞的干吸附剂组合物有着需求,其不依赖于用于有效去除汞的系统中的其他地方的碱性或其他反应性试剂的独立喷射,并且在单喷射模式中内在有效。当这样的碱性或反应性试剂用作干吸附剂组合物的部分时,对于通过仅使用在吸附剂喷射点局部强化汞去除可能所需的试剂来限制这些试剂对工厂运作平衡的影响,以及避免试剂并入多孔吸附剂的主体中来提供增加的用于去除汞的机会,有着进一步的需求。在还可能需要所述碱性或反应性试剂的独立喷射时,也有着减少可能使用的这些试剂的用量的需求,其与汞的有效去除和工厂平衡问题的边际影响相一致。

[0014] 发明概述

[0015] 对于包含吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物的汞吸附剂,提供了各种实施方式。在一些实施方式中,无卤含氮化合物可以是例如碳酸氢铵盐、磷酸铵盐、混合盐磷酸铵、焦磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵等及其组合。在某些实施方式中,无卤含氮化合物可以是碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、氯化铵、焦磷酸铵及其组合。吸附材料可以是任意的吸附材料,包括但不限于炭质(carbonaceous char)、活性炭、炭黑、再生活性炭、沸石、二氧化硅、硅胶、铝钒土及其组合。

[0016] 在各种实施方式中,卤素源可以包含无机卤素盐,诸如但不限于次氯酸钙、次溴酸钙、次碘酸钙、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化铵、溴化铵、碘化铵、三氯化钾、三溴化钾、三碘化钾及其组合。在一些实施方式中,卤素源可以是含氮卤素盐,例如氯、溴、碘或氟或其组合与铵、氨、胺、酰胺、酰亚胺、季铵及其组合。

在某些实施方式中,卤素源可以是氯化钙、氯化铵、溴化铵、碘化铵、溴化钠及其组合。在一些实施方式中,卤素源可以是氯、溴和碘。

[0017] 这些实施方式的添加剂混合物可以以与卤素源的比例为约3:1、约2:1、约1:1、约1:2或约1:3或由这些范围涵盖的任意比例包含无卤含氮化合物。在一些实施方式中,添加剂混合物在汞吸附剂中的总量基于汞吸附剂的总重量可以是约0.5wt%至约40wt%。在特定实施方式中,卤素盐的总量基于汞吸附剂的总重量可以是约1wt%至约20wt%,并且在某些实施方式中,无卤含氮化合物的总量基于汞吸附剂的总重量为从1wt%至约20wt%。

[0018] 在某些实施方式中,吸附剂可以包含例如碱性添加剂的附加组分,并且在特定实施方式中,该碱性添加剂可以是碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、碳酸镁、氢氧化镁、氧化镁、碳酸钠、碳酸氢钠和二碳酸氢三钠二水合物等及其组合。

[0019] 在某些实施方式中,汞吸附剂可以是吸附材料和添加剂混合物的干掺和物。在其他实施方式中,吸附材料可以被添加剂混合物浸渍。在这样的实施方式中,汞吸附剂可以具有约1 μ m至30 μ m的平均粒径,不论汞吸附剂是干掺和物还是浸渍的吸附材料。

[0020] 其他实施方式涉及通过向烟气气流中喷射吸附材料、向烟气气流中喷射卤素源以及向烟气气流中喷射无卤含氮化合物来减少汞排放的方法。在一些实施方式中,喷射吸附材料、喷射卤素源以及喷射无卤含氮化合物的步骤同时进行。在某些实施方式中,在喷射前,能够将吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物组合,作为吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物的混合物。在特定实施方式中,在空气预热器之前向烟气气流中至少喷射吸附材料。

[0021] 还有其他实施方式涉及包括向烟气气流中喷射包含吸附材料、卤素盐和无卤含氮化合物的汞吸附剂的步骤的减少汞排放的方法,并且在特定实施方式中,在空气预热器之前向烟气气流中至少喷射吸附材料。

附图说明

[0022] 图1示出汞去除与不同铵盐配方的给料率。

[0023] 图2说明在使用不同的氨前体时汞去除的效果。

[0024] 图3图示了浸入活性炭与磷酸氢二铵样品与浸入活性炭样品的碳钢片的溴化铵相关腐蚀率的比较,以其重量随时间的增加为证。

[0025] 图4示出粉末状的B线炭的引燃温度(398.76 $^{\circ}$ C)的DSC判定。

[0026] 图5示出含30wt%溴化铵的粉末状的B线炭的引燃温度(380.51 $^{\circ}$ C)的DSC判定。

[0027] 图6示出含10wt%磷酸氢二铵的粉末状的B线炭的引燃温度(434.95 $^{\circ}$ C)的DSC判定。

[0028] 图7示出含10wt%溴化铵和20wt%磷酸氢二铵的粉末状的B线炭的引燃温度(430.40 $^{\circ}$ C)的DSC判定。

具体实施方式

[0029] 在描述本组合物和方法之前,应该理解,本发明不限于描述的特定工艺、组合物或规程,而是可以变化的。也应该理解,说明书中使用的术语仅是为了描述特定变体或实施例,并且不意味着要限制本发明的范围,其仅由所附的权利要求书限定。除非另有定义,本文中使用的所有技术和科学术语都与本领域普通技术人员普遍理解的意义相同。尽管能够

在本发明的实施方式的实践和测试中使用与本文中描述的方法和材料类似或等同的方法和材料,现在描述优选的方法、设备和材料。本文中提及的所有文献通过引用以其整体并入本文。这些背景技术不应解释为承认在先发明揭示了本发明。

[0030] 还必须注意,在本文中及所附的权利要求书中使用的单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述(the)”包括复数的指代,除非上下文另有明确指示。因此,例如,提及“燃烧室”即为提及“一个以上燃烧室”以及其本领域技术人员已知的等同物,以此类推。

[0031] 本文中使用的术语“约”意指对使用其的数字增减数值的10%。因此,约50%意指在45%-55%的范围中。

[0032] 本发明的实施方式涉及汞吸附剂,该汞吸附剂包含吸附材料和包含卤素源和无卤含氮化合物的添加剂混合物。进一步的实施方式涉及制造这样的汞吸附剂的方法,并且还进一步的实施方式涉及使用汞吸附剂从烟气中去除诸如汞的重金属的方法。本发明的吸附剂包含比当前可用的重金属吸附剂更少的卤素或卤化物,同时提供与当前可用的吸附剂类似的重金属吸附。因此,实施例的吸附剂可以以低于类似吸附剂的成本提供良好的吸附特性。

[0033] 吸附材料可以是现有技术中已知的任意吸附材料,例如炭质(carbonaceous char)、活性炭、炭黑、再生活性炭、沸石、二氧化硅、硅胶、铝钒土及其组合。在一些实施方式中,吸附材料可以是活性炭、炭质、炭黑或再生活性炭。这样的吸附材料可以具有任意的平均粒径(MPD)。例如,在一些实施方式中,吸附材料的MPD可以是约0.1 μm 至约100 μm ,并且在其他实施方式中,MPD可以是约1 μm 至约30 μm 。在还有一些实施方式中,吸附材料的MPD可以小于约15 μm ,并且在一些特定实施方式中,MPD可以是约2 μm 至约10 μm 、约4 μm 至约8 μm 、或者约5 μm 或约6 μm 。在某些实施方式中,汞吸附剂可以具有小于12 μm 的MPD,或者在一些实施方式中,小于7 μm 。在一些实施方式中,汞吸附剂具有至少约300 m^2/g 的表面积。

[0034] 卤素源可以是任意具有至少一个卤素原子的化合物,并且可以包括诸如无机卤素盐的卤素盐。本领域中已知大量的无机卤素盐,并且包括溴化物、溴酸盐、次溴酸盐、碘化物、碘酸盐、次碘酸盐、氯化物、氯酸盐和次氯酸盐。卤素种类可以是任意卤素单质,例如氯、溴、碘或氟。在一些实施方式中,卤素种类可以与例如诸如锂、钠和钾的碱金属或诸如镁或钙的碱土金属的平衡离子配对。无机卤素盐的非限定性实施例包括次氯酸钙、次溴酸钙、次碘酸钙、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化铵、溴化铵、碘化铵、三氯化钾、三溴化钾和三碘化钾等及其组合。在特定实施方式中,卤素盐可以是诸如溴化钙(CaBr_2)的溴盐,并且在一些实施方式中,卤素盐可以是含氮卤素盐,其中卤素是氯、溴、碘或氟或其组合。氮种类可以选自由铵、氨、胺、酰胺、酰亚胺和季铵等所组成的组。这样的含氮卤素盐的更具体的实例包括氯化铵、溴化铵和碘化铵。在还进一步的实施方式中,卤素源可以是有机卤化物,例如溴仿、溴乙烷、2-溴乙醇、1-溴丙烷、1-溴丁烷、2-溴丁烷、溴壬烷、以及这些化合物的氯代或碘代形式,及其组合。进一步的有机卤化物包括含脂肪链的含卤素化合物,例如1-溴戊烷、1-溴己烷、1-溴庚烷、1-溴辛烷、1-溴癸烷、1-溴十二烷、1-溴十四烷、1-溴十六烷、1-溴十八烷、以及这些化合物的氯代或碘代形式,及其组合。在特定实施方式中,卤素源可以是溴化铵。在这样的实施方式中,卤素源的氧化剂含量可以是接近或超过每100g吸附材料约0.15当量,其中一当量氧化剂定义为在氧化还原反应中与一摩尔电子反应所需的量。

[0035] 实施方式不限于特定的无卤含氮化合物,并且在某些实施方式中,无卤含氮化合物可以是中性的或非碱性的无卤含氮化合物。在一些实施方式中,无卤含氮化合物包括例如碳酸氢铵盐、磷酸铵盐、混合盐磷酸铵、焦磷酸铵盐、磷酸氢铵和磷酸二氢铵等及其组合。例如,在各种实施方式中,无卤含氮化合物可以是碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、氯化铵、焦磷酸铵及其组合。在其他实施方式中,无卤含氮化合物可以是酰胺、脲、含脲化合物或其任意组合。在这样的实施方式中,当无卤含氮化合物是酰胺时,酰胺可以是二甲基乙酰胺、乙酰胺、磺胺和尿素等或其组合。在特定实施方式中,无卤含氮化合物是尿素。

[0036] 吸附材料和添加剂混合物可以以任意方式组合,例如在一些实施方式中,添加剂组合物可以分散在液体中并且吸附剂可以与液体接触以生成浸渍的吸附剂。这样的浸渍工艺是本领域已知的,并且制造其中添加剂分散在或者物理关联在吸附材料的外表面上和孔中的吸附剂。

[0037] 在一些实施方式中,吸附材料与添加剂混合物可以共同研磨以制造作为吸附材料和添加剂的干掺和物的吸附剂。在这样的干掺和物中,吸附材料和添加剂混合物的添加剂是具有类似粒径的分离的且不同的颗粒,其不相互物理关联。因此,干掺和物吸附剂的形态与浸渍的吸附剂的形态不同。

[0038] 干掺和物中的汞吸附剂可以具有任意的平均粒径(MPD)。例如,在一些实施方式中,汞吸附剂的MPD可以是约0.1 μm 至约100 μm ,并且在其他实施方式中,MPD可以是约1 μm 至约30 μm 。在还有一些实施方式中,汞吸附剂的MPD可以小于约15 μm ,并且在一些实施方式中,MPD可以是约2 μm 至约10 μm 、约4 μm 至约8 μm 、或者约5 μm 或约6 μm 。在某些实施方式中,汞吸附剂可以具有小于约12 μm 的MPD,或者在一些实施方式中,小于7 μm 。在一些实施方式中,可以通过将活性炭与添加剂混合物共碾磨至小于约10 μm 或小于约7 μm 的MPD来提供汞吸附优于三氧化硫吸附的增加了的选择性。尽管不希望被理论所束缚,由于卤素有效地氧化汞并且碱性干扰三氧化硫的吸附,小的MPD可以提高汞吸附的选择性。

[0039] 在一些实施方式中,添加剂混合物组合物可以具有无卤含氮化合物,其与卤素源的比例为约3:1、约2:1、约1:1、约1:2、约1:3或这些示例性比例内的任意比例。添加剂组合物的总量可以随实施方式而变化,并且可以取决于汞吸附剂的用途而变化。例如,在各种实施方式中,总量基于吸附剂的总重量可以是约0.5wt%至约40wt%,并且在某些实施方式中,添加剂混合物可以是约1wt%至约30wt%、约10wt%至约30wt%、约20wt%至约30wt%、或者这些范围内的任意范围或单独的重量百分比。在进一步的实施方式中,添加剂混合物的总量可以大于或等于每100g汞吸附剂约0.30当量。

[0040] 单独地,在一些实施方式中,卤素源可以是汞吸附剂的约0.5wt%至约30wt%,并且在其他实施方式中,卤素源可以是约1wt%至约20wt%、约3wt%至约15wt%、约5wt%至约10wt%、或者这些范围内的任意范围或单独的重量百分比。在这样的实施方式中,无卤含氮化合物可以是汞吸附剂的约0.5wt%至约30wt%,并且在一些实施方式中,无卤含氮化合物可以是约1wt%至约20wt%、约5wt%至约20wt%、约10wt%至约20wt%、或者这些范围内的任意范围或单独的重量百分比。在进一步的实施方式中,无卤含氮化合物可以大于或等于每100g汞吸附剂约0.20当量。

[0041] 一般来说,诸如活性炭的吸附材料在具有高浓度酸性气体,并且尤其是诸如SO₃和/或SO₂的硫氧化物种类SO_x以及其他酸性气体的烟气气流中,以较低效率去除汞。硫氧化

物SO₂能够在吸附剂表面的催化位点的存在下,被烟气中的氧气氧化为三氧化硫。这些硫氧化物的总体吸附效果妨碍或严重干扰烟气中汞的吸附。

[0042] 硫氧化物种类的干扰可以在通常存在于烟气气流中的水的存在下进一步增强。各种实施方式的汞吸附剂可以具有内在的疏水特性。例如,当活性炭内在疏水到相比于被水润湿更容易被有机溶剂润湿的程度时,全部的活性炭不是完全疏水的,并且活性炭表面的某些部分可以呈现部分的亲水特性。在一些实施方式中,可以通过组合上述汞吸附剂和一种以上对于酸性气体去除具有高亲和性、高选择性和快速的动力学的辅助试剂来进一步增强汞去除,该辅助试剂在本文中统称为“酸性气体抑制试剂”或“酸性气体抑制剂”。在一些实施方式中,酸性气体试剂可以不物理地并入并位于汞吸附剂自身内部。而是,酸性气体试剂可以作为汞吸附剂的单独组分而提供,与吸附试剂掺混;因此,能够在汞吸附剂上保持用于汞反应和吸附的最大孔空间。在某些实施方式中,酸性气体抑制试剂可以具有对于硫反应种类具有高亲和性、高选择性和快速的动力学,并且这样的组合物在本文中称为“SO_x抑制试剂”或“SO_x抑制剂”。所得的汞吸附剂因此包含吸附材料、添加剂混合物以及一种以上SO_x抑制试剂。在各种实施方式的汞吸附剂中,可以使用本领域中已知的任意SO_x抑制试剂。例如,SO_x抑制试剂可以是氧化剂、碱性试剂、具有碱性和氧化能力两者的双重功能试剂、或者处理为特异性吸附硫氧化物的吸附试剂。

[0043] 在一些实施方式中,酸性气体或SO_x抑制试剂可以是碱性添加剂。大量碱性试剂本领域中已知的并且目前用于从烟气中去除硫氧化物种类,并且任意这样的碱性试剂可以用于本发明。例如,在各种实施方式中,碱性添加剂可以是碱金属氧化物、碱土金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐及其组合,并且在某些实施方式中,碱性添加剂可以是碳酸钙(CaCO₃;石灰石)、氧化钙(CaO;石灰)、氢氧化钙(Ca(OH)₂;熟石灰)、碳酸镁(MgCO₃;白云石)、氢氧化镁(Mg(OH)₂)、氧化镁(MgO)、碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸氢钠(NaHCO₃)和二碳酸氢三钠二水合物(Na₃H(CO₃)₂·2H₂O;天然碱)等及其组合。在各种实施方式中,碱性添加剂可以以大于或等于每100g汞吸附剂约0.15当量的浓度提供,其中一当量碱性添加剂定义为产生一摩尔氢氧根离子或与一摩尔氢离子反应所需的量。在特定实施方式中,这样的碱性添加剂可以具有相对高的表面积,例如对于未掺混材料约100m²/g。高表面积材料可以提供增强的动力学及酸性气体或SO_x缓解能力,同时与卤素化合物及其他添加的氧化剂互补以提供汞单质的氧化。因为碱性添加剂是可以与水相关联或成键的高度极性材料,在各种实施方式中,碱性试剂可以与主要的汞吸附剂组合为物理掺和物,并且一般不存在于吸附剂表面上或者包含在吸附剂孔结构中。

[0044] 在其他实施方式中,汞吸附剂可以包括从约10wt%至约70wt%、约10wt%至约60wt%、或约10wt%至约50wt%的SO_x抑制试剂,或者约15wt%至约70wt%、约15wt%至约60wt%、或约15wt%至约50wt%的SO_x抑制试剂,或者约20wt%至约70wt%、约20wt%至约60wt%、或约20wt%至约50wt%的SO_x抑制试剂。不希望被理论所束缚,增强的酸性气体和SO_x抑制可以使通过汞吸附剂增强汞吸附,并且使酸性气体或SO_x抑制试剂的浓度提高。特别是,卤化铵、卤化胺、或季铵卤化物,例如溴化铵,可以超过当前可用的吸附剂地增强汞吸附,从而提供一种汞吸附剂,其包含例如低活性炭含量但是与高活性炭含量吸附剂同样有效地从烟气气流中去除汞。相对于其在波特兰水泥中的用途,低活性炭吸附剂可以对煤炭飞灰的质量具有更少的有害影响。

[0045] 以上描述的各种实施方式的组合物可以允许在喷射的汞吸附剂中包含更高百分比的活性卤化物和碱性试剂。通过用添加剂混合物水溶液处理的添加剂混合物浸渍的汞吸附剂,例如商品化的溴化炭吸附剂、尤其是用溴单质浸渍的那些,只能够在汞吸附剂表面保留小百分比的添加剂,并且浸渍趋向于堵塞多孔汞吸附剂的孔,减少可用于汞吸附的表面积。相对而言,活性卤化物和酸性气体或 SO_x 抑制试剂在干混合物中的百分比可以大于约10wt%、大于约15wt%、大于约20wt%、或者大于约30wt%并且多达约50wt%、多达约60%、或者多达约70wt%,而不呈现汞吸附效率的减少。

[0046] 另外,各种实施方式的吸附剂在制造、储存和喷射期间,呈现出比当前可用的浸渍吸附剂增强的稳定性。例如,使用本文中描述的任意酸性气体或 SO_x 抑制试剂生产具有小于约 $15\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 的平均粒径的酸性气体或 SO_x 抑制试剂是困难的。另外,所有的酸性气体或 SO_x 抑制试剂都是稍有吸湿性的,并且卤化铵、卤化胺、或季铵卤化物的酸性气体或 SO_x 抑制试剂易于吸收水。无卤含氮化合物,例如磷酸氢二铵是亲水性的并且也易于吸收水。快速吸湿导致大量的再凝聚使得难以将酸性气体或 SO_x 抑制试剂维持在小于约 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径。不希望被理论所束缚,再凝聚可以作为汞吸附剂的结果而减少,该汞吸附剂起分离剂和竞争干燥剂的作用以减少干混合物中的湿气量,并且允许了具有小于约 $12\mu\text{m}$ 平均粒径的酸性气体或 SO_x 抑制试剂的长期储存和维持。粒径的减小还可以提供更快速及选择性的动力学,以允许增强的协同效应。

[0047] 另外,在超过10wt%至15wt%的溴单质负荷下,环境条件下的平衡气相浓度可能上升超过安全且可接受的阈值($0.66\text{mg}/\text{m}^3\text{TWA}$; $2.0\text{mg}/\text{m}^3\text{STEL}$),在操作和使用中产生问题,并且诸如卤化铵、卤化胺、或季铵卤化物的 SO_x 抑制试剂可以提供阻燃性质,即减少自热和与含金属卤化物吸附剂相关的燃烧,其中金属阳离子能够催化碳的氧化。

[0048] 汞吸附剂和添加剂可以通过任意方法组合。例如,在一些实施方式中,汞吸附剂和添加剂可以通过将材料物理混合、掺混或研磨成能够喷射入烟气气流中的单一的汞吸附剂来组合。在一些实施方式中,吸附材料和添加剂单独地研磨成粉末形式,并且然后将粉末物理掺混。其后,将粉末掺和物向诸如烟气的常见气流中喷射,或者通过其他方式使用。在其他实施方式中,可以在使用期间组合,使得吸附材料和添加剂可以保存在不同的储存器中并且同时向烟气气流中喷射。可替代地,掺和物能够作为固定床使用。

[0049] 在某些实施方式中,吸附材料和添加剂可以共碾磨。例如,在各种实施方式中,吸附材料和添加剂或添加剂混合物可以组合并且共碾磨或形成为大致相同的粒径分布的尺寸,其中在一些实施方式中,可以是小于或等于约 $12\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $10\mu\text{m}$ 、或小于约 $7\mu\text{m}$ 的平均粒径。不希望被理论所束缚,与添加至吸附剂的局部化的添加剂或添加剂混合物组合而不包含在吸附剂孔结构中来减小吸附剂的MPD,已经被发现在烟气中促进快速并选择性的汞吸附上出奇地有效,而不论三氧化硫的浓度成数量级的高于汞的水平。当汞吸附剂的全部组分组合并且共碾磨或形成为小于或等于约 $12\mu\text{m}$ 的MPD的尺寸时,此效果已经显示出特别有效。共碾磨可以通过任意方式进行。例如,在各种实施方式中,共碾磨可以使用碗式磨、辊式磨、球磨机、喷射式磨机或其他磨机或者本领域技术人员已知的用于减小干燥固体颗粒尺寸的任意研磨装置来进行。

[0050] 这样的实施方式的汞吸附剂可以包含上述的任意吸附材料、上述的任意添加剂以及上述的任何酸性气体或 SO_x 抑制试剂。在某些实施方式中,吸附材料可以是活性炭、炭黑

或再生活性炭。在一些实施方式中,例如卤化物化合物的添加剂提供了烟气气流中汞单质的快速辅助氧化,并且在特定实施方式中,卤素化合物在高温下可以比碱金属或碱土金属类似物更不稳定。在进一步的实施方式中,添加剂可以包含附加的试剂,例如附加的无卤含氮化合物。在一些实施方式中,附加的无卤含氮化合物可以是磷酸氢二铵。

[0051] 进一步的实施方式涉及通过向烟气气流中喷射包含吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物的汞吸附剂,从烟气中去除汞的方法。在一些实施方式中,能够分别地向烟气气流中喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物。在特定实施方式中,可以通过位于烟气气流不同位置的气门,向烟气中喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物的每一个。例如,可以向锅炉中引入卤素源,并且能够在锅炉上游的不同位置喷射无卤含氮化合物和吸附材料。在其他实施方式中,能够通过分离的气门在烟气气流中的相同位置喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物。在进一步的实施方式中,能够组合并同时喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物中的两个以上。例如,能够通过单一的气门同时喷射卤素源和无卤含氮化合物的混合物,并且能够通过烟气气流中的相同位置或不同位置的不同气门喷射吸附材料。在其他实施方式中,能够通过单一的气门同时喷射吸附材料和卤素源的混合物,并且能够通过烟气气流中的相同位置或不同位置的不同气门喷射无卤含氮化合物。在还进一步的实施方式中,能够同时向烟气气流中喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物。例如,能够向烟气气流中喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物的混合物。

[0052] 能够在从锅炉到集尘室的烟气气流的任意位置喷射吸附材料、卤素源和无卤含氮化合物或这些组分各种混合物。在特定实施方式中,可以在空气预热器之前(的下游)至少喷射吸附材料。如上所述,能够在烟气气流中的相同位置(即空气预热器之前)或不同位置(即空气预热器的上游或下游),喷射卤素源和无卤含氮化合物。

[0053] 在这样的组合物可以在具有高 SO_x 的烟气气流中特别有效的同时,本文中描述的吸附剂可以用于在任意烟气气流中吸附汞,而不论 SO_3 浓度如何。例如,各种实施方式的吸附剂可以用于不具有或具有极低 SO_3 含量的烟气气流,或者包含高浓度的诸如 HCl 、 HF 或 NO_x 种类的其他酸性气体的烟气气流中。在一些实施方式中,可以通过例如混合或掺混汞吸附剂与酸性气体或 SO_x 抑制试剂添加剂,在向烟气气流中喷射之前组合汞吸附剂和酸性气体或 SO_x 抑制试剂添加剂。在其他实施方式中,汞吸附剂和酸性气体或 SO_x 抑制试剂添加剂可以单独地向烟气气流中喷射,并且在烟气气流自身中组合。在这样的实施方式中,酸性气体或 SO_x 抑制试剂添加剂可以吸附诸如三氧化硫和二氧化硫的硫氧化物种类,以减少这些硫氧化物种类吸附到汞吸附剂的可能性。因此,汞吸附剂的汞吸附表面积的增加可用性可以增加汞的吸附。

[0054] 实施例

[0055] 尽管已经通过参考其特定的优选的实施方案非常详细地描述了本发明,实施方案的其他版本也是可行的。因此所附的权利要求书的精神和范围不应被说明书和说明书中包含的优选实施方式所限制。通过参考下列非限定性实施例说明本发明的各个方面。

[0056] 实施例1

[0057] 含溴化铵的炭被发现大大胜过用溴化钠制备的炭,尤其在存在 SO_3 以及包含30wt%的配方时。测试了含溴化铵的活性炭用于含有可检测ppm水平的 SO_3 的烟气中的汞去除。溴化铵易于分解以提供 HBr 和氨。氨气转而在 SO_3 与炭结合之前与 SO_3 反应并中和 SO_3 。

[0058] 先前的测试示出可以用氯化铵替换30wt%的吸附剂中至少三分之二的溴化铵而不损失性能。为了进一步评估此效果,制备了包含20wt%未碾磨的碳酸氢铵和10wt%溴化铵的吸附剂。在汞研究中心中的ESP入口喷射此材料,结果与仅有10wt%溴化铵的相同粒径的配方相比,在汞捕获上有着明显的提高,如图1所示。由于在检测期间燃烧的低硫煤炭产生不含可检测SO₃的烟气,观察到的由氨(源自烟气中碳酸氢铵的分解)提供的汞捕获性能的提高是意想不到的。因此,即使在不存在可检测的SO₃水平时,汞吸附剂中的氨源也可以是有益的。

[0059] 实施例2

[0060] 使用磷酸氢二铵作为氨前体,使用实施例1中确定的步骤,在MRC中完成随后的测试。包含20wt%磷酸氢二铵和10wt%溴化铵的配方也被发现胜过包含30wt%溴化铵的吸附剂,如图2所示。

[0061] 实施例3

[0062] 向含溴化铵的炭中加入磷酸氢二铵,并储存于50%的相对湿度下。发现此配方减慢了浸入炭混合物中的碳钢条的腐蚀,由含有磷酸氢二铵的样品与不含磷酸氢二铵的样品相比,含有磷酸氢二铵的样品重量随时间的增加较慢而判定,如图3所示。也没有发现无卤铵盐生成作为不希望的副产物的HCl或HBr。

[0063] 实施例4

[0064] 例如,已知诸如磷酸氢二铵、磷酸二氢铵和硫酸铵的几种铵盐具有阻燃性质。假设了在活性炭配方中存在这样的盐的配方能够帮助使得炭更加热稳定以及更不易于阴燃以及由自身发热引起的着火。

[0065] 通过差示扫描量热法(DSC),判定了无任何浸渍物的粉末状活性炭的引燃温度(图4)、含有30wt%溴化铵的粉末状活性炭的引燃温度(图5)、含有10wt%磷酸氢二铵的粉末状活性炭的引燃温度(图6)、含有10wt%溴化铵和20wt%磷酸氢二铵的粉末状活性炭的引燃温度(图7)。无任何浸渍物的粉末状活性炭具有约399℃的引燃温度,并且活性炭和30wt%溴化铵的吸附剂混合物呈现出约381℃的引燃温度。相对而言,含有活性炭和10wt%磷酸氢二铵的吸附剂混合物呈现出约435℃的引燃温度,并且含有10wt%溴化铵和20wt%磷酸氢二铵的配方具有约430℃的引燃温度。该结果揭示出,在含有或不含有溴化铵的活性炭配方中存在铵盐、磷酸氢二铵,能够提高引燃温度,提供更加热稳定的配方。

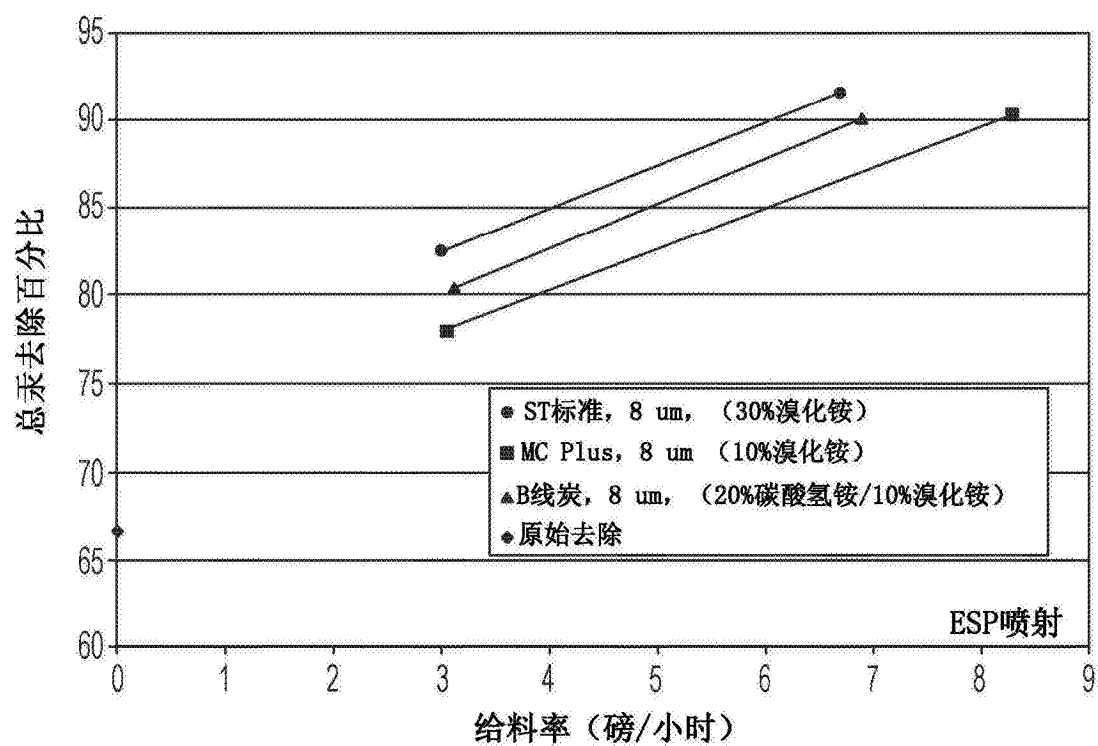


图1

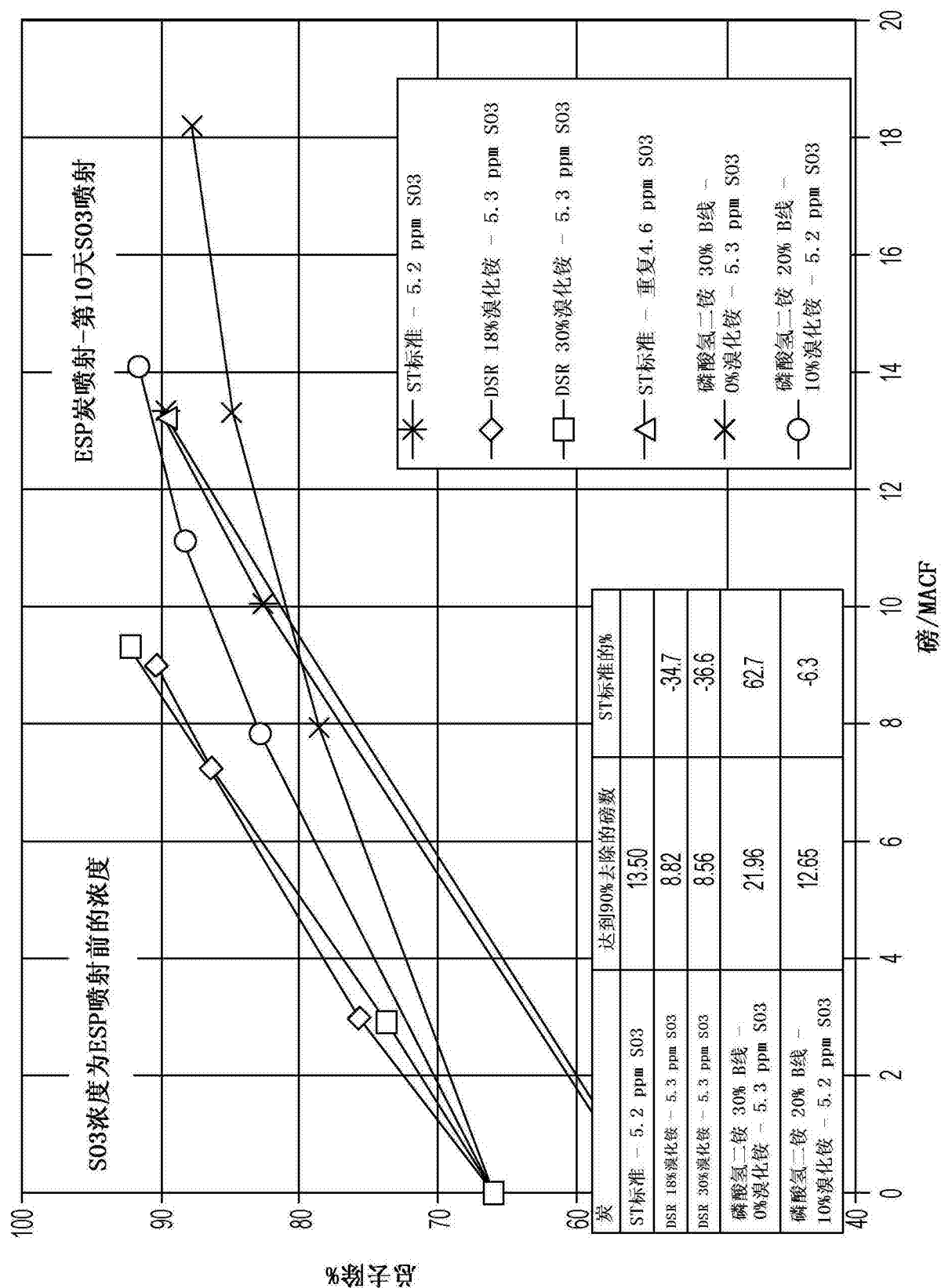


图2

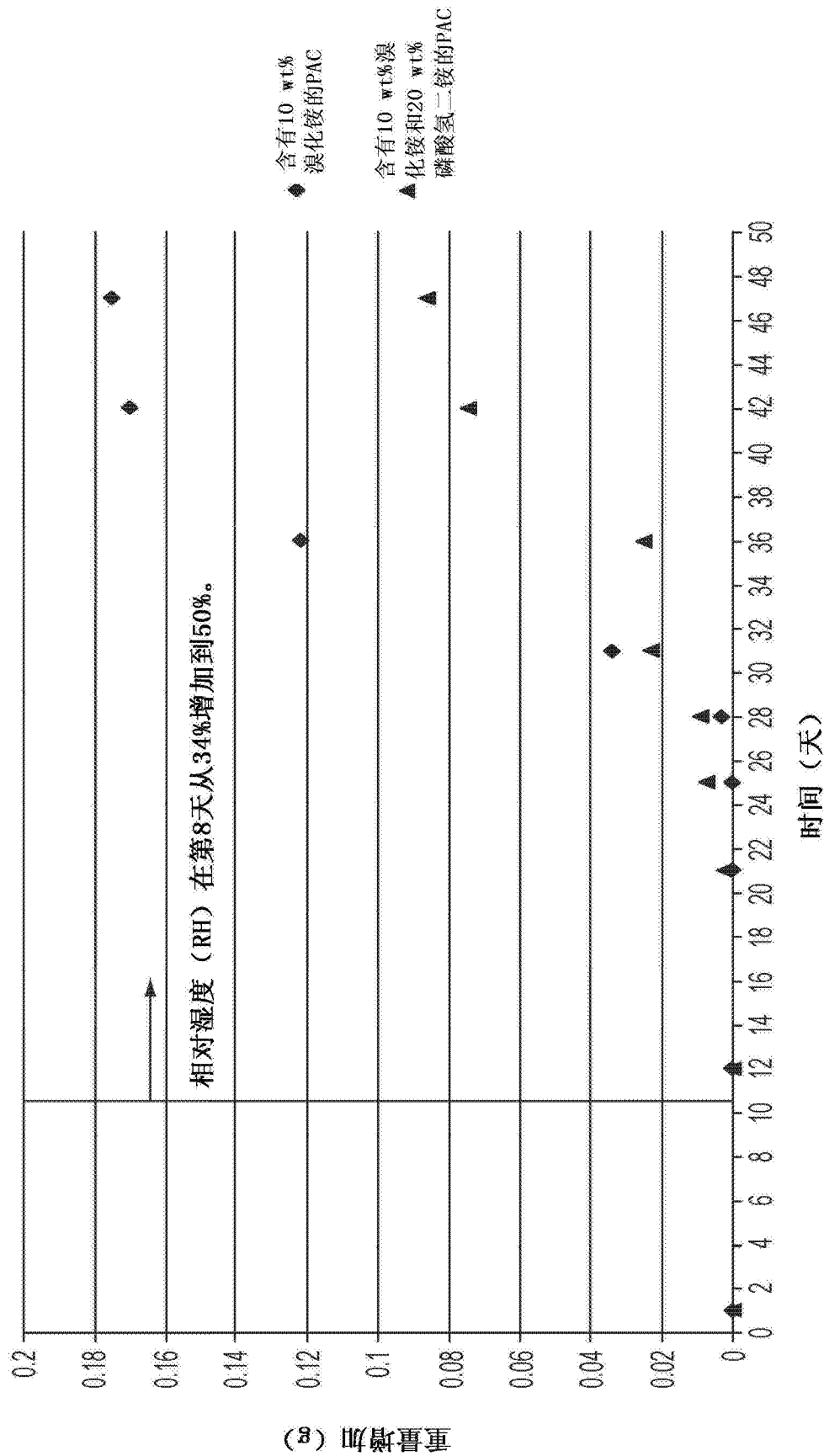


图3

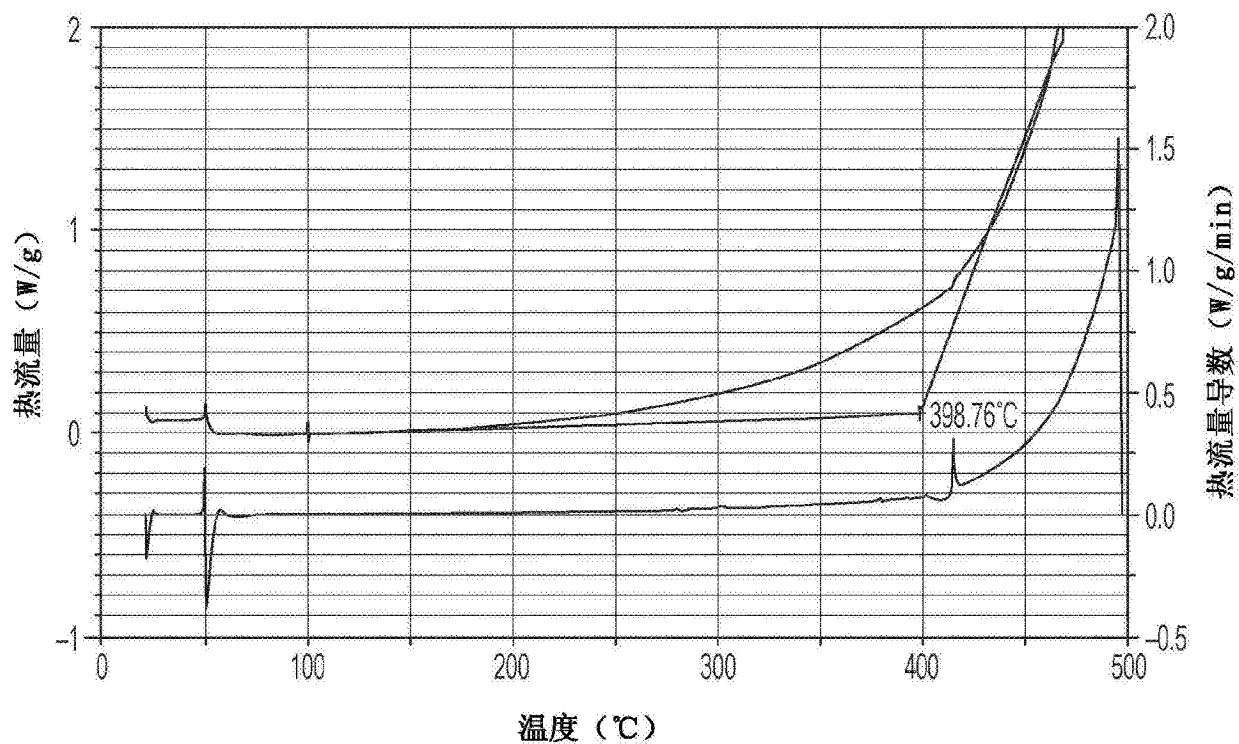


图4

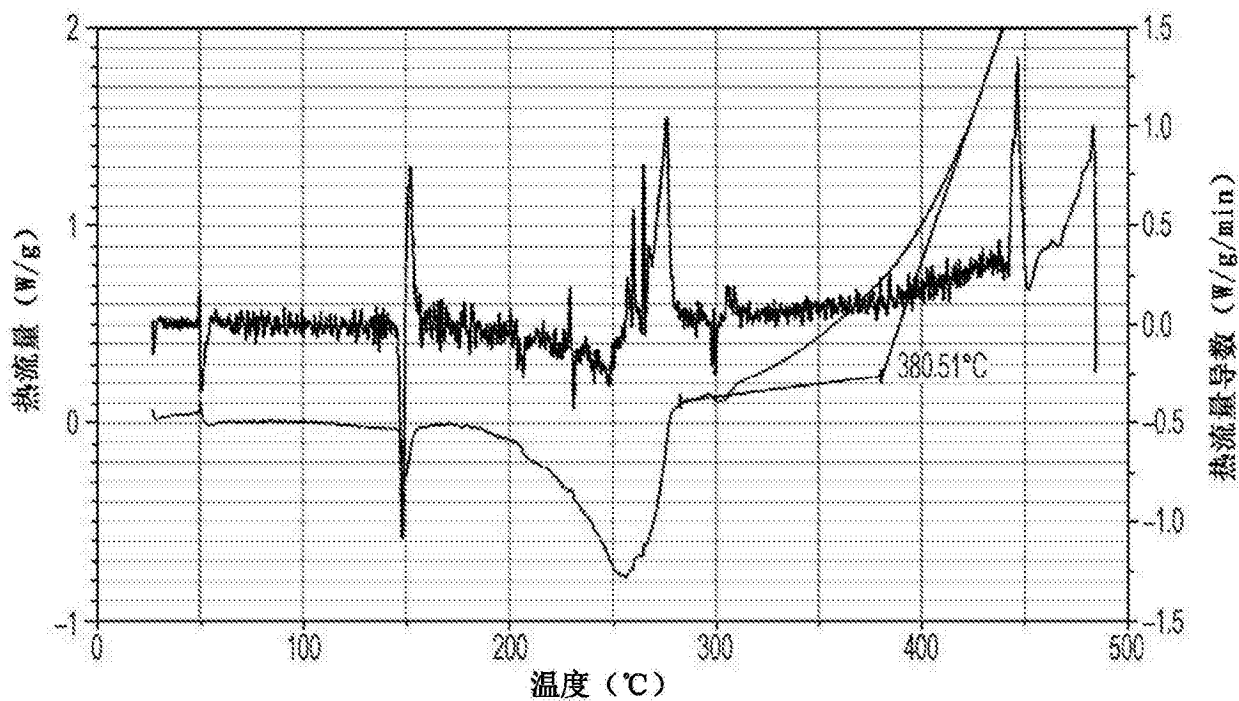


图5

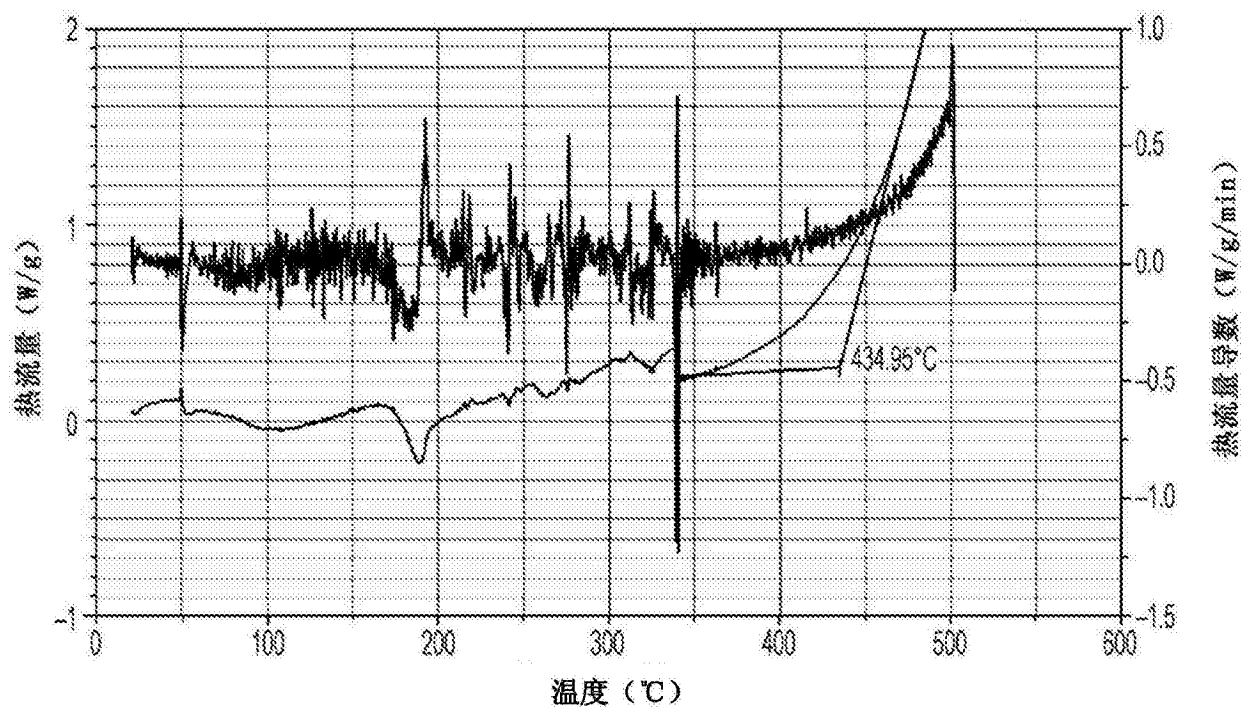


图6

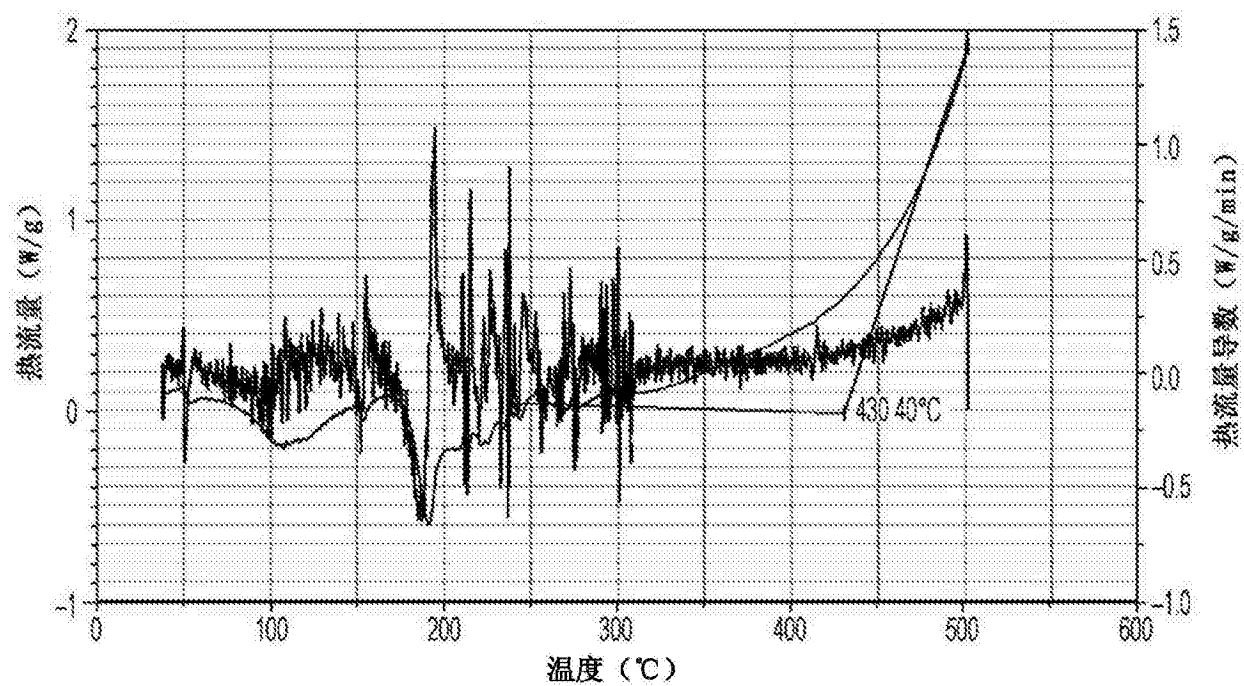


图7