



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105378122 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201480034603. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 19

C22B 13/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/836, 945 2013. 06. 19 US

61/839, 962 2013. 06. 27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/043158 2014. 06. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/205200 EN 2014. 12. 24

(71) 申请人 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

(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

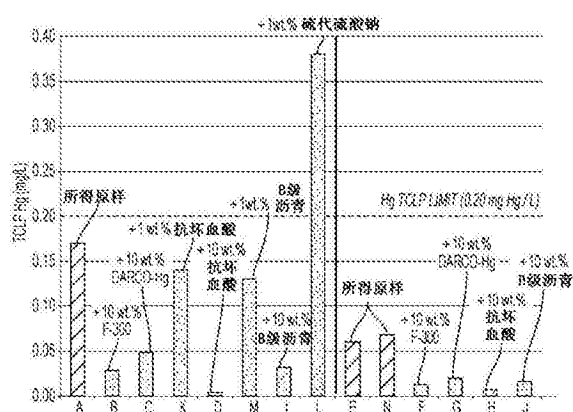
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

减少重金属从活性炭浸出的方法

(57) 摘要

本文中描述了用于减少重金属从已吸附重金属的吸附剂中浸出的组合物、方法和系统。这些组合物和方法可以包含还原剂。



1. 一种减少重金属浸出的方法,该方法包括将具有关联的重金属的吸附剂与还原剂接触。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述吸附剂选自由碳质炭、活性炭、再生炭、炭黑、石墨、天然沸石、合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝粘土、硅藻土及其组合所组成的组。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述还原剂占所述吸附剂总重量的约1wt. %至约15wt. %。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述还原剂为抗坏血酸。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述还原剂选自由抗坏血酸一钠、抗坏血酸钙、抗坏血酸一钾、抗坏血酸镁及其组合所组成的组。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述吸附剂还包含卤素前体。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述卤素前体选自由次氯酸钙、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。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述卤素前体浸渍于所述吸附剂上。

9. 一种烟道气吸收剂,该烟道气吸收剂包括:

吸附剂;和

还原剂,该还原剂选自由抗坏血酸、没食子酸、咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、甲酸、草酸、马来酸、生育酚、生育三烯酚、去铁胺、包括丙酮酸盐的丙酮酸、半胱氨酸、谷胱甘肽及其组合所组成的组。

10. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,其中,所述吸附剂选自由碳质炭、活性炭、再生炭、炭黑、石墨、天然沸石、合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝粘土、硅藻土及其组合所组成的组。

11. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,该烟道气吸收剂包含约1wt. %至约15wt. %的还原剂。

12. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,其中,所述还原剂为抗坏血酸。

13. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,其中,所述还原剂选自由抗坏血酸一钠、抗坏血酸钙、抗坏血酸一钾、抗坏血酸镁及其组合所组成的组。

14. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,其中,所述吸收剂为吸附剂和还原剂的干燥掺合物。

15. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,其中,所述还原剂浸渍于所述吸附剂上。

16. 根据权利要求9所述的烟道气吸收剂,该烟道气吸收剂还包含卤素前体。

17. 根据权利要求16所述的烟道气吸收剂,其中,所述卤素前体选自由次氯酸钙、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。

18. 根据权利要求16所述的烟道气吸收剂,其中,所述卤素前体选自由溴化钙(CaBr_2)、溴化铵(NH_4Br)及其组合所组成的组。

19. 根据权利要求16所述的烟道气吸收剂,其中,所述卤素前体为干燥的卤素前体。

20. 根据权利要求16所述的烟道气吸收剂,其中,所述卤素前体浸渍于所述吸附剂上。

减少重金属从活性炭浸出的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2013 年 6 月 19 日提交的题为“减少重金属从活性炭浸出的方法”(Methods For Mitigating The Leaching Of Heavy Metals From Activated Carbon) 的美国临时申请号 61/836,945 和 2013 年 6 月 27 日提交的题为“减少重金属从活性炭浸出的方法”(Methods For Mitigating The Leaching Of Heavy Metals From Activated Carbon) 的美国临时申请号 61/839,962 的优先权,所述申请的全部内容通过参考并入本文。

[0003] 政府利益

[0004] 不适用。

[0005] 联合研究协议的参与方

[0006] 不适用。

[0007] 在光盘上递交的通过参考并入的材料

[0008] 不适用。

背景技术

[0009] 不适用

[0010] 发明简述

[0011] 本发明的各种实施方式涉及减少重金属从具有关联的重金属的吸附剂(sorbent)中浸出的方法。这些方法可以包括将具有关联的重金属的吸附剂与还原剂接触的步骤。所述具有关联的重金属的吸附剂可以为任意吸附剂,包括,例如碳质炭、活性炭、再生炭、炭黑、石墨、天然沸石、合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝粘土、硅藻土及其组合,并且,所述重金属可以以任意方式与所述吸附剂关联。例如,重金属可以被吸附至吸附剂的表面,被吸附剂吸收,或者另外地附着于或电结合于吸附剂。

[0012] 所述还原剂可以为任意还原剂,比如,例如,抗坏血酸、没食子酸、咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、甲酸、草酸、马来酸、生育酚、生育三烯酚、去铁胺、包括丙酮酸盐的丙酮酸、半胱氨酸、谷胱甘肽和类似物及其组合。在各种实施方式中,所述还原剂可以为所述吸附剂总重量的约 1wt. % 至约 15wt. %。在一些实施方式中,所述还原剂可以为抗坏血酸,并且在其他实施方式中,所述还原剂可以为抗坏血酸钠、抗坏血酸钙、抗坏血酸钾、抗坏血酸镁和类似物及其组合。

[0013] 在一些实施方式中,所述吸附剂还可以包含卤素前体,比如,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。在特定实施方式中,所述卤素前体可以浸渍于所述吸附剂上。

[0014] 其他实施方式涉及烟道气吸收剂(adsorbent),该烟道气吸收剂包含吸附剂和还原剂,比如,例如,抗坏血酸、没食子酸、咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、甲酸、草酸、马来酸、生育酚、生育三烯酚、去铁胺、包括丙酮酸盐的丙酮酸、半胱氨酸、谷胱甘肽及其组合。这些实施

方式的吸附剂可以为碳质炭、活性炭、再生炭、炭黑、石墨、天然沸石、合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝粘土、硅藻土及其组合。

[0015] 在一些实施方式中,所述还原剂可以为所述吸附剂总重量的约 1wt. % 至约 15wt. %。在特定实施方式中,所述还原剂可以为抗坏血酸,并且在其他实施方式中,所述还原剂可以为抗坏血酸一钠、抗坏血酸钙、抗坏血酸一钾、抗坏血酸镁和类似物及其组合。

[0016] 在一些实施方式中,所述吸收剂可以为吸附剂和还原剂的干燥掺合物,并且在其他实施方式中,所述还原剂可以浸渍于所述吸附剂上。在某些实施方式中,所述吸收剂还可以包含卤素前体,比如,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、三碘化钾和类似物及其组合。在特定实施方式中,所述卤素前体可以为溴化钙(CaBr_2)、溴化铵(NH_4Br)及其组合。所述卤素前体可以为干燥的卤素前体,或者在一些实施方式中,所述卤素前体可以浸渍于所述吸附剂上。

[0017] 附图描述

[0018] 为了充分理解本发明的性质和优点,应当参照下文的详细说明,并且结合附图,其中:

[0019] 图 1 为示出显示示例性燃煤电厂的组成要素流程图。

[0020] 图 2 为示出比较汞的去除百分比与活性炭的注射速率的图表。

[0021] 图 3 为示出表明使用本文所描述的方法减少的重金属的浸出的柱状图。

具体实施方式

[0022] 在描述本发明的组合物和方法之前,应该理解,本发明不限于所描述的特定过程、组合物或方法,因为它们可以改变。还应该理解,在本说明书中使用的术语仅仅是出于描述特定形式或实施方式的目的,并非旨在限制本发明的范围,本发明的范围将仅受随附的权利要求书限制。除非另有定义,否则在本文中使用的所有技术和科学术语具有与本领域普通技术人员所通常理解的相同的意义。尽管与本文中所描述的相似或等同的任何方法和材料可用于本发明的实施方式的实践或测试,但现在描述优选的方法、装置和材料。本文中提到的所有出版物以其全部内容通过参考并入本文。这些公开物不应解释为承认在先发明揭示了本发明。

[0023] 还必须指出,除非上下文明确说明,否则当在本文中以及随附的权利要求书中使用时,单数形式的指称“一 (a)”、“一 (an)”和“所述”等包括其复数指称物。因此,例如,对“燃烧室”的指称是对“一个以上燃烧室”及其本领域的技术人员已知的等同物的指称等。

[0024] 如本文中所使用的,术语“约”意味着正在使用的数字的数值加或减 10%。因此,约 50%意味着在 45% -55% 的范围内。

[0025] 如本文中所使用的,术语“吸附材料”旨在包括能够吸附汞的任意来源的所有已知材料。例如,吸附材料包括,但不限于,活性炭、天然和合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝和硅藻土。

[0026] 术语“重金属”指的是有毒金属或准金属,并且具体是指与环境与健康有关的金属和准金属。重金属的例子包括,但不限于,砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒和银。

[0027] 汞是已知的环境危险品,并且造成人类和非人类动物物种的健康问题。在美国每

年约 50 吨的汞排放入大气中,并且所排放的一大部分来自燃煤设施比如电力设施的排放。为了保障公众健康及保护环境,公用事业正在继续发展、测试并实施能减少工厂的汞排放水平的系统。在含碳材料的燃烧中,存在对一种流程的需要,在该流程中,汞和其它不利的化合物在燃烧阶段之后被捕获并保留而不会被排放到大气中。

[0028] 从烟道气中除汞的最有希望的解决方案之一是活性炭注入法 (ACI)。活性炭是高度多孔、无毒性、容易获得的对汞蒸气具有高亲和性的材料。这种技术已经在都市垃圾焚化炉中实施使用。尽管 ACI 技术对于除汞有效,但活性炭与烟道气流之间的短接触时间导致活性炭的全部吸附容量的利用率不足。

[0029] 本发明的各种实施方式涉及从含重金属的燃料源的燃烧而产生的流体流中去除诸如汞的重金属的方法,该方法将卤素分子或卤素前体加入燃料源中,或者,在燃料源燃烧时将卤素分子或卤素前体导入燃烧室,或者,在燃烧室附近将卤素分子或卤素前体导入燃料源燃烧所排放的气流中并且将吸附材料注入排放的气流中,例如,由燃料源消耗产生得的烟道气中。在这些实施方式中,将卤素分子或卤素前体加入燃料源或将卤素分子或卤素前体注入燃烧室与将吸附材料注入排出气流的组合可以造成排放的气流中重金属排放大量减少,同时,显著减少在这些方法中卤素分子或卤素前体和吸附材料的用量。在特定实施方式中,与常规方法相比,有着改进的除汞效果。在一些实施方式中,可以从排出气流中去除大于燃料源中重金属含量的约 80% 或约 90% 的重金属。因此,所述组合实现了相似或更高的去除率,同时,减少卤素分子或卤素前体和吸附材料的消耗,从而降低成本。

[0030] 以上所描述的方法和系统可以在任意涉及包含重金属的燃料源的燃烧的常规系统中实施。本领域公知并使用了多种燃烧含重金属燃料的系统和设施。例如,一些实施方式提供了组合物、方法和系统,以减少重金属从包括固体垃圾焚化炉的焚化炉中的排放。其他实施方式提供了组合物、方法和系统,以减少在例如发电厂中由含重金属的化石燃料的燃烧产生的例如汞的重金属的排放。

[0031] 图 1 提供了描述一个示例性燃煤发电厂的相关部分流程图。如图 1 所示,一些此类设施可以包括比如输送机 1 的供给机制以将比如煤的燃料输送至燃料源燃烧的火炉或燃烧室 2。供给入火炉的燃料在有氧状态下燃烧,并且火炉的燃烧室的典型的火焰温度如流程图右边所示为约 2700° F 至约 3000° F。在操作中,燃料可以以适于从火炉获得理想产出的速率供给入火炉,从火炉所获得的热量可用于将水煮沸成蒸汽,或者提供能够用于转动最终用于发电的涡轮的直接或间接的热量(未示出)。从火炉或者燃烧室 2,灰、燃气、以及空气远离火球向下游移动而进入对流路径或排出气流(如图左边的大箭头),其包括如右边所示的降低温度的各种区域。从燃烧室,加热的灰、燃气、以及空气可以移动通过过热器 3 以及在一些情况下通过回热器 4,在过热器 3 和回热器 4 中,例如,加热水以提供最终将发动用于发电的涡轮的蒸汽。灰、燃气和空气也可以通过例如预热供给至过热器 3 和 / 或回热器 4 的水的节热器 5,以及预热供给至燃烧室 2 的的空气的空气预热器 6。燃气和灰可以最终通过收集微粒物质的袋滤室或静电除尘器 7。到这时,在从烟囱 8 排出并释放到大气之前,灰、燃气和空气的温度降低至 300° F。

[0032] 在一些实施方式中,可以通过在燃烧期间将卤素分子或卤素前体 B 注入至燃烧室 2,或者通过在燃烧前 A 将卤素源直接加入至燃料源中来导入卤素源。在其它的实施方式中,在燃料源中可以含有卤素。例如,包括塑料或橡胶的垃圾可以包含在焚化时可释放卤素

离子或卤素分子的含有卤素的成分。在各种实施方式中,可以在灰、燃气和空气被排放至大气前,将吸附材料在沿对流路径的任意环节注入至排出气流中,并且,在特定实施方式中,可以将吸附材料注入袋滤室或静电除尘器 7 的上游。在某些实施方式中,可以将吸附材料注入空气预热器 (APH) 6 的上游 C,并且,在一些实施方式中,可以将吸附材料注入至 APH6 的排出气流下游 D。在还有其他实施方式中,可以将吸附材料注入 APH6 的上游 C 和 APH6 的下游 D 两者。

[0033] 各种实施方式的卤素分子或卤素前体可以从任意来源获得。例如,在一些实施方式中,可以将分子源比如氯气、溴气、或碘气单独地或与卤素前体组合地注入至燃烧室附近的排出气流中。在其他实施方式中,可以将一种以上卤素前体加入至燃料源,导入至燃烧室,注入燃烧室附近的排出气体,或者其组合。

[0034] 很多种卤素前体(卤素前体)为本领域所公知并且可以用于本发明的实施方式中。在一些实施方式中,卤素前体可以为气态前体,比如,例如,氯化氢、溴化氢、或氯化物或溴化物分子。卤素前体可以为有机或无机的含卤素的化合物。例如,在一些实施方式中,卤素前体可以为一种以上无机卤代盐,对于溴可以包括溴化物、溴酸盐和次溴酸盐,对于碘可以包括碘化物、碘酸盐和次碘酸盐,以及对于氯可以为氯化物、氯酸盐和次氯酸盐。在某些实施方式中,无机卤代盐可以为包含碱金属或碱土元素的卤代盐,其中,无机卤代盐结合于比如锂、钠和钾的碱金属平衡离子,或者比如铍、镁和钙的碱土金属平衡离子。包含碱金属和碱土金属平衡离子的无机卤代盐的非限定性实例包括次氯酸钙、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、三碘化钾和类似物。在其他实施方式中,卤素可以来自含有适当的高卤素水平的有机来源。有机卤素前体包括,例如,二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、氯乙烷、溴乙烷、碘乙烷、三氯甲烷、三溴甲烷、三碘甲烷、四氯化碳、四溴化碳、四碘化碳和类似物。

[0035] 在一些实施方式中,卤素前体可以包含一种以上其它元素,比如,例如,钙源、镁源、硝酸源、亚硝酸源、或其组合。示例性的钙源和镁源为本领域所熟知并且可用于帮助去除在燃烧期间从燃料源释放出的烟道气中的硫。在这些实施方式中,钙源和镁源可以包括无机钙,比如,例如,氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、碳酸氢钙、硫酸钙、硫酸氢钙、硝酸钙、亚硝酸钙、乙酸钙、柠檬酸钙、磷酸钙、磷酸氢钙和矿物质钙比如磷灰石和类似物,或有机钙化合物比如,例如,羧酸的钙盐或烷氧基钙,或无机镁,比如,例如,氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁、碳酸氢镁、硫酸镁、硫酸氢镁、硝酸镁、亚硝酸镁、乙酸镁、柠檬酸镁、磷酸镁、磷酸氢镁和矿物质镁和类似物,或有机镁化合物,比如,例如,羧酸的镁盐或烷氧基镁。在某些实施方式中,钙源或镁源可以结合于卤化物前体,比如,例如,溴化钙、溴化镁、氯化钙、氯化镁、碘化钙、碘化镁和类似物。硝酸源和亚硝酸源也为本领域所熟知,并且任意硝酸源或亚硝酸源都能够与卤素前体配方而成。

[0036] 卤素前体可以为比如粉末的固体、液体或气体。例如,在一些实施方式中,卤素前体可以为能够在燃烧前喷雾至比如煤的燃料源或者能够注入至燃烧室或燃烧室附近的排出气流的水溶液。液体卤素前体组合物可以制备为任意合适的浓度。例如,在一些实施方式中,卤素前体的水溶液,比如,例如,溴化钙或氯化钙的水溶液,其浓度可以高至约 75%,并且在其他实施方式中,卤素前体在水溶液中的浓度可以高至约 60 重量%、55 重量%、50

重量%、45 重量%或 40 重量%，或这些数值之间的任意浓度。在还有其他实施方式中，卤素前体的水溶液可以包含约 10 重量%至约 75 重量%，约 20 重量%至约 60 重量%，约 30 重量%至约 55 重量%，或约 40 重量%至约 55 重量%的卤素前体。相似地，在其他实施方式中，干燥的粉末卤素前体可以在烟道气流中获得相似的卤素浓度所必需的浓度加至煤中。

[0037] 在不同的实施方式中，可以将可以为比如粉末的固体、液体或气体形式的卤素分子或卤素前体连续供给至燃烧室或在燃烧期间逐渐增加供给。卤素分子和卤素前体的添加速率可以在不同的实施方式中变化，并且，可以取决于，例如，燃料源的燃烧速率、燃料源的来源、燃料源中汞的含量、汞的吸附等。例如，在一些实施方式中，可以将卤素前体比如，例如，溴化钙或氯化钙的约 40 重量%至约 55 重量%的水溶液可以以约 500 加仑/hr 以下的速率导入至燃烧室或注入燃烧室附近的排出气流，并且在其他实施方式中，将约 40 重量%至约 55 重量%的卤素前体水溶液以约 400 加仑/hr 以下、300 加仑/hr 以下、200 加仑/hr 以下、或 100 加仑/hr 以下的速率导入至燃烧室或注入燃烧室附近的排出气流。在某些实施方式中，将约 40 重量%至约 55 重量%的卤素前体水溶液以小于 50 加仑/hr 或小于 25 加仑/hr 或小于 20 加仑/hr 的速率导入至燃烧室或注入燃烧室附近的排出气流。

[0038] 卤素分子或卤素前体的供给速率可以在不同实施方式中变化，并且可以取决于，例如，燃料源的供给速率和 / 或燃料源的消耗速率而变化。例如，在六个机床 (mill) 中燃烧约 330 吨/hr 的比如煤的燃料源的燃烧室中，其中每个机床燃烧约 55 吨/hr，以 10gal/hr 的速率将 50 重量%的溴化钙 (CaBr_2) 水溶液在燃烧期间导入燃烧室，可以相当于将基于干重约 125ppm 的溴加入至煤中。因此，在各种实施方式中，卤素分子或卤素前体的浓度和 / 或供给速率可以基于燃料源的消耗速率进行调整，使得可以将高至约 400ppm (干重)，高至约 500ppm (干重) 或高至约 700ppm (干重) 的溴添加至燃料源。在一些实施方式中，可以将约 50ppm 至约 500ppm (干重)，约 75ppm 至约 400ppm (干重)，约 100ppm 至约 300ppm (干重)，或约 125ppm 至约 200ppm (干重) 的溴添加至燃料源。

[0039] 在一些实施方式中，本文所描述的方法和系统可在具有例如第一和第二燃烧室、回转炉、二次燃烧室及其组合的多阶段火炉中使用。在这些实施方式中，可以将固体或液体形式的卤素分子或卤素前体导入火炉的任一燃烧室或燃烧室的任意组合。例如，在一些实施方式中，可以将卤素分子或卤素前体导入一个燃烧室中，并且在其他实施方式中，将卤素分子或卤素前体导入燃烧室的组合中。在还有其他实施方式中，可以将卤素分子或卤素前体导入一个以上燃烧室中，并且在燃烧后导入排出气流。

[0040] 在某些实施方式中，可以将卤素前体以水溶液喷雾或注入至燃烧室或排出气流的方式导入一个以上燃烧室和 / 或排出气流中。例如，在一些实施方式中，可以将卤素前体的水溶液喷雾或注入废热锅炉下游的燃气流中。在还有其它的实施方式中，可以将卤素前体的水溶液导入再循环支流中，比如，例如，再循环烟道气、再循环灰或再循环飞灰。实施方式不受卤素分子或卤素前体导入至排出气流的区域的限制，但是注射区域的温度应该足够高使得卤素前体的卤素元素的分解和 / 或氧化得以进行。例如，注射区域的温度高于约 1000° F，并且在一些实施方式中，高于约 1500° F。

[0041] 不希望受到理论的限制，当燃料源在燃烧室中燃烧时，卤素分子或卤素前体的卤素可以氧化从燃料源中释放的重金属。总体而言，氧化的重金属，比如汞的卤化物自由基

(speices), 可被排出气流中的比如飞灰、碱熔酸性灰(例如沥青灰)的碱性固体、比如氧化钙、氢氧化钙或碳酸钙的干燥的烟道气脱硫固体所吸附, 并且通过常用的重金属控制系统比如, 例如, 静电除尘器、湿烟道气脱硫系统、织物过滤器和袋滤室将其从烟道气中移除。在某些实施方式中, 氧化的重金属可以由活性炭吸附。不希望受到理论的限制, 即使当燃烧源的汞含量相对高时, 通过将含卤素组合物加入与将吸附材料注入燃烧气的流体流相结合的方式, 也可以显著降低卤素前体溶液的比率。

[0042] 活性炭可以用于任意实施方式中。在这些实施方式中, 活性炭可以通过任意来源获得, 并且可以通过多种起始材料进行制备。例如, 生产活性炭的合适的材料包括, 但不限于, 不同等级的煤比如无烟煤、半无烟煤、沥青、亚烟煤、褐煤(brown coal)、或褐煤(lignite); 坚果外壳, 比如椰子壳; 木材; 蔬菜比如稻壳或稻草; 石油加工的残留物或副产品; 以及天然或合成的聚合材料。碳质材料可以以任意本领域所公知的常规的热或化学方法加工成碳吸收剂。吸收剂自身具有不同的表面积和孔体积。通常, 例如, 褐煤可以产生表面积为约 $500\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ 的碳, 典型的纤维质的碳的面积为 $1200\text{--}1400\text{m}^2/\text{g}$ 。某些的木质碳可以具有在约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的面积, 但倾向于具有非常大的孔体积。

[0043] 也可以决定煤质碳的表面积和孔体积, 使得对表面积、孔体积和孔的大小分布的一些控制成为可能。在一些实施方式中, 活性炭吸收剂可以具有大的表面积, 如通过 Brunauer-Emmett-Teller (“BET”) 方法所测量, 并且具有大的微孔体积。如本文中所使用的, “微孔体积”为直径小于 2nm 的孔的总体积。在一些实施方式中, 合适的碳吸收剂的 BET 表面积可以大于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、大于约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、或大于约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。在其他实施方式中, 碳吸收剂可以具有大于约 $5\text{cm}^3/100\text{g}$ 的微孔体积, 并且在还有其他实施方式中, 吸收剂可以具有大于约 $20\text{cm}^3/100\text{g}$ 的微孔体积。

[0044] 在目前使用的系统中, 不同尺寸的比如活性炭的吸附材料已被用于捕获重金属, 并且任意尺寸的吸附材料可以用于各种实施方式中。例如, 在一些实施方式中, 吸附材料可以具有约 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径 (MPD), 并且在其他实施方式中, MPD 可以为约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。在还有其他实施方式中, 吸附材料的 MPD 可以为小于约 $15\text{ }\mu\text{m}$, 并且在一些特定的实施方式中, MPD 可以为约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $10\text{ }\mu\text{m}$, 约 $4\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $8\text{ }\mu\text{m}$, 或约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 或约 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0045] 在一些实施方式中, 可以用例如含卤素的盐对吸附材料进行处理。例如, 在各种实施方式中, 通过, 例如, 将吸附材料浸入溴化氢溶液或单质溴的气流中足够长的时间使溴浸渍于吸附材料上, 用溴浸渍吸附材料。浸渍吸附材料的各种方法和浸渍的吸附材料的各种类型为本领域所公知和使用, 并且任意此类的吸附材料都可以用于实施方式中。

[0046] 可以在沿燃烧室的下游对流路径中的任意位置并且在排出气从烟囱排放前将吸附材料注入至排出气流。通常可以将各种实施方式的吸附材料注入重金属控制系统的下游以及燃烧室的上游, 重金属控制系统比如, 例如, 静电除尘器、湿烟道气脱硫系统、织物过滤器和袋滤室或其它可以捕获微粒物质的灰或飞灰的捕获工具。在某些实施方式中, 可以将吸附材料注入对流路径中温度小于约 700°F 、小于约 500°F 、小于约 400°F 或小于约 350°F 的任意区域。例如, 在一些实施方式中, 可以将吸附材料注入空气预热器 (APH) 的上游或下游的排出气流, 并且在其他实施方式中, 可以将吸附材料注入空气预热器 (APH) 的上游。

[0047] 在一些实施方式中,吸附材料的注入速率可以取决于排出气流的流速。例如,在一个排出(烟道)气流速为约 2,000,000 实际立方英寸每分钟(acfm)的其中约 100lbs/hr 的吸附材料被注入至工厂管道系统的排出气流的工厂中,吸附材料的供给速率为约 0.8 磅每百万实际立方英寸(lbs/MMacf)。因此,在不同实施方式中,吸附材料的注入速率可以根据在管道中的排出气的流速而变化。在这些实施方式中,基于排出气的流速的吸附材料的供给速率可以高至约 4lbs/MMacf 或高至约 5lbs/MMacf。在其他实施方式中,基于排出气的流速的吸附材料的供给速率可以为约 0.25lbs/MMacf 至约 5lbs/MMacf,约 0.5lbs/MMacf 至约 4.0lbs/MMacf,或约 0.75lbs/MMacf 至约 3.0lbs/MMacf,并且在特定实施方式中,供给速率为约 0.75lbs/MMacf 至约 1.5lbs/MMacf。

[0048] 出于示例的目的,特定实施方式包括方法和系统,该方法和系统包括将卤素前体,比如,溴化钙、氯化钙、溴化钠或氯化钠导入至含重金属的燃料源正在燃烧的燃烧室,以及将 MPD 小于约 15 μm 的吸附材料注入至重金属和 / 或微粒控制系统的上游的排出气流,重金属和 / 或微粒控制系统比如,例如,静电除尘器、湿烟道气脱硫系统、织物过滤器和袋滤室或其它可以捕获微粒物质的灰或飞灰的捕获工具。在一些实施方式中,可以将小于约 10 加仑 / 小时的卤素前体水溶液导入燃烧室,并且将小于约 100lbs / 小时的吸附材料注入排出气流中。作为这些处理的结果,从使用这些方法和系统的工厂的汞排放降低了大于约 80%,并且在一些实施方式中,大于约 90%。

[0049] 进一步的实施方式包括降低从烟道气排放的汞的方法,其中,供给的卤素与吸附材料的比率为每磅活性炭约 0.7 至约 4.6 摩尔卤素,并且在一些实施方式中,每磅活性炭约 0.8 至约 3.1 或约 1.2 至约 2.0 摩尔卤素。在这些实施方式中,吸附材料的 MPD 为小于约 15 μm ,并且在某些实施方式中,吸附材料的 MPD 为小于约 10 μm 。在还有其他实施方式中,吸附材料的 MPD 为约 6 μm 以下。卤素和吸附材料可以在过程的任意环节供给。例如,在一些实施方式中,卤素可以在燃烧前加入燃料源,并且在其他实施方式中,卤素可以在燃料燃烧时导入燃烧室中。在还有其他实施方式中,卤素可以在吸附材料之前或之后导入至烟道气流。在进一步的实施方式中,卤素可以与活性炭一起供给。例如,在一些实施方式中,卤素可以与活性炭分开注入烟道气流,并且在其他实施方式中,卤素可以在吸附材料导入烟道气流前加入吸附材料。

[0050] 在注入至烟道气流前将卤素加入至吸附材料中的实施例,卤素与吸附材料的比率与当吸附材料分别导入时的卤素与吸附的比率相同。例如,在一些示例性的实施方式中,可以将比如前文所描述的任一卤素盐的卤素盐以每磅吸附材料约 0.14 至约 1.0 磅卤素盐的比率加入至 MPD 为小于 15 μm 、小于 12 μm 、小于 10 μm 的吸附材料中,以提供含约 12wt. % 至约 50wt. % 卤素盐或约 15wt. % 至约 40wt. % 卤素盐的组合物。在另一个示例性的实施方式中,可以将比如溴化钙(CaBr_2)或溴化铵(NH_4Br)的卤素盐以每磅吸附材料约 0.43 磅卤素盐或约 30wt. % 卤素盐的比例加入至 MPD 为约 6 μm 的吸附材料中,并且可以将吸附材料 / 卤素盐组合物加入至烟道气流。这些比率可以以每磅吸附材料的摩尔卤素来表示。例如,在一些实施方式中,每磅吸附材料的摩尔卤素的比率可以为约 0.7 摩尔 / lb 至约 5.7 摩尔 / lb,0.8 摩尔 / lb 至约 3.1 摩尔 / lb 或它们之间的任意比率,并且在特定实施方式中,每磅吸附材料的卤素的比率可以为 2.0 摩尔 / lb。在这些实施方式中,卤素盐可以以传统的浸渍方法加入,或者卤素盐可以通过将干燥的吸附材料与干燥的卤素盐混合而加

入。在其他实施方式中,吸附材料可以通过卤素气体进行浸渍。在某些实施方式中,比如前文所描述的,吸附材料可以为活性炭。

[0051] 使用传统方式减少汞排放的燃煤电厂将卤素前体导入燃烧室但没有将吸附材料注入排出气,其通常是将卤素前体以高于 20 加仑 / 小时的速率注入以充分减少汞排放。采用吸附材料注入但没有在燃烧期间导入卤素前体的燃煤电厂可以将大于约 250lbs/ 小时的吸附材料注入至排出气流以有效减少汞排放。相反,当使用小于约 10 加仑 / 小时的卤素前体和小于 100lbs/ 小时的活性炭时,并且在特定实施方式中,小于 100lbs/ 小时的 MPD 小于约 15 μm 吸附材料时,本发明的一些实施方式产生大于约 80% 或大于 90% 的汞减少。对于有效减少汞排放至低于控制水平所必需的消耗品用量而言,这是显著且惊喜的减少。因此,这些实施方式提供了相对于目前所采用的减少汞排放的方法而言实质的经济优势,同时,减少了采用吸附材料注入的工厂所产生的灰的量和所消耗的卤素前体的量。

[0052] 在一些实施方式中,可以通过传统的分析仪器使用工业标准的检测和确定方法对汞的水平进行监测,并且在这些实施方式中,监测可以以人工或自动的方式周期性地。例如,可以每小时对汞排放进行一次监测,以确保符合政府条例并调节卤素前体导入燃烧室的速率、吸附材料注入的速率或两者。可以在对流路径的合适位置对汞进行监测。例如,在一些实施方式中,可以在微粒控制系统的净侧对释放入大气的汞进行监测并测量。

[0053] 在一些实施方式中,吸附材料可以包括减少被吸附材料所捕获的重金属的浸出的还原剂。还原剂可以包含在注入烟道气流的组合物中或与收集后的吸附材料组合。“还原剂”可以为本领域所公知的能够还原的任意化合物或化学物种,所述还原例如提供电子给另一种化合物或化学物种。在一些实施方式中,还原剂为有机抗氧化剂,并且这些化合物可以包括,但不限于,抗坏血酸、没食子酸、咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、甲酸、草酸、马来酸和类似物、生育酚、生育三烯酚、去铁胺、包括丙酮酸盐的丙酮酸、半胱氨酸、谷胱甘肽和类似物及其组合。在某些实施方式中,还原剂可以为包含抗坏血酸右旋和左旋对映体两者的抗坏血酸以及矿物质抗坏血酸盐,比如,但不限于,抗坏血酸一钠、抗坏血酸钙、抗坏血酸一钾、抗坏血酸镁以及相关化合物。

[0054] 不希望受到理论的限制,还原剂可以减少被吸附材料所吸附的重金属的浸出。还原剂可以将所吸附的卤化汞从可溶的 +2 氧化态还原为不可溶的 +1 氧化态。抗坏血酸在 pH 为约 7 且温度为约 25°C 的情况下的标准还原电位 (E^0) 为约 0.06volts。抗坏血酸可以在约 2 至约 8 的 pH 范围时在约 30min 内使此反应发生,以及在约 3 至约 6 的 pH 范围时在约 10min 内使反应发生。

[0055] 所使用的还原剂的量可以在实施方式中变化,并且可以为约 1wt. % 至约 15wt. %。在一些实施方式中,所加入的还原剂的量为约 1wt. % 至 5wt. %。在其他实施方式中,所加入的还原剂的量为约 5wt. % 至约 10wt. %。在还有其他实施方式中,所加入的还原剂的量为约 10wt. % 至约 15wt. %。

[0056] 在一些实施方式中,可以将还原剂注入容纳吸附材料的容器中。在一些实施方式中,注入发生在重金属吸附的下游。在其他实施方式中,注入发生在重金属吸附的上游。在还有其他实施方式中,注入与重金属的吸附同时发生。在进一步的实施方式中,可以在吸附剂从对流气流中移除之后,将抗坏血酸或相关化合物与活性炭混合。

[0057] 实施例

[0058] 尽管已参考某些优选实施方式对本发明进行了相当详细的描述,但其他变化形式是可能的。因此,随附的权利要求书的精神和范围不应被限制于本说明书中包含的描述和优选形式。将参考下面的非限制性实施例来说明本发明的各个方面。

[0059] 实施例 1

[0060] 使用安装有在加入燃烧室前将溴化钙加至煤的系统以及将活性炭在不同位置注入电厂的管道系统的喷枪 (lance) 的燃煤电厂来测试。定期检测在该设施燃烧的煤的汞含量以保证除汞测试的准确性。表 1 列出在该设施测试的各种粉末活性炭 (PAC)。

[0061] 表 1 :粉末活性炭 (PAC)

[0062]

名称	颗粒尺寸 (MPD)	是否溴化
Std	16 μ m	否
Std Br	16 μ m	是
PAC 6	6 μ m	否
PAC 30	30 μ m	否

[0063] 将表 1 所描述的每个 PACs 以约 1001bs/hr 或约 2001bs/hr 的速率注入 APH 下游的工厂的排出气流中,溴化钙 (CaBr_2) 可注入或不注入燃烧室中。所得的结果在表 2 中显示并在图 2 中示出。

[0064] 表 2 :注入速率的原始数据

[0065]

符号 图 2	颗粒	CaBr	PAC 注入 速率 (lbs/hr)	去除率 (%)
■	Std.	0	100	48.2
	Std.	0	200	60.0
▲	无	1X	0	20.0
	Std.	1X	100	67.5
	Std.	1X	200	77.6
□	无	2X	0	33.4
	Std.	2X	200	83.3
△	无	3X	0	39.2
●	无	4X	0	37.1
	Std.	4X	200	88.0
○	Std.	8X	200	87.4
*	Std. Br	0	100	70.4
	Std. Br	0	200	82.7
	Std. Br	0	200	79.4
×	PAC 30	0	100	36.5
	PAC 30	0	200	48.4
◇	PAC 6	0	100	55.3
	PAC 6	0	200	67.6
◆	PAC 6	4X	100	87.4
	PAC 6	4X	200	92.7

[0066] 如图 1 所示,单独 CaBr_2 , PAC 注入速率 0,结果为基于所消耗的煤的汞含量小于约 50%的汞被去除。以 100lbs/hr 的速率加入 PAC (PAC 30, PAC 16, PAC 6) 所产生的汞排放量的减少是相似的,为约 50%,其根据 PAC 的 MPD 轻微变化。将 CaBr_2 注入燃烧室与将 PAC 注入排出气流相组合 (Std+1x CaBr_2) 显示汞排放减少得到改进,与将溴化 PAC (Std Br) 注入排出气流一样。需要注意的是,将 CaBr_2 注入燃烧室与将具有较小 MPD 的 PAC 注入排出气流相组合 (PAC 6+4x CaBr_2) 产生接近 90%的汞排放减少,这意味着与溴化 PAC (Std Br) 以及 MPD 较大的 PAC 和 CaBr_2 (Std+1x CaBr_2) 相比的汞排放减少量高几乎 20%。相似地,当 PAC 的注入速率增加至 200lbs/hr,MPD 小的 PAC 的效果比溴化 PAC (Std. Br) 和 MPD 较大的 PAC 以及各种注入速率的 CaBr_2 (Std. 1x CaBr_2 ; Std. 2x CaBr_2 ; Std. 3x CaBr_2 ; Std. 4x CaBr_2 ; 以及 Std. 8x CaBr_2) 要好。

[0067] 实施例 2

[0068] 进行进一步的测试以确定当将 PAC 注入至 APH 的上游 (APH 后注入) 和 APH 的下游 (APH 先注入) 的排出气流时,对于给定 CaBr_2 和 PAC 水溶液,为去除 90%从工厂排放的汞而所需的注入速率。结果分别列在表 3 和表 4 中。

[0069] 表 3 :除汞率为 90%时的消耗

[0070] APH 后注入

[0071]

名称	CaBr ₂ (gal/hr)	PAC (lbs/hr)	#/MMacf
Std.	20	300	2.5
PAC 6	20	150	1.2
Std. Br		420	3.4

[0072] 表 4 :除汞率为 90%时的消耗

[0073] APH 先注入

[0074]

名称	CaBr ₂ (gal/hr)	PAC (lbs/hr)	#/MMacf
Std.	18	125	1.0
PAC 6	6	60	0.5
Std. Br		320	2.6

[0075] 表 3 和表 4 显示当将 MPD 小的 PAC(PAC 6) 注入 APH 的下游时,20gal/hr 的 CaBr₂ 注入速率和 150lbs/hr 的 PAC 注入速率足以去除所测试的煤的 90%的汞,然而需要两倍的 MPD 大的 PAC(Std.) 才能获得相似的结果。当将 PAC 注入 APH 的上游时,则需要 6gal/hr 的 CaBr₂和 60 磅每小时的 MPD 小的 PAC(PAC 6) 才能在相同的工厂中除去 90%的烟道气的汞,然而,需要 18gal/hr 的 CaBr₂和 125lbs/hr 的 MPD 标准的 PAC(Std.) 才能获得相同的效果。这些数据表明碳颗粒尺寸的减小,尤其是小于约 12 μm 或约 10 μm,能产生出其自身的协同效果,其中令人惊奇的是,获得同样水平的除汞效果所需要的碳和卤素都更少,尤其是对于在 90%附近或超过 90%的除汞率的水平。卤素和吸附剂的共同节约使得经济性极大地提高以及工厂平衡的影响更小,比如在飞灰中减少碳使得更多的灰保留其作为混凝土添加剂的商业价值。

[0076] 实施例 3

[0077] 将各种材料加入至两种已经吸附了约 12mg Hg/g 碳的已用过的活性炭样品中,并且测试所加入的材料在毒性浸出概况测试(“TCLP 测试”)中是否改变了浸出的汞的含量。如进行测试所得原样,已用过的吸附剂的样品的 TCLP 值通常为约 0.4mg Hg/L 至约 0.06mg Hg/L 的范围。如果浸出的汞和 / 或汞化合物低于 0.2mg Hg/L 的阈值,则已用过的吸附剂被认为通过 TCLP 测试。

[0078] 图 3 为示出各种已用过的吸附剂(柱 a、e 和 n) 的 TCLP 分数的柱状图。加入附加的 10wt. % 未经使用的活性炭, Calgon Carbon 的 F-300(b、f)、Darco-Hg(c、g) 和沥青 PAC(i、j) 能有效降低汞的 TCLP 值(mg/L)。图 3 也示出将还原剂和已用过的吸附剂相组合的效果。具体地,抗坏血酸(d、h) 比任一未使用的吸附剂更有效地减少浸出。这些数据也显示了以约 1wt. % (k) 和约 10wt. % (d、h) 的量来使用抗坏血酸能有效地将吸附剂保持在 TCLP 阈值 0.2mg Hg/L 以下。相反,使用一种已知的还原剂硫代硫酸钠(l) 被发现能加快汞的浸出,将浸出的汞的水平提高至 TCLP 阈值 0.2mg Hg/L 的几乎两倍。

[0079] 实施例 4

[0080] 铬(VI) 浸出测试在一个所得原样 TCLP 分数为 0.033mg/L 的样品上进行。加入 10wt. % 的抗坏血酸将铬(VI) 的浸出减少至不可检测的水平。

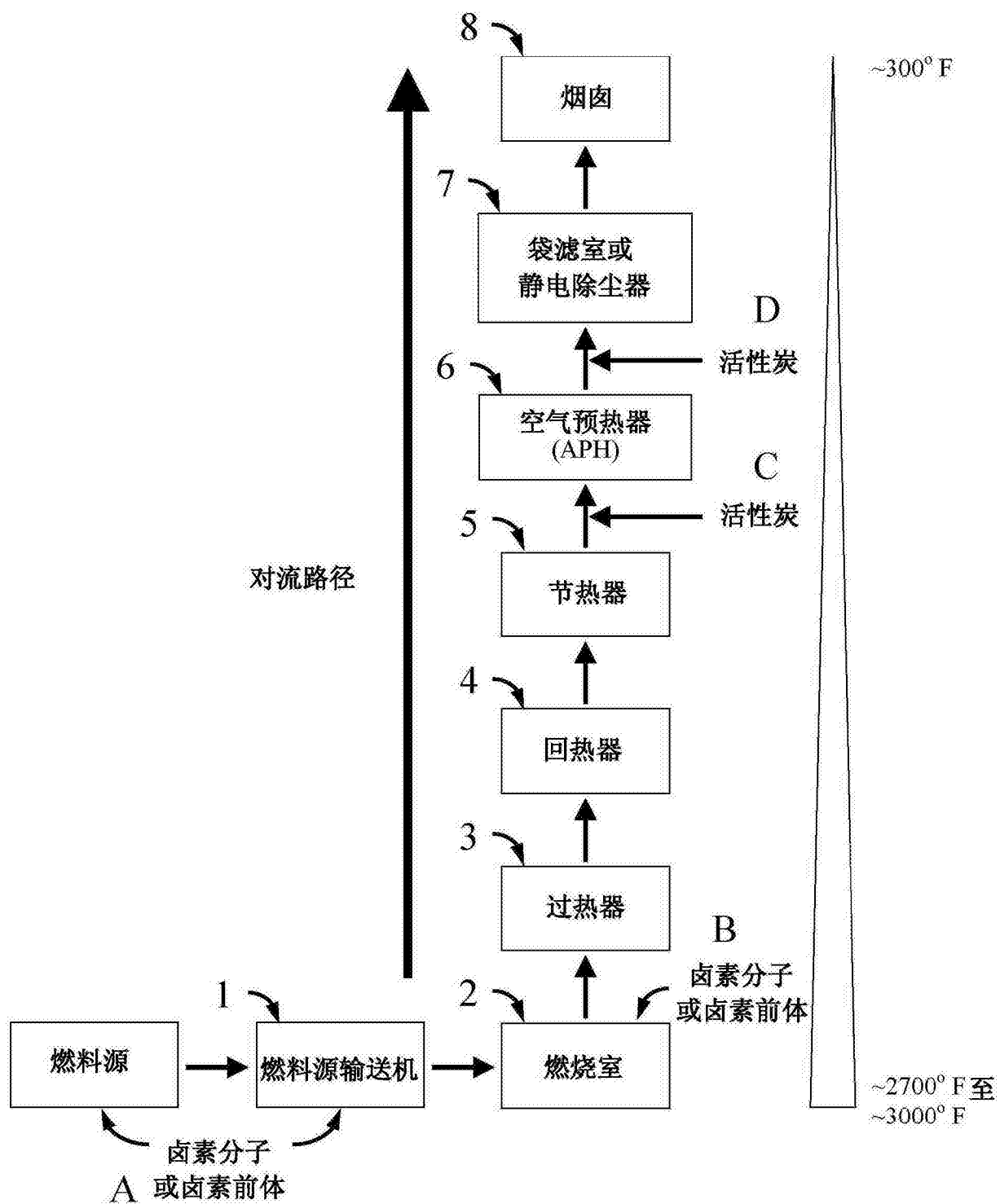


图 1

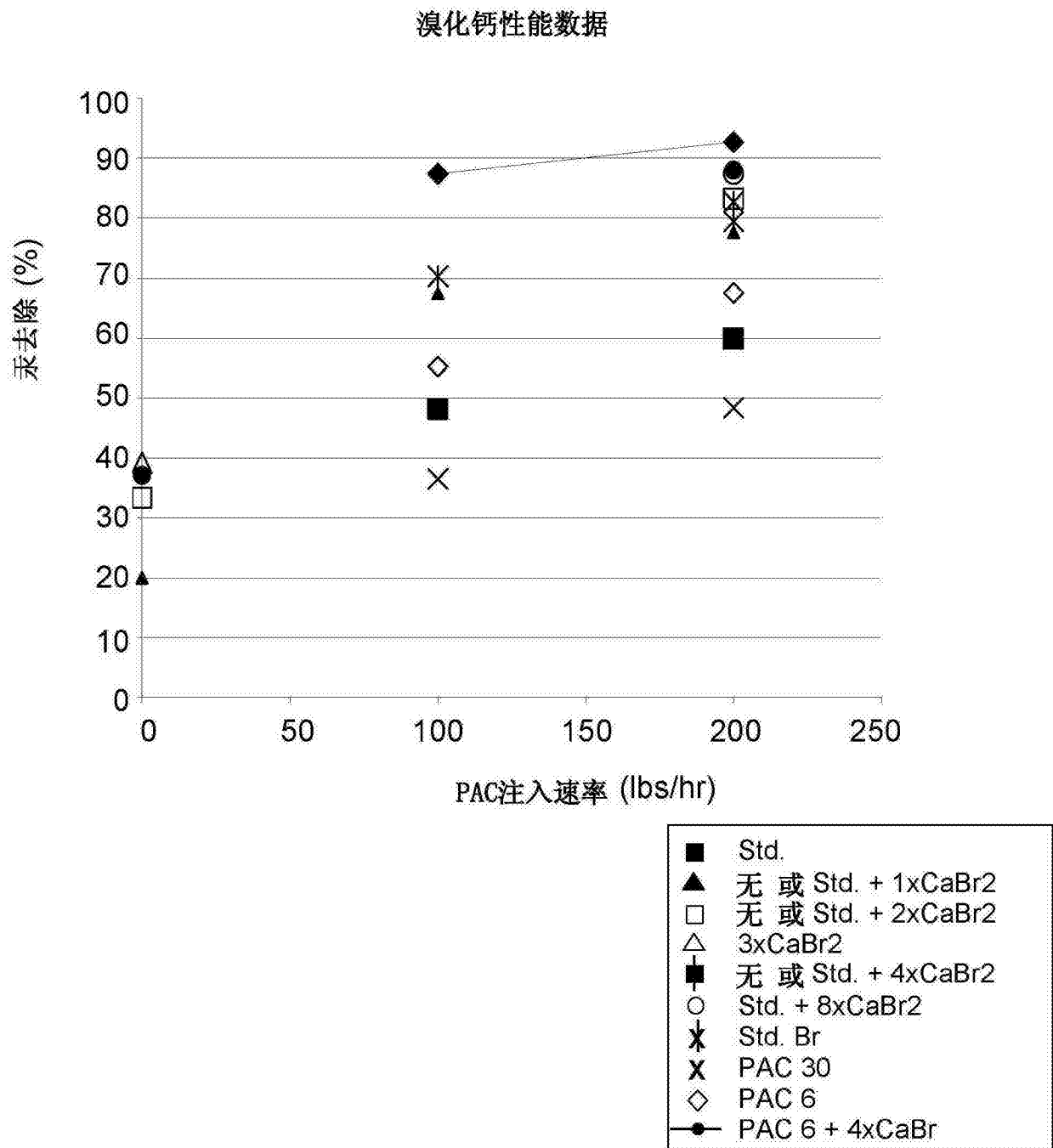


图 2

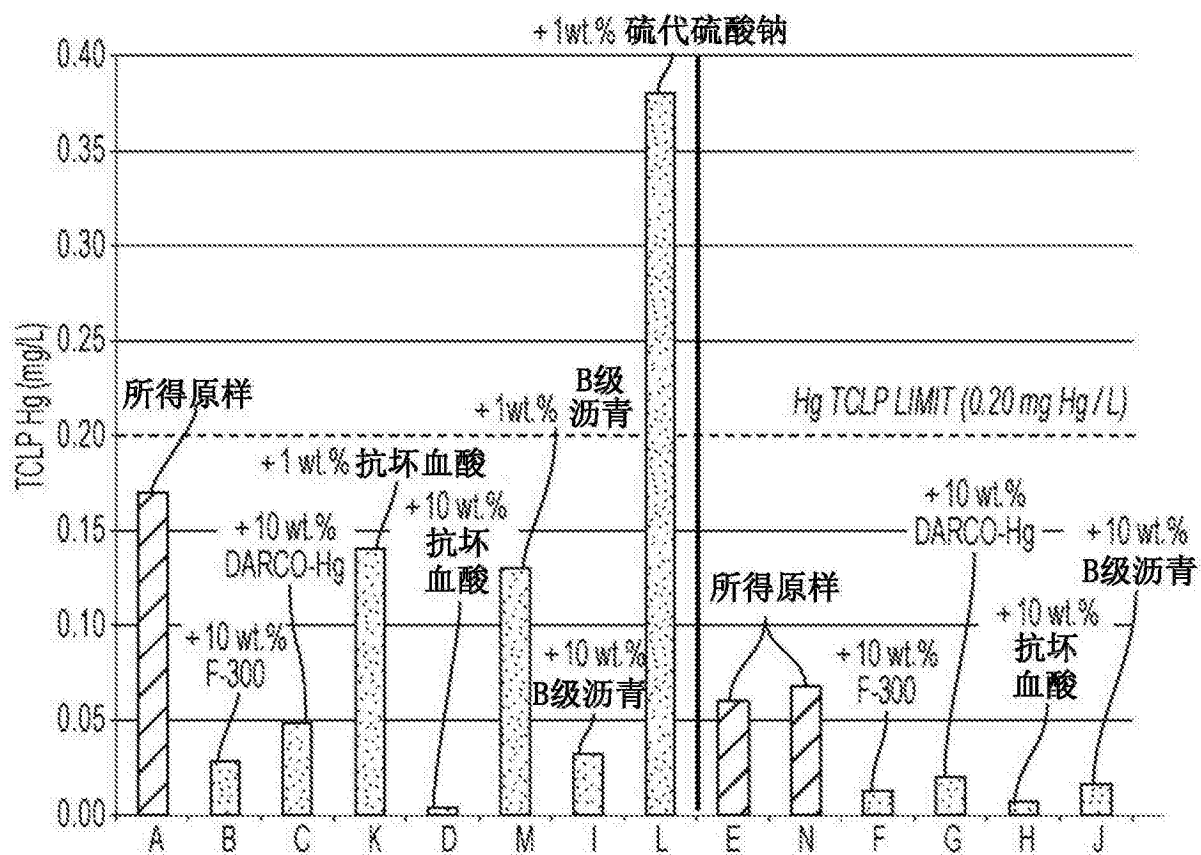


图 3