

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008954.6

[51] Int. Cl.

B01D 47/00 (2006.01)

B01D 53/54 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

A62D 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1933894A

[22] 申请日 2005.3.21

[21] 申请号 200580008954.6

[30] 优先权

[32] 2004.3.22 [33] US [31] 60/555,353

[86] 国际申请 PCT/US2005/009590 2005.3.21

[87] 国际公布 WO2005/092477 英 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.19

[71] 申请人 巴布考克及威尔考克斯公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 W·唐斯 G·A·小法斯因

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张兰英

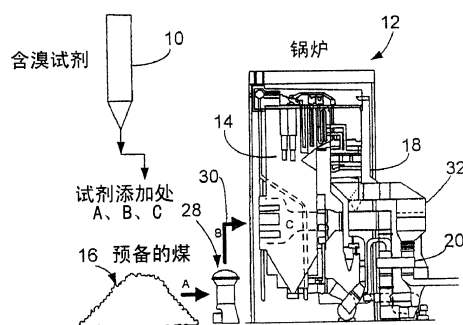
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于改进地从烟气中除汞的溴添加剂

[57] 摘要

使用加入煤中或锅炉燃烧室中的含溴化合物来增强汞的氧化，从而在下游污染控制装置中提高除汞总量。本方法应用于装备有湿式 FGD 系统的电力厂以及装备有喷雾干燥吸收器 FGD 系统的电力厂。



1. 一种去除在化石燃料燃烧期间生成的烟气中的一部分单质汞的方法，包括：
提供一含溴试剂用于所述的烟气；
使用所述含溴试剂促进单质汞的氧化；
从所述单质汞中生成汞的氧化物形式；以及
去除来自烟气的所述氧化汞。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的化石燃料为煤。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，提供所述含溴试剂的步骤包括在燃烧前使用所述含溴试剂处理所述化石燃料的步骤。
4. 如权利要求 1 所述的方法，包括使用所述含溴试剂处理所述烟气的步骤。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含溴试剂以液态形式提供。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含溴试剂以固态形式提供。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含溴试剂以气态形式提供。
8. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，还包括将所述化石燃料研磨成粉的步骤。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述研磨成粉的步骤发生在所述处理步骤后。
10. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述煤由来自所述含溴试剂中的直至约 1000ppm 的溴来处理。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述煤由来自所述含溴试剂中的在约 100ppm 到约 200ppm 之间的溴来处理。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，大部分的在所述烟气中的所述单质汞被氧化。
13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括使用湿式烟气脱硫装置来去除大部分的在所述烟气中的所述氧化的汞的步骤。
14. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括使用喷雾干燥烟气脱硫装置来去除大部分的在所述烟气中的所述氧化的汞的步骤。
15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括使用吸附剂注入系统来去除大部分的在所述烟气中的所述氧化的汞的步骤。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于，吸附剂包括粉末活性炭。

用于改进地从烟气中除汞的溴添加剂

技术领域和背景技术

正如美国环保局（EPA）1990年制定的洁净空气修正案（The Clean Act Amendments）所明确表述的，排放标准需要来自电力厂的危险空气污染物的鉴定。在2000年12月，EPA宣布了他们在燃煤动力锅炉中限制汞排放的意图。在美国，燃煤动力锅炉是已知的人为汞排放的主要来源。汞元素和许多它的化合物易挥发，从而会在锅炉烟气中作为痕量构分离开锅炉。其中的一些汞成分不溶于水，这使得它们很难在传统的湿式和干式洗涤器中被吸收。因此需要新的方法和工艺来从锅炉烟气中吸收这些痕量构分。

汞以固态和气态均有的形式（分别为颗粒团汞和蒸气态汞）出现在燃煤烟气中。所谓的颗粒团汞实际上是蒸气态汞被吸附到灰或碳颗粒的表面。由于汞和其许多化合物的易挥发性，大部分烟气中的汞是蒸气态汞。蒸气态汞可以作为汞元素（单质金属汞蒸气）或汞氧化物（众多汞的化合物蒸气态形式）出现。涉及到汞的现有形式的形态是汞控制策略的发展和设计中的一个关键参数。设计新的用于发电厂中汞排放的控制策略而作出的努力，必须集中到汞的这一特征上。

在电力厂中使用的颗粒收集器有时被称为袋滤室，最普遍的是静电除尘器（ESP）或织物过滤器（FF），该颗粒收集器能够高效去除颗粒团汞。由于织物过滤器上滤饼的存在，织物过滤器趋向于能比静电除尘器更好地去除颗粒团汞，该滤饼用于当烟气通过所述滤饼时捕获颗粒汞。假如滤饼也包括会与汞反应的组分，例如未反应的碳或甚至活性碳，那么滤饼能够作为一个场所，该场所使得气态汞和固态碳颗粒之间的气-固反应更易进行。假如发电厂装备了烟气脱硫系统（FGD），那么湿式洗涤器或喷雾干燥吸收器（SDA）都能去除大量氧化汞。通常以氯化汞形式呈现的氧化汞可溶于水，使它适合于在二氧化硫洗涤器中去除。单质汞不溶于水，并且不易被通常的洗涤器所洗涤。因此，单质汞的去除仍然是费用低廉的汞控制技术研究中的一个重要课题。

大量研究已经或将会被引导到发展费用低廉的控制单质汞的方法。许多研究集中于将含碳吸附剂（例如粉状活性碳或 PAC）注入集尘器上游的烟气中从而吸附

蒸气态汞。吸附剂及其吸附的汞的负荷，随后从颗粒收集器下游的烟气中被去除。吸附是一种经常成功地应用于痕量不良成分的分离和去除的技术。PAC 注入大量地用于去除来自市政垃圾燃烧废气中的汞。PAC 注入去除了氧化或单质汞元素，尽管其去除氧化物形式的效率较高。尽管这一方法在早期的研究中似乎很引人注目，但当应用于燃煤发电厂时，高注入率的经济效果会被抑制。更多进一步的研究正在进行，从而更精确地确定哪些可以和哪些不可以用 PAC 来达到。还有一些研究探索增强 PAC 技术。有一种技术使得 PAC 经受一种注入工艺，其中，诸如碘或硫等元素混合入含碳吸附剂。这种工艺可以生产出更强地与汞元素结合的吸附剂，但也会导致显著高的吸附剂成本。

蒸气态汞的形态取决于煤的种类。美国东部的沥青质煤比西部的亚烟煤和褐煤趋向于产生更高百分比的氧化汞。西部的煤比典型的东部沥青质煤的氯含量更低。多年以来人们已经意识到，煤的氯含量和在氧化物形式中汞的含量之间存在着一种大致的经验关系。图 1（来源：在用于燃煤动力锅炉的大气保护控制装置中汞的高级 C.L.行为，2001）显示了煤的氯含量和蒸气态汞的形态之间的关系。图 1 中数据的显著分散的一个重要原因是，汞的氧化部分地取决于锅炉和燃料的特定特征。汞的氧化反应通过单相反应和多相反应机制来进行。诸如锅炉的对流通道和燃烧空气预热器的温度曲线、烟气成分、飞灰特征和成分以及未燃烧碳的存在等因素，已经显示出影响了单质汞到氧化汞形态的转化。

Felsvang 等（美国专利第 5435980 号）指出，通过在烟气中增加含氯物的种类（例如氯化氢）能够增强采用了 SDA 系统的燃煤系统的汞的去除。Felsvang 等还指出，这可以通过添加含氯媒介物至锅炉的燃烧区域或者通过注入盐酸（HCl）蒸气至 SDA 上游的烟气中来实现。这些技术被要求保护，以便在与 SDA 系统结合使用时改进 PAC 的除汞性能。

发明内容

本发明的目的是相比现有技术产生显著的技术和工业优势。发明人通过试验发现，加入煤中或锅炉燃烧装置中的含溴化合物的使用，比含氯化合物用于增强汞的氧化有更显著的效果，从而增加了下游污染控制装置中的除汞总量。其次，此技术可应用于装备有湿式 FGD 系统的电力厂以及装备有 SDA 系统的电力厂。世界上大多数的燃煤设施选择了湿式 FGD 作为二氧化硫去除系统。在美国约 25% 的燃煤发电厂装备有湿式 FGD 系统。

在所附的权利要求书中，特别指出了形成本发明新颖性的众多特征，这形成了本发明的一部分。为了便于理解本发明及其操作优势和使用后的具体利益，参考描述了本发明较佳实施例的附图和说明内容。

附图的简要说明

图 1 显示了美国煤的汞含量和汞的形态之间的关系；

图 2 是本发明的第一个实施例的示意图，包括改进地从烟气中除汞的溴添加剂；

图 3 是一个根据本发明的测试数据图，显示了添加特定的卤化物、溴化钙、 CaBr_2 对于燃煤过程中生成的蒸气态汞的总量的影响；

图 4 是一个包括锅炉的燃煤电力厂配置的示意图，该锅炉装备有 SDA 和诸如织物过滤器 (FF) 或静电除尘器 (ESP) 的下游颗粒收集装置；

图 5 是一个包括锅炉的燃煤电力厂配置的示意图，该锅炉装备有诸如织物过滤器 (FF) 或静电除尘器 (ESP) 的下游颗粒收集装置；以及

图 6 是一个包括锅炉的燃煤电力厂配置的示意图，该锅炉装备有诸如织物过滤器 (FF) 或静电除尘器 (ESP) 和湿式烟气脱硫 (FGD) 系统的下游颗粒收集装置。

具体实施方式

通常地参看附图，其中，相同的标号指示了相同或功能近似的元件，图 2 显示了本发明的第一实施例。含溴试剂 10 直接地或通过与输入的煤 16 预混合添加入锅炉 12 的燃烧室 14。当燃烧气体通过燃烧室 14、尤其是通过锅炉对流通道的较冷部分和燃烧气体预热器 20 时，在燃烧工艺过程中释放的溴元素增强了汞的氧化。以氧化物形式出现的汞的增加的部分，增强了在诸如湿式 22 和 SDA24 的 FGD 系统以及 PAC 注入系统的下游污染控制系统中汞的去除。如此所述，实验结果表明，溴添加剂也导致了颗粒团汞的增加的部分。这样增强了通过诸如织物过滤器 (FF) 或静电除尘器 (ESP) 的颗粒收集器 26 的汞的去除。

去除来自通过应用传统的 PAC 注入工艺的电力厂产生的燃煤气体中的单质汞，是非常昂贵的。本发明保证了以两种方式显著地降低燃煤发电厂中汞的去除成本。首先，以氧化物和颗粒团形式出现的汞的增加的部分，增强了在诸如颗粒收集器 26 和湿式 22 和 SDA24 的 FGD 系统的常规污染控制系统中的汞的去除。这样降低了或者可能完全免除了 PAC 注入来去除单质汞的需求。其次，由于氧化汞与 PAC 的易反应性，氧化汞的增加的部分也增强了经过 PAC 注入工艺的汞的去除。

本发明在 5000000 英国热量单位/小时 (Btu/hr) 的小型锅炉模拟器 (SBS) 设施中进行了测试。SBS 使用美国西部的亚烟煤以约 4300000 英国热量单位/小时 (Btu/hr) 燃烧。测试期间, 排出 SBS 锅炉的烟气首先通过用于去除二氧化硫的喷雾干燥吸收器 (SDA), 然后通过织物过滤器 (FF) 用于去除来自 SDA 的 FGD 系统的飞灰和失效的吸附剂。

将溴化钙 (CaBr_2) 的水溶液经过煤燃烧器 (未示出) 注入燃烧室 14。图 3 显示了经过 SDA/FF 系统的汞的去除。可以看到, 紧随着溴化钙的注入, 排出系统的蒸气态汞从初始值约 $6 \mu\text{g}/\text{dscm}$ 降低到了约 $2 \mu\text{g}/\text{dscm}$ 。可以看出, 紧随着溴化钙的添加, 系统入口处的蒸气态汞也降低了。这是由于溴化钙也促进了颗粒团汞的形成 (由于使用的在线汞分析器仅仅探测蒸气态汞元素, 颗粒团汞未在图中显示)。这些结果确定了, 本发明能够提供一种费用低廉的去除来自燃煤烟气的单质汞的方法。

在优选实施例中, 在煤 16 磨成粉状用于燃烧之前, 溴化钙的水溶液喷射到粉碎的煤 16 上。水溶液易于处理和计量到煤 16 上, 煤粉碎机 28 将含溴试剂 10 和煤 16 紧密地混合, 以及到几个燃煤器 (未示出) 的煤粉运输系统 30 保证了经过锅炉的燃烧室 14 的试剂 10 的平均分配。有许多可替换的方法来实现本发明, 这些方法对于本领域的普通技术人员是显而易见的。根据试验的结果, 可以认为, 当煤 16 用从含溴试剂 10 来的上至约 1000ppm 的溴处理, 就可以达到足够的汞的去除; 尤其是用从含溴试剂 10 来的约 100ppm 到 200ppm 之间的溴。本领域的普通技术人员可以意识到, 必须提供非零含量的溴来应用本发明的原理; 作为实际事实, 可引起的可能增加的腐蚀电位限制了这一范围的上限。

在另一个实施例中, 燃煤锅炉的燃料 16 可以包括沥青质煤、亚烟煤、褐煤及其混合物。

在另一个实施例中, 含溴试剂 10 可以包括, 但不局限于, 碱金属和碱性稀土金属溴化物, 溴化氢 (HBr) 或溴 (Br_2)。

在另一个实施例中, 含溴试剂 10 可以以气态、液态或固态供给锅炉燃烧区域 14。

在另一个实施例中, 电力厂配置可以包括装备有 SDA24 和颗粒收集器 26 (FF 或 ESP) 的设备 (图 4)、装备有颗粒收集器 26 (FF 或 ESP) 的设备 (图 5) 或装备有湿式 22FGD 和颗粒收集器 26 (FF 或 ESP) 的设备 (图 6)。

在另一个实施例中, 本发明可以用于燃煤发电厂, 该燃煤发电厂装备有用于控

制氮氧化物的选择性的催化还原（SCR）系统 32，因为假如适当的元素（本发明中是溴元素）存在烟气中，SCR 催化剂已显示出促进单质汞的氧化。

在另一个实施例中，通过利用吸附剂注入系统与本发明相结合，汞的去除可能会进一步增强。这样的含碳吸附剂包括，但不局限于，粉末活性炭（PAC），碳和由煤和其它有机材料制成的炭，以及由燃烧工艺自身生成的未燃烧的碳。

尽管本发明的特殊实施例已被详细显示和描述来阐明应用本发明的原理，本领域的普通技术人员会意识到，本发明的形式可以作出改变，不脱离此原理的下面的权利要求书覆盖了本发明。例如，本发明可以应用于新型的化石燃料锅炉结构，该锅炉结构需要去除来自因此生成的烟气的汞，或者作为替换，应用于现有化石锅炉设施的改进或修正。本发明的一些实施例中，使用本发明的某些特征而不相应的使用其它特征有时可以取得良好的效果。因此，本领域的普通技术人员和基于本发明的启示的人员显然可以作出其它可替换的实施例，而这将包括在本发明下述权利要求书的范围和等同物中。

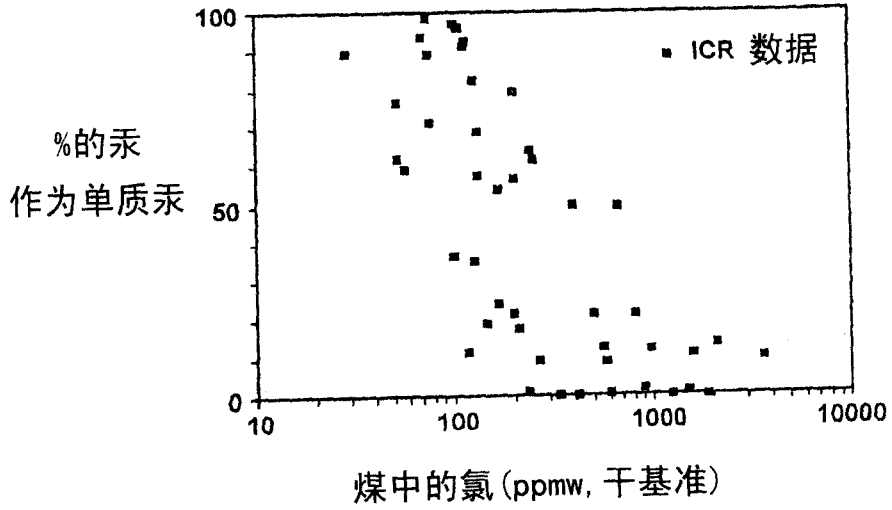


图 1

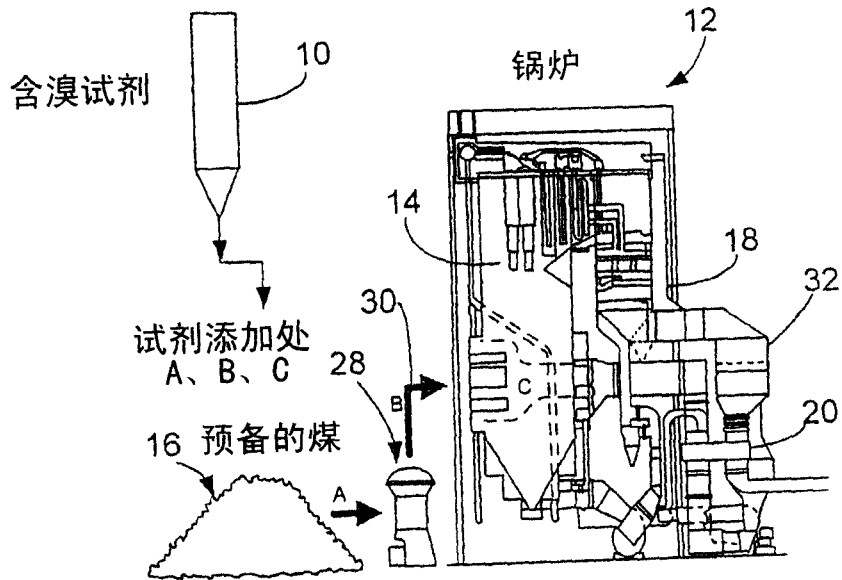


图 2

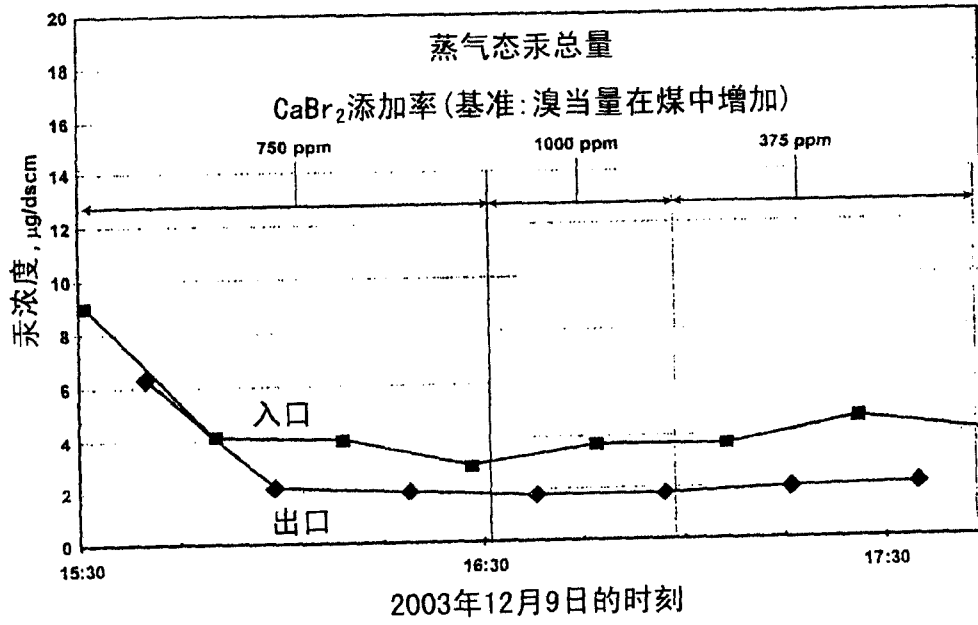


图 3

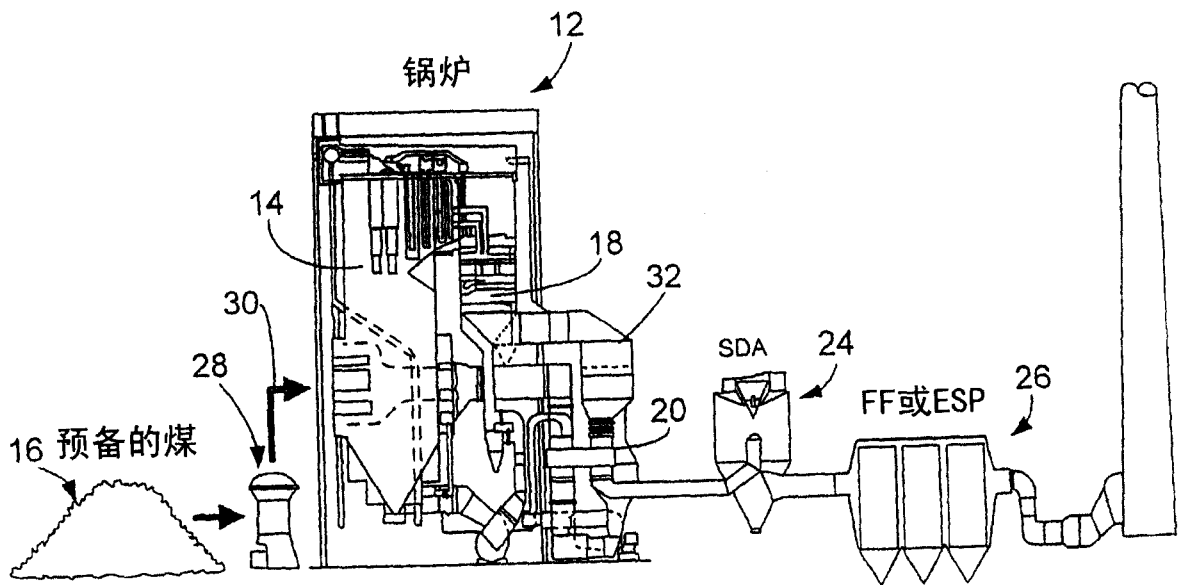


图 4

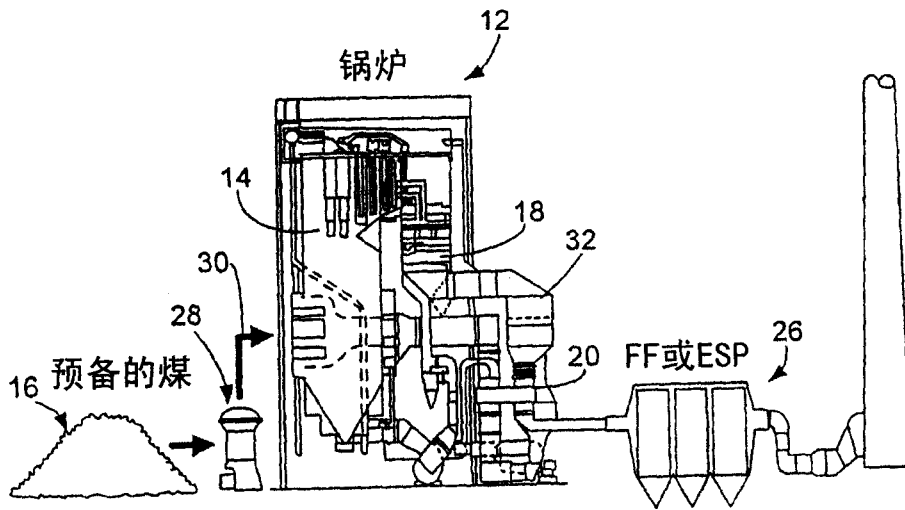


图 5

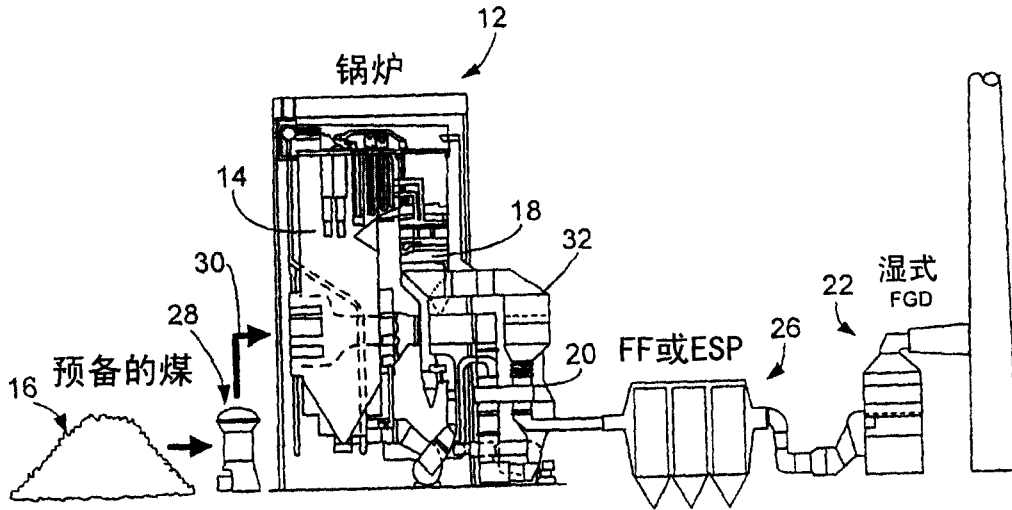


图 6