



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1901982 B

(45) 授权公告日 2010.04.21

(21) 申请号 200480039618.3

(22) 申请日 2004.10.29

(30) 优先权数据

60/516,108 2003.10.31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/036092 2004.10.29

(87) PCT申请的公布数据

W02005/042130 EN 2005.05.12

(73) 专利权人 金属合金回收公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 C·E·肯纳 M·A·贡扎莱斯

D·C·斯拉格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘锴 黄可峻

(51) Int. Cl.

B01D 15/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1038829 A, 1990.01.17, 全文.

US 5766567 A, 1998.06.16, 全文.

CN 1037466 A, 1989.11.29, 说明书实施例

7.

CN 1289820 A, 2001.04.04, 全文.

审查员 李雪

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 6 页

(54) 发明名称

从废弃物流减少无机污染物的方法

(57) 摘要

本发明涉及用过的氧化铝从废弃流体物流中降低无机污染物如汞和砷含量的用途。本发明进一步提供了通过将流体物流与用过的氧化铝如用过的克劳斯催化剂接触,从流体物流中降低汞或砷含量的方法。

1. 一种从液流中降低汞含量的方法,包括将所述液流与用过的氧化铝克劳斯催化剂接触,其中所述液流是含水流并且其中所述克劳斯催化剂包含通过克劳斯工艺与克劳斯催化剂结合的硫化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述用过的克劳斯催化剂具有0.1-25重量%的硫浓度。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在负载到床上之前被压碎。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在被负载到床上之前被加热以除去水分。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中至少50%的汞从所述液流除去。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中至少75%的汞从所述液流除去。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中至少90%的汞从所述液流除去。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述汞是元素汞。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述汞是离子汞。

10. 一种从含有汞的液流中减少汞水平的方法,包括以下步骤:

(a) 使液流流过含有吸附剂的床,其中该吸附剂包含用过的克劳斯催化剂,其中所述克劳斯催化剂包含通过克劳斯工艺与克劳斯催化剂结合的硫化合物,并且其中所述液流是含水流;

(b) 将汞从液流吸到吸附剂表面上;和

(c) 允许汞耗尽的流出物流从该床出口离去。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂具有0.1-25重量%的硫浓度。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在负载到床上之前被压碎。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在被负载到床上之前被加热以除去水分。

14. 根据权利要求10所述的方法,其中至少50%的汞从所述液流除去。

15. 根据权利要求10所述的方法,其中至少75%的汞从所述液流除去。

16. 根据权利要求10所述的方法,其中至少90%的汞从所述液流除去。

17. 根据权利要求10所述的方法,其中所述汞是元素汞。

18. 根据权利要求10所述的方法,其中所述汞是离子汞。

19. 一种从液流中降低砷含量的方法,包括将所述液流与用过的克劳斯催化剂接触,其中所述液流是含水流并且其中所述克劳斯催化剂包含通过克劳斯工艺与克劳斯催化剂结合的硫化合物。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在接触所述液流之前被压碎。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在接触所述液流之前被加热以除去水分。

22. 根据权利要求19所述的方法,其中至少50%的砷从所述液流除去。

23. 根据权利要求 19 所述的方法,其中至少 75%的砷从所述液流除去。
24. 根据权利要求 19 所述的方法,其中至少 90%的砷从所述液流除去。
25. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述砷是元素砷。
26. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述砷是离子砷。
27. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述砷是砷(V)。
28. 一种从含有砷的液流中降低砷含量的方法,包括以下步骤:
 - (a) 使液流流过含有吸附剂的床,其中该吸附剂包含用过的克劳斯催化剂,其中所述克劳斯催化剂包含通过克劳斯工艺与克劳斯催化剂结合的硫化合物,并且其中所述液流是含水流;
 - (b) 将砷从液流吸到吸附剂表面上;和
 - (c) 允许砷耗尽的流出物流从该床出口离去。
29. 根据权利要求 28 所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在负载到床上之前被压碎。
30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中该用过的克劳斯催化剂在被负载到床上之前被加热以除去水分。
31. 根据权利要求 28 所述的方法,其中至少 50%的砷从所述液流除去。
32. 根据权利要求 28 所述的方法,其中至少 75%的砷从所述液流除去。
33. 根据权利要求 28 所述的方法,其中至少 90%的砷从所述液流除去。
34. 根据权利要求 28 所述的方法,其中所述砷是元素砷。
35. 根据权利要求 28 所述的方法,其中所述砷是离子砷。
36. 根据权利要求 28 所述的方法,其中所述砷是砷(V)。

从废弃物流减少无机污染物的方法

[0001] 本发明是根据 Cooperative Research and Development Agreement (CRADA) 0190-00, 由 U. S. Environmental Protection Agency 授予的政府资助而作出。政府在本发明中具有某些权利。

[0002] 发明背景

技术领域

[0003] 本发明涉及采用化学吸附剂来从废弃物流降低污染物含量。具体而言, 本发明涉及采用富含硫的已用过的氧化铝来从废弃物流减少或除去无机污染物, 包括但不限于重金属或 D- 区金属。更具体而言, 本发明涉及采用已用过的氧化铝来从废弃物流降低汞和砷含量。

[0004] 发明背景

[0005] 工业污染物质如重金属、D- 区金属、汞和砷给公众带来了显著的关系到健康的危险。例如数种金属离子和过渡金属离子已与哮喘症状有关, 如肥大细胞的活化和增强的变应原介导的肥大细胞活化。Walczak-Crzewiecka 等人, " Environmentally Relevant Metal and Transition Metal Ions Enhance $Fc\epsilon$ RI-Mediated Mast Cell Activation, " *Env. Health Perspectives* 111(5) (2003 年 5 月)。由于这些物质是作为工业过程的副产品而产生, 因此重要的是找到有效方式来减少它们释放进入环境。

[0006] 例如, 来自燃煤公共设施 (utilities)、商用锅炉和固体废弃物焚烧器的汞排放产生了严重的环境问题并且已成为很多规章审议的焦点。1990 年的 The Clean Air Act Amendments (Tit. 1H, ξ 112(b) (1)) 要求主要来源采用最大限度可获得的控制技术来减少汞排放。联合国已考虑限制汞在其整个环境规划中的使用并且已宣布联合国将开始援助正在研发减少汞排放方法的国家。Lacey, M., " U. N. Conference Backs Efforts to Curb Mercury Pollution, " *NY Times* (2003 年 2 月 10 日)。目前, 燃煤电厂排放了汞排放物的最大来源, 为 32.7%。市区废弃物焚烧器和自用锅炉均贡献约 18% 的汞排放。医药废弃物焚烧器贡献 10% 的汞排放。

[0007] 汞暴露与人类的神经和发育损伤有关。发育中的胎儿 (fetuse) 和幼儿尤其处于汞暴露的有害影响的危险中。在为国会准备的报告中, Environmental Protection Agency (" EPA ") 将汞确定为对公众健康的尤其有害物。在其它与健康相关的担忧中, 该报告确认在分娩期妇女血液中汞含量的增加。" Mercury Threat to Children Rising, Says an Unreleased EPA Report, " *Wall St. J.*, 2003 年 2 月 20 日, A1。汞污染也是暴露于牙科业务或牙废弃物、临床化学实验室、病理学实验室、研究实验室、氯-碱设施、和保健废弃物焚烧器的人群所担忧的问题。

[0008] 为解决这些担忧, EPA 提出法规, 其要求燃煤电厂减少汞排放。EPA Press Release, 2000 年 12 月 14 日。此外, 立法提议到 2010 年将汞排放减少 50%, 到 2018 年减少 70%。Wall St. J., 2003 年 2 月 20 日。然而, 尽管期望减少汞排放, 但是目前尚无可商用的技术来控制汞排放。Id。

[0009] 相似地,暴露于砷产生了潜在显著的健康危险。砷是天然元素,遍布于土壤和很多种岩石中。由于其无处不在,因此砷处在包含了用于工业过程的金属的矿物和矿石中。当这些金属被开采或在熔炉中被加热时,砷作为细尘被释放到环境中。砷也可从燃煤电厂和焚烧器进入环境,因为煤和废弃产品包含一些砷。一旦砷进入环境,则其不能被消除。

[0010] 砷暴露引起肠胃问题,如胃痛、恶心、呕吐、和腹泻。砷暴露也可使得红和白血细胞产出减少,可能导致皮肤癌的皮肤变化、和肺刺激。无机砷与数种癌症有关联,并且被划分为A组,人类致癌原。高数量(在血液或水中大于约60,000ppb)的砷可能是致命的。因为与砷相关的严重不利健康影响,2001年EPA发布了限制饮用水中砷量为10份/十亿的法規。66 Federal Register 6976。

[0011] 相似的不利影响与其它无机污染物相关,污染物例如为镉、铬、铅、和硒。例如镉与慢性肾、肝、骨和血液损伤有关。类似于汞和砷,镉天然地存在于金属矿石和矿物燃料中;镉的工业释放是由于废弃物流和填埋物渗滤。另一污染物-铬,与长期影响例如对肝、肾、循环和神经组织的损伤,以及皮肤刺激有关。1974年的Safe Drinking Water Act规定了饮用水中铬含量。通过化学制造和天然气、油与煤的燃烧,铬被释放到环境。铅是与负面健康影响有关的另一污染物,例如对小孩的脑和神经损伤、行为和学习问题、以及生殖问题。铅通过各种工业过程被释放到环境中。

[0012] 已确定了各种基于碳的吸附剂来从气流除去汞蒸汽。T.R.Carey和C.F.Richardson, "Assessing Sorbent Injection Mercury Control Effectiveness in Flue Gas Streams," Environmental Progress 19(3):167-174(2000年,秋)。例如**Selexsorb®** HG(Alcoa World Alumina, LLC, Pittsburgh, PA)和**Mersorb®** (Nucon International, Inc., Columbus, OH)是可商购的基于碳的汞吸附剂。回收的轮胎也被确认为活性碳源,其可用于汞去除。C.Lehmann等人, "Recycling Waste Tires for Air-Quality Control," ,2000年1月。然而,活性碳在大规模工业过程中使用时有很多缺点。尤其是,可商购活性碳是相对昂贵的吸附剂。尽管废弃轮胎转化为活性碳是回收有害废弃物的环境友好方式,但其是复杂、冗长、能量密集和耗时的过程。此外,来自废弃轮胎的活性碳产率相对较低。

[0013] 因此,需要一种新技术来高效率并成本有效地降低工业排放物中无机污染物如汞和砷的含量。

[0014] 活性氧化铝是公知吸附剂。活性氧化铝的工业应用包括:天然气加工、干燥器和成形、乙烯加工、炼油、空气分离、催化剂载体、过氧化氢生产和水处理。氧化铝应用于陶瓷业、耐火材料、精炼、研磨材料、玻璃、水泥和粉末冶金术、电学应用、涂覆、纤维、金属处理、和气体脱氢。

[0015] 本文所用的“用过的氧化铝”是使氧化铝富集硫或含硫化合物的化学或工业过程的副产品。用过的氧化铝的一个重要来源是克劳斯(Claus)工艺,其用于从气体中硫化氢回收元素硫。克劳斯工艺的工业应用包括但不限于产钢、炼油厂和天然气精炼厂。活性氧化铝在克劳斯工艺中用作催化剂。随着越多的硫通过克劳斯工艺沉积到活性氧化铝上,该材料损失其催化能力并成为“作废的”或“用过的”。

[0016] 用过的氧化铝代表了一类重要的工业废弃物源。每年产生约50000-75000吨用过的氧化铝。然而,用过的氧化铝如克劳斯催化剂的再生是昂贵的过程。因为经济上不利于

再生用过的氧化铝,很多用过的氧化铝最后被填埋。因此,也存在回收用过的氧化铝进入其它有用应用的需要。

发明概要

[0017] 本发明人已发现用过的氧化铝的出乎意料且令人惊奇的特性。具体而言,已发现对于从流体物流降低无机污染物含量而言,该富集了硫的氧化铝是尤其有效的吸附剂。可采用用过的氧化铝而被减少的污染物的非限制性例子是重金属、D-区金属、硫属元素、15族金属、汞、砷、铬、镉、铅和硒。

[0018] 在一个方面,本发明提供了利用用过的氧化铝,从废弃物流除去汞的方法。由此,本发明提供了在其它情况下被视为工业废弃物的材料的有利的再循环方式。而且,通过采用再循环方法,相对于利用商业制备的用于从废弃物流除去污染物的吸附剂的传统方法,本发明方法提供了显著的成本节约。例如,商业吸附剂**Selexsorb®** (Alcoa) 和**Mersrob®** (Nucon) 价值为 5-7 美元/磅,而从克劳斯工艺回收的用过的氧化铝价值低于 1 美元/磅。在一些实施方案中,本发明富集硫的氧化铝在从工业废弃物流除去离子汞和元素汞方面皆有效。

[0019] 在一个实施方案中,本发明提供了通过将流体物流与用过的氧化铝接触,从流体物流降低无机污染物含量的方法。在另一实施方案中,本发明提供了从流体物流降低无机污染物含量的方法,其包括以下步骤:(1) 使流体物流流过含有吸附剂的床,该吸附剂包含用过的氧化铝;(2) 通过吸附或吸收,将无机污染物从流体物流吸到吸附剂表面上;和(3) 允许污染物耗尽的流出物流从该床出口离去。无机污染物的非限制性例子包括:重金属、D-区金属、硫属元素、15族金属、汞、砷、铬、镉、铅和硒。在一些实施方案中,流体物流是气态。在其它实施方案中,流体物流是液体。在另一些实施方案中,汞是离子或元素。

[0020] 在一个实施方案中,本发明提供了通过将流体与用过的氧化铝接触,从流体物流降低汞含量的方法。在另一实施方案中,本发明提供了从流体物流降低汞含量的方法,其包括以下步骤:(1) 使流体物流流过含有吸附剂的床,该吸附剂包含用过的氧化铝;(2) 将汞从流体物流吸到吸附剂表面上;和(3) 允许汞耗尽的流出物流从该床出口离去。在一些实施方案中,流体是气态。气态流体物流包括但不限于生煤或粉河盆地(Powder River Basin) 煤和褐煤的燃烧产生的那些。在其它实施方案中,流体是液体。在另一些实施方案中,汞是离子或元素。

[0021] 在另一方面,本发明提供了利用用过的氧化铝,从流体物流除去砷的方法。在一个实施方案中,该用过的氧化铝是用过的克劳斯催化剂。在另一实施方案中,本发明提供了从流体物流降低砷含量的方法,其包括以下步骤:(1) 使流体物流流过含有吸附剂的床,该吸附剂包含用过的氧化铝;(2) 将砷从流体物流吸到吸附剂表面上;和(3) 允许砷耗尽的流出物流从该床出口离去。在一些实施方案中,流体是气态。在其它实施方案中,流体是液体。在另一些实施方案中,砷是离子或元素。

附图说明

[0022] 附图 1 是如实施例 6 所述,对用过的氧化铝样品 AA-191 的热解重量分析(TGA) 的图示。

[0023] 附图 2 是如实施例 6 所述,对用过的氧化铝样品 AA-199 的热解重量分析 (TGA) 的图示。

[0024] 附图 3 是如实施例 6 所述,对用过的氧化铝样品 AA-222 的热解重量分析 (TGA) 的图示。

[0025] 附图 4 是如实施例 6 所述,对用过的氧化铝样品 AA-246 的热解重量分析 (TGA) 的图示。

[0026] 附图 5 是描述了如实施例 8 所述,由 1g 不同的吸附剂对 10ppm 汞的去除百分比的图示。

[0027] 附图 6 是描述了如实施例 8 所述,由 0.1g 不同的吸附剂对 10ppm 汞的去除百分比的图示。

[0028] 发明详述

[0029] 本文参考的专利和科技文献建立了本领域技术人员可获得的知识。由此本文引用的已公布的专利、申请、和参考文献引入本文作为参考,其程度如同每一份文献均具体地且单独地被指明其被作为参考而引入。在出现不一致的情况下,以本公开内容为准。

[0030] 为本发明的目的,采用以下定义:

[0031] 定义:

[0032] 本文采用术语“约”来表示大约、在该区域、大致、或附近。当术语“约”与数字范围结合使用的时候,其通过将边界在所述数值上下进行扩展对该范围进行修改。总之,本文采用术语“约”来将某一数值在所述值上下修改 20% 的变化。

[0033] 本文采用的术语“用过的氧化铝”和“废氧化铝”是可互换使用的,指氧化铝,其是使氧化铝富集硫或含硫化合物的化学或工业过程的副产品。在一个非限制性例子中,用过的氧化铝的一个形式是克劳斯工艺的副产品,其采用活性氧化铝作为催化剂以除去或分离硫。“用过的氧化铝”或“废氧化铝”是相比于尚未经过化学工艺的新鲜氧化铝而言。因此用过的氧化铝可比新鲜氧化铝含有更高水平的硫。

[0034] 本文所用的术语“吸附剂”、“吸”、“吸附”和其变型是指吸收、吸附、或捕获某物的物质;吸收、吸附、或捕获的行为;或吸收、吸附、或捕获的过程。如本文所用,这些术语无意于被限制到捕获的具体模式,例如吸收性、吸附性或其它现象。

[0035] 本发明提供了采用用过的氧化铝来降低流体物流(如气体或液体)中无机污染物含量的方法。可采用本发明方法减少的污染物的非限制性例子是重金属、D-区(即过渡)金属、硫属元素、15族金属、汞、砷、铬、镉、铅和硒。更具体地,本发明方法可用于降低流体物流中汞和砷的含量。

[0036] 不希望受具体理论的束缚,但本发明人建立了如下理论:硫独特的结合特性使其成为用于与很多污染物相互作用的尤其优良的物质。硫具有与除了稀有气体和氮气或液体以外的所有元素直接结合的能力。Greenwood, N. N. 和 Earnshaw, A., " Chemistry of the Elements, " Pergamon Press, (1984) 782-783. 硫还具有作为配体(即金属中心外的有机部分)和作为电子供体(其使得它与金属直接反应以形成 S-M(金属)键)的能力。文献中描述了包括直接结合于金属中心的硫分子的某些配合物。很多氨基酸通过硫官能性而被衍生且由此可与金属或酶结合。例如,血红素利用了硫官能性。因此,据信该用过的、富含硫的氧化铝是具有有利的硫结合特性的污染物的有效吸附剂。

[0037] 在一个方面,本发明提供了采用用过的氧化铝来降低流体(如气体或液体)中汞含量的方法。本发明在液体系统中的应用包括但不限于仪器生产、采金矿、荧光灯生产和再循环、牙科废水、氯-碱工艺、水净化、燃煤公用设施擦洗洗涤器和含水流体。本发明在气体系统中的应用包括但不限于燃煤电厂、天然气、氢、和空气净化。

[0038] 在一些实施方案中,至少约50%的污染物从流体物流除去。在其它实施方案中,至少约75%的污染物从流体物流除去。在另一些实施方案中,至少约90%的污染物从流体物流除去。

[0039] 在一些实施方案中,至少约50%的汞从流体除去。在其它实施方案中,至少约75%的汞从流体物流除去。在另一些实施方案中,至少约90%的汞从流体物流除去。

[0040] 在另一方面,本发明提供了利用用过的氧化铝,从流体物流降低砷的含量的方法。在一个实施方案中,该用过的氧化铝是用过的克劳斯催化剂。在一个实施方案中,至少约50%的砷从流体物流中除去。在另一实施方案中,至少约75%的砷从流体物流中除去。在又一实施方案中,至少约90%的砷从流体物流中除去。在其它实施方案中,砷是元素砷。在再一实施方案中,砷是离子砷。

[0041] 被除去的污染物的量也基于在给定时期中的量而测定。例如,在一个非限制性实施方案中,约10-100%的污染物在约0.25-24小时内从流体物流中除去。在另一实施方案中,约10-100%的污染物在约1.5-2.5小时内除去。在又一实施方案中,约10-100%的污染物在约0.25-1.5小时内除去。在再一实施方案中,约10-100%的污染物在约1-24小时内除去。在其它实施方案中,约95%的污染物在约1-24小时内除去。在另一实施方案中,约60%的污染物在约1-24小时内除去。在另一实施方案中,约25%的污染物在约1-24小时内除去。在又一实施方案中,约40%的污染物在约1-24小时内除去。

[0042] 采用本发明方法而被降低的污染物可以是元素或离子形式。例如,在一个实施方案中,当使用本发明方法来降低流体物流中汞含量时,该汞是氯化汞形式。在另一实施方案中,汞是硝酸汞形式。在又一实施方案中,汞是元素汞形式(例如,氧化态是 Hg^0)。相似地,通过本发明的方法除去的其它污染物可以是以元素或离子形式。

[0043] 用过的氧化铝吸附剂作为气雾剂或通过吸入,或在珠上,作为粉末,或载于膜上被引入流体物流以促进无机污染物的除去。在一些实施方案中,吸附剂以漂浮式配置;在其它实施方案中,吸附剂以填充床配置。在另一些实施方案中,吸附剂与吸附剂床中的其它材料混合。这些其它材料的非限制性例子包括:其它吸附剂、二氧化硅或沙、玻璃丝、或分子筛。含无机污染物的流体物流通过该用过的氧化铝吸附剂,以促进物流中污染物的减少。在一些实施方案中,通过将氧化铝以并联配置排列来进一步促进污染物减少(即,流体物流分为一系列平行物流,每一物流与吸附区相连,每一吸附区包含用过的氧化铝)。在其它实施方案中,通过将氧化铝以串联配置排列来促进该减少(即,流体通过一系列连续的吸附区,每一吸附区包含用过的氧化铝)。

[0044] 在一个方面,本方法用于降低流体物流中无机污染物含量,其包括以下步骤:(a)使流体物流流过含有吸附剂的床,该吸附剂包含用过的氧化铝;(b)将无机污染物从流体物流吸到吸附剂表面上;和(c)允许流出物流从该床出口离去。吸附剂床的尺寸和配置可以取决于具体应用而变化。合适的床系统取决于具体应用并且本领域技术人员容易确定。例如,污染物去除步骤取决于流体配置、流体内温度、和流速。

[0045] 在一个非限制性例子中,具有入口和出口的固定床接触器填充了用过的氧化铝。固定床接触器的非限制性例子是柱和盒。流体物流通过管道系统或本领域技术人员容易确定的其它合适系统被引导通过接触器入口端。随着流体物流通过含用过的氧化铝的接触器,金属污染物(例如汞、砷、铬、镉等)被吸到氧化铝表面上,从而降低了流体物流中存在的污染物含量。随后允许流体物流通过出口作为流出物离开接触器。

[0046] 在一些实施方案中,流出物流被捕获且再循环用于其它目的或用于进一步处理。在其它实施方案中,在污染物从流体物流充分除去的情况下,流出物被释放到环境或再循环用于其它用途。

[0047] 除床接触器以外,其它本领域技术人员公知的去除系统,可用于从流体物流中降低无机污染物含量。在一个实施方案中,用过的氧化铝被直接注入流体物流。在该方法中,用过的氧化铝被粉碎成细粒并逆流地落入流体物流。在一个非限制性例子中,用过的氧化铝粒度足够细以产生气雾剂。在其它非限制性例子中,氧化铝颗粒形成雾或云状物。在一些实施方案中,氧化铝通过置于流体物流中的圆柱环(collar)注入或吸入,从而被引入流体物流。随着氧化铝经过流体,无机污染物(例如汞、砷、铬、镉等)吸到氧化铝表面上,从而从经过由该用过的氧化铝产生的吸附区的流体物流中降低了污染物含量。随后采用捕获机构来分离和除去含汞氧化铝颗粒。捕获机构是本领域技术人员公知的。在一个非限制性例子中,用静电颗粒(ESP)作为捕获机构。

[0048] 在另一实施方案中,用堆袋室方法来降低无机污染物含量。该方法是本领域技术人员公知的。简言之,在该方法中,用过的氧化铝被载入堆袋室—一种可渗透膜的容器。在载入容器之前,氧化铝被粉碎为小粒度。堆袋室置于流体物流(例如气流)流中。随着该流体通过堆袋室中包含的用过的氧化铝,该物流中包含的无机污染物被氧化铝吸附。

[0049] 在又一实施方案中,采用批量接触法来降低流体物流中无机污染物含量。在该实施方案中,预定量的用过的氧化铝置于流体体积内。允许流体—氧化铝混合物达到平衡,在该点没有进一步的无机污染物从流体除去。在一些实施方案中,混合物被搅动以加速平衡。在其它实施方案中,调节溶液 pH 值以使污染物去除最优化。在一个非限制性例子中,调节混合物 pH 值到约 pH4—约 pH5.5。在又一个非限制性例子中,通过加入硝酸或相似酸度的酸来调节流体 pH 值。达到平衡的时期取决于容器尺寸、用过的氧化铝的容量、用过的氧化铝的质量、污染物浓度、氧化铝上硫种类的量、和被吸的污染种类类和类型而变化。例如,在一些实施方案中,当从流体物流除去汞时,流体—氧化铝混合物被搅动约 0.25 小时—约 48 小时。该用过的氧化铝随后从流体中分离。在一个非限制性实施方案中,利用过滤来分离该用过的氧化铝。在另一个非限制性实施方案中,利用重力过滤分离该用过的氧化铝。若流体的污染物水平尚未达到可接受水平,则将连续的批料以上述方式暴露于氧化铝。

[0050] 为目标污染物的最优化减少,调节去除工艺的操作条件。为最优化而选择的条件,以及各条件的范围,将取决于工艺模式(例如液体或气体)而变化,并且这是本领域技术人员公知的。被调节用于最优化减少的操作条件的非限制性例子包括:pH、流速、温度、停留时间、流动模式、和吸附剂量。熟练人员将认识到各条件可以单独或结合其它条件调节。

[0051] 在一些实施方案中,流体物流的 pH 是酸性,例如约 pH0—7。在另一实施方案中,流体物流的 pH 是约 pH2—6。在又一实施方案中,流体物流的 pH 是约 pH2—4。在一些实施方案中,流体物流的 pH 是碱性,例如约 pH7—10。在一些实施方案中,改变流体物流的 pH 以获得

特定的 pH 范围,而在其它实施方案中, pH 是“环境的”,意味着它是未经调节的(即流体的 pH 是其在紧接本发明去除步骤之前的自身 pH)。调节流体物流 pH 的方法是本领域技术人员公知的。这种调节方法的非限制性例子包括:加碱以增加 pH 或加酸以降低 pH。合适的碱的例子包括但不限于 NaOH、NH₄OH、Ba₂OH、KOH 和 Ce(OH)₄。合适的酸的例子包括但不限于 HCl、H₂SO₄、HNO₃、乙酸、H₃PO₄、HClO₄、甲酸、HBr、HI、NH₂SO₃H。

[0052] 在一些实施方案中流体物流流速以最优化污染物的减少。在一个实施方案中,流速约 0.5-1L/min。在另一实施方案中,流速约 0.75-1.25L/min。在又一实施方案中,流速约 1.25-1.5L/min。在再一实施方案中,流速约 1L/min。在又一实施方案中,流速约 1.4L/min。

[0053] 在一些实施方案中,调节流体温度以最优化污染物的减少。在一个实施方案,温度是环境温度。在另一实施方案中,温度约 5-200℃。在另一实施方案中,温度是约 5-25℃。在又一实施方案中,温度约 20-50℃。在再一实施方案中,温度约 50-100℃。在又一实施方案中,温度约 100-200℃。在又一实施方案中,温度约 140℃。

[0054] 在一些实施方案中,调节停留时间以最优化污染物的减少。在一些实施方案中,停留时间是约 1 秒 - 约 48 小时。在其他实施方案中,停留时间是约 1 小时 - 约 24 小时。在另一些实施方案中,停留时间是约 1 小时 - 约 12 小时。在又一些实施方案中,停留时间是约 1 秒 - 约 1 小时。在一个实施方案中,停留时间是约 0.05-1 秒。在另一实施方案中,停留时间是约 0.05-0.25 秒。在又一实施方案中,停留时间是约 0.25-0.5 秒。在再一实施方案中,停留时间是约 0.5-1.0 秒。在一些实施方案中,停留时间随流体物流温度变化。例如,在一个非限制性实施方案,停留时间是在约 23℃ 为约 0.23 秒。在另一非限制性实施方案中,停留时间是在约 140℃ 为约 0.17 秒。

[0055] 本发明的流动模式也取决于工艺条件而变化。在一些实施方案中,流动模式是垂直的,即向下流。在其它实施方案中,流动模式是水平的。

[0056] 添加到吸附剂床的用过的氧化铝的量也被改变以最优化本发明方法。在一个实施方案中,吸附剂床的约 0.1-100% 由用过的氧化铝组成。在另一实施方案中,该床的约 0.1-1% 由用过的氧化铝组成。在又一实施方案中,该床的约 1-25% 由用过的氧化铝组成。在又一实施方案中,该床的约 25-50% 由用过的氧化铝组成。在再一实施方案中,该床的约 50-75% 由用过的氧化铝组成。在另一实施方案中,该床的约 75-100% 由用过的氧化铝组成。在吸附剂床由少于约 100% 的用过的氧化铝组成的情况下,构成吸附剂床剩余部分的材料非限制性例子包括其它吸附剂、二氧化硅或沙、玻璃丝、和分子筛。本领域技术人员已知的其它材料也可为本发明所考虑。

[0057] 本发明的用过的氧化铝可以是化学或工业过程(其中氧化铝富集了硫)再循环的任何氧化铝。在一个非限制性例子中,该富集硫的用过的氧化铝是用过的(或再循环的)克劳斯催化剂。在克劳斯工艺中,活性氧化铝用作催化剂将含硫化合物从流体物流中除去。硫化合物在氧化铝表面上反应以产生 S₂ 和水。克劳斯催化剂可掺杂 SiO₂、Fe₂O₃、Na₂O、TiO₂、或 VIB 族或 VII 族金属。当氧化铝再次水化时,或当氧化铝的孔由于进入该体系的氧而硫酸化时,致使氧化铝失活或“作废”。在该点,催化剂的催化能力降低。在一些实施方案中,用过的氧化铝催化剂中存在的硫是以 SO₄ 形式,其最有可能粘附到硫酸铝形式的氧化铝。在其它实施方案中,硫的存在形式是亚硫酸盐或砒。在更多的实施方案中,元素硫作为氧化铝

表面上的沉淀而存在。

[0058] 在一些实施方案中,该用过的氧化铝在用作无机污染物的吸附剂之前(例如,在该用过的氧化铝负载到床上或进入吸附剂区之前)进行了一个或多个加工步骤。该加工步骤将氧化铝表面区域的更大部分暴露出来,从而增加氧化铝吸附/吸收污染物的容量。该加工步骤通过用过的氧化铝(例如克劳斯催化剂)来执行,此前其已富集了硫。该加工步骤增加了氧化铝上可获得的吸附性位点数目,从而增强其吸附特性。

[0059] 在一个实施方案中,加工步骤包括将氧化铝压碎。将氧化铝压碎增加了颗粒的表面积,从而暴露出额外的吸附性位点。较大的粒度有效地从液流除去污染物,而要求较小的粒度(如小于约 600 目或小于约 300 目)来从气流除去污染物。然而若颗粒太小,则由于颗粒框架结构尺寸的减小它们的吸附能力可能受限或被消除。在一个非限制性例子中,氧化铝被压碎至直径小于约 1 毫米。在另一例子中,氧化铝被压碎至直径小于约 0.5 毫米。在又一例子中,氧化铝被压碎至直径小于约 0.1 毫米。在再一例子中,氧化铝被压碎至直径小于约 300 目。颗粒通过本领域技术人员公知的方法压碎。基于最终所需粒度,选择压碎该用过的氧化铝颗粒的合适方法。压碎方法的非限制性例子包括但不限于球磨和研钵和研杵。

[0060] 在另一实施方案中,该加工步骤包括加热氧化铝。在一个非限制性例子中,该富集硫的氧化铝被加热到低于约 600°C。在另一个非限制性例子中,该氧化铝被加热到低于约 500°C。加热步骤将表面水分、碳、和其它挥发性材料从氧化铝驱走。然而加热步骤也影响氧化铝表面积。例如,活性氧化铝的表面积约 250-300m²/g,而煅烧后的氧化铝表面积约 100-125m²/g。通过将氧化铝加热到高于约 1200°C 的温度而获得煅烧后的氧化铝。因此,加热步骤应在足以除去水分和挥发性材料的温度进行,同时避免开始影响粒度的条件。

[0061] 在另一实施方案中,加工步骤包括按上述加热该用过的氧化铝,随后压碎颗粒,如上所述。在另一些实施方案中,在被进一步富集硫之前,用过的氧化铝被加热而后压碎。

[0062] 污染物的有效吸附与吸附剂之上或其中的硫种类的量有关。因此,吸附剂从流体物流除去污染物的能力通过调控该用过的氧化铝的硫含量而最优化。例如,更高的硫水平相关于汞去除的改进吸附特性。如实施例 6 和 7 所示,用过的氧化铝样品 AA-191 (Metal Alloy Reclaimers, Inc. II, Cleveland, Ohio (“Metaloy”)), 其具有 22.5% 的硫含量,在 1 分钟之后除去了 36% 的汞。相比而言,样品 AA-222,其通过试验确定具有 1.5% 的硫含量,1 分钟之后除去 24% 的汞。作为比较,样品 AA-191 从含有 100ppm 砷的试验样品中除去了仅 58% 的砷,而样品 AA-222 从相似样品(实施例 8)中除去了 95% 的砷。因此,在一些实施方案中,氧化铝的硫含量范围是约 1% - 约 50%。在一个实施方案中,硫含量至少约 25%。在另一实施方案中,硫含量至少约 2%。在又一实施方案中,硫含量不超过约 25%。在再一实施方案中,硫含量至少约 0.1%。

[0063] 用过的氧化铝的硫含量的调控通过本领域技术人员已知的方法进行。在一个非限制性例子中,汞去除工艺采用“原样的”用过的氧化铝。即,用过的氧化铝的硫含量并未通过进一步加工而改变。在另一实施方案中,氧化铝所需硫含量通过向用过的或新鲜的氧化铝加入硫(即掺杂或富集)获得。掺杂通过本领域技术人员公知的方法获得。掺杂方法的一个非限制性例子包括预处理氧化铝,随后将其暴露于由氢和含硫化合物组成的气流。该方法包括用氮或惰性气体加热氧化铝以除去空气并干燥氧化铝。一旦氧化铝的预处理实现

之后,氧化铝暴露于包括氢和含硫化合物的气流。氢和硫都必须存在,以将氧化铝上的氧化物转化为硫化物。掺杂剂的非限制性例子包括二硫化碳 (CS_2)、二甲硫醚 (DMS)、二甲基二硫醚 (DMDS) 和其它有机硫化物。

[0064] 在另一实施方案中,该用过的氧化铝的硫含量通过驱走过量硫被而减少。硫的去除通过本领域技术人员已知的方法获得。硫去除工艺的一个非限制性例子是预回收燃烧 (pre-reclaim burn), 其中该用过的氧化铝在氧存在下加热。减少用过的氧化铝的硫含量的另一方法是通过稀释,通过该工艺含较高硫水平的用过的氧化铝与含较低硫水平的用过的氧化铝混合。

[0065] 在浸渍硫的氧化铝表面上的硫分散特性也与改进的污染物吸附有关。例如,发明人观察到当硫种类均匀分布在氧化铝表面上时,污染物吸附增加。不希望受具体理论的限制,本发明人相信当硫种类在用过的氧化铝表面上聚集时,可用于吸污染物的表面积减少。因此,尽管在用过的氧化铝上可能有更大量的硫种类,吸附将由于较低表面积而减少。分析分散特性的方法的一个非限制性例子是扫描电子显微镜, Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积分析和孔隙度测定法 (porsimetry)。

实施例

[0066] 实施例 1. 从液体 (含水) 样品除去汞

[0067] 使用实验室合成的金属污染水溶液论证离子汞 (II) 通过用过的氧化铝的去除。制备了两种汞 (II) 浓度的溶液: 1ppm 和 10ppm。废氧化铝样品 (AA-199, AA-246, AA-222, AA-191, Metaloy) 用作液相试验的吸附剂。这些吸附剂从克劳斯催化剂过程回收。首先将用过的氧化铝置于 100°C 的干燥炉约 4 小时而将该吸附剂干燥。干燥之后,称重 7 个吸附剂样品。样品为 0.1g, 0.25g, 0.25g (两个样品用于精确度), 0.5g, 0.75g, 1.0g, 和 1.5g。吸附剂被加入该模拟的废弃样品 (100mL) 并且备瓶的内容物被手动旋转 (1 分钟) 以确保所有吸附剂的彻底湿润。还制备了两个参照样品。第一参照不含吸附剂。第二参照样品包括不含硫的新鲜氧化铝。测量并视需要用 1M NaOH 或 1M HCl 调节各瓶的 pH 至约 pH4.0- 约 pH5.5。搅动这些瓶至多 24 小时,随后过滤和稀释用于样品分析。

[0068] 从各瓶取出约 2-3mL 样品并将吸附剂从溶液过滤。在反应器皿中,用 2% 硝酸将 1mL 样品稀释到共 10mL 的体积。加入 1 滴 5% 高锰酸钾并混合溶液。将 3% 硼氢化钠引入器皿,造成汞蒸汽和氢气的形成。通过冷蒸汽原子吸收 (CVAA) 光谱法测定在经处理过的溶液中的汞浓度。气体和蒸汽通过位于分光光度计通路中的吸收室。采用已知浓度的溶液制备标准曲线。采用线性回归分析拟合曲线。通过将获自仪器的响应与标准曲线相比较来计算各试验样品的汞浓度。

[0069] 在下表 1 和 2 中显示了结果。这些数据是各氧化铝样品的多个独立试验的平均结果。对 1ppm 样品做了两组试验。对 10ppm 样品做了四组试验。容量是吸附剂上的金属量,基于每克吸附剂 (mg 金属 /g 吸附剂)。

[0070] 表 1 1ppm Hg^{2+} 从含水流体的平均去除 ($n = 2$)

[0071]

分组	理论质量	去除百分比		[Hg ²⁺] ₀		容量	
		平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD
AA-199	0.10	91.16	0.57	0.088	0.001	0.892	0.062
	0.25	91.58	0.09	0.084	0.001	0.363	<0.001
	0.50	93.70	2.03	0.063	0.020	0.189	0.003
	0.75	95.07	0.34	0.049	0.003	0.127	0.001
	1.00	94.61	0.91	0.054	0.009	0.095	0.001
	1.50	95.48	0.59	0.045	0.006	0.064	0.001
AA-246	0.10	92.30	0.33	0.077	0.003	0.875	0.014
	0.25	92.65	0.21	0.073	0.002	0.359	0.022
	0.50	93.17	0.37	0.068	0.004	0.186	<0.001
	0.75	93.65	0.03	0.064	0.001	0.125	0.001
	1.00	94.27	0.50	0.057	0.005	0.094	<0.001
	1.50	94.49	0.55	0.055	0.006	0.063	<0.001
AA-222	0.10	92.56	2.40	0.075	0.023	0.926	0.011
	0.25	99.23	0.22	0.008	0.002	0.398	0.002
	0.50	99.51	0.04	0.005	<0.001	0.199	<0.001
	0.75	99.47	0.11	0.006	0.001	0.132	0.001
	1.00	99.47	0.05	0.006	0.001	0.099	0.001
	1.50	99.52	0.02	0.005	<0.001	0.066	<0.001
AA-191	0.10	98.30	1.55	0.017	0.016	0.941	0.008
	0.25	99.14	0.38	0.009	0.004	0.398	0.005
	0.50	99.38	0.09	0.006	0.001	0.199	0.001
	0.75	99.37	0.05	0.006	<0.001	0.133	0.001
	1.00	99.39	0.01	0.006	<0.001	0.100	0.001
	1.50	99.41	0.01	0.006	<0.001	0.066	<0.001

[0072] 表 2 10ppm Hg²⁺ 从含水流体的平均去除 (n = 4)

[0073]

分组	理论质量	去除百分比		[Hg ²⁺]		容量	
		平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD
A-246	0.10	87.078	4.21	1.292	0.421	8.689	0.402
	0.25	88.666	3.78	1.133	0.378	3.544	0.117
	0.50	83.109	12.81	0.939	0.384	1.807	0.078
	0.75	93.191	3.34	0.681	0.335	1.242	0.044
	1.00	95.224	2.68	0.478	0.268	0.951	0.025
	1.50	98.685	0.98	0.132	0.098	0.658	0.006
AA-222	0.10	88.124	3.73	1.188	0.372	8.766	0.123
	0.25	95.419	3.10	0.458	0.310	3.795	0.132
	0.50	99.031	0.62	0.097	0.062	1.980	0.014
	0.75	99.021	0.40	0.098	0.039	1.319	0.009
	1.00	98.873	0.22	0.113	0.022	0.989	0.002
	1.50	98.373	2.46	0.163	0.246	0.655	0.016
AA-191	0.10	89.887	2.63	1.019	0.267	8.806	0.219
	0.25	96.899	2.35	0.311	0.234	3.849	0.095
	0.50	97.362	4.87	0.265	0.487	1.940	0.102
	0.75	99.766	0.07	0.023	0.007	1.328	0.001
	1.00	99.798	0.04	0.021	0.003	0.997	0.005
	1.50	99.823	0.03	0.017	0.005	0.667	0.003
AA-199	0.10	90.155	4.76	0.985	0.476	9.037	0.440
	0.25	91.277	2.25	0.872	0.225	3.639	0.096
	0.50	94.231	2.25	0.577	0.225	1.887	0.042
	0.75	95.262	1.32	0.474	0.132	1.272	0.018
	1.00	96.386	1.50	0.361	0.150	0.966	0.015
	1.50	97.301	1.56	0.270	0.156	0.649	0.010

[0074] 这些数据确定了低至 0.1g/mL 的用过的氧化铝有效地从废弃水样品中除去高达 10ppm 汞。而且,由于参照样品(不含氧化铝)中的汞含量并未降低,这些试验论证了汞的损失是吸附现象的结果,而非沉淀结果。从样品除去汞的有效性随着加入更多吸附剂而略为增加,但是在较低浓度仍然有效。此外,新鲜氧化铝参照样品在降低样品中汞浓度的无效性确证了该吸附是由于用过的氧化铝上的存在硫。

[0075] 实施例 2. 从气体样品除去汞

[0076] 在该预测性实施例中,通过在线汞分析仪检测用过的氧化铝(克劳斯催化剂)吸附剂,该分析仪允许实时监控反应器的出口汞浓度,从而减少了为测定何时达到平衡而需要进行的大量试验数目。由于模拟烟气中存在的氧干扰该在线分析,所以采用氮或氩载体气来进行检测。吸附剂在 70°C -150°C 范围进行试验。吸在吸附剂上的汞量将由 CVAA 光谱法,通过将汞滤出吸附剂而测定。

[0077] 在初始筛选试验中,采用模拟烟气进行额外试验,其需要采用冲击剂(impinger)的分批进样方法(本领域技术人员已知的 Ontario Hydro Method)。进行不同接触时期的三组试验以确定获得平衡。汞将通过将已知浓度的汞扩散进入系统的装置而被喂入系统。该

装置是填充了汞的 u 形管。随后, 预定的气流被鼓泡进入该管以分布汞。被喂入系统的汞的数量将基于已知的汞蒸汽压力和已知的流速进行计算。

[0078] 实施例 3. 从气体样品除去汞 - 试验 #2

[0079] 一般工序

[0080] 在该预测性实施例中, 元素汞 (Hg^0) 渗透管 (3cm, Vici Metronics, Inc) 用于稳定地提供 Hg^0 蒸汽进入系统。采用流速约 100mL min^{-1} 的氮作为载体气体 (其通过渗透管) 将 Hg^0 引入系统。通过使用质量流量控制器 (MFC) 维持载体气体的流速。通过将渗透管浸入温度控制水浴 (约 55.5°C) 获得 91ng min^{-1} 的 Hg^0 蒸汽释放速度 (11 份 / 十亿体积的入口 Hg^0 浓度)。用 4% (w/v) KMnO_4 / 10% (v/v) H_2SO_4 冲击溶液反复测量流入的 Hg^0 蒸汽浓度。

[0081] 模拟的烟气选自两种类型之一: 生煤和粉河盆地煤 (PRB), 基于存在的煤类型。生煤产生更高的氧化汞百分比, 而 PRB 煤产生更高的元素汞百分比。PRB 和褐煤的模拟烟气主要由 3% (v) 氧气 (O_2), 12% (v) 二氧化碳 (CO_2), 7% (v) 水 (H_2O), 500ppm 体积的二氧化硫 (SO_2), 200ppm 体积的氧化亚氮 (NO), 和 11ppb 体积的元素汞 (Hg^0), 余量为氮 (N_2) 气组成。对于 PRB, 模拟混合物的制备是通过混合压力气缸供应的单独气流: N_2 中 0.98% (v) SO_2 , N_2 中 4140ppm 体积的 NO, 80% (v) CO_2 和 20% (v) O_2 的混合物, 和经由含有保持在 47°C 的水以接近 7% (v) 水蒸汽浓度的烧瓶湿润的 N_2 气。所有这些气体的流速都由单独的质量流量控制器 (MFC) 分别控制。提供在 23°C 共 1L min^{-1} 的气体流量, 通过具有加热带以防止水冷凝的预热特氟隆管道进入固定床反应器入口。随后, 总物流进入在线汞分析仪并且其流出气流被冲击剂组 (impinger train) 捕获以由 CVAA 分光光度计分析汞含量。

[0082] 空白试验

[0083] 进行空白试验以检查管、反应器、和空白玻璃纤维过滤器上的汞蒸汽的吸附。在各试验在 Ontario Hydro Method (<http://rmb-consulting.com/download/ontariohg.pdf>) 的 8.6.2 部分中所述系统中除去残留汞之前, 该系统由 10% (v/v) 硝酸和去离子水清洁。

[0084] 分析

[0085] 采用在线汞分析仪来获得穿透曲线并研究受试吸附剂的动力学吸附容量。分析仪通过经校正的 Hg^0 渗透管而校正并测定汞检测极限。设计分析仪只检测气流中的 Hg^0 蒸汽, 且不能检测任何氧化汞部分。在该系统中进行汞吸附试验时, 由于元素汞、吸附剂、和其它模拟的烟气组分之间的反应, 流出的汞可能完全或部分氧化。因此, 氧化汞, 若形成的话, 在采用在线汞分析仪的 Hg^0 检测之前由冲击剂捕获, 该冲击剂含有三 (羟甲基) 氨基甲烷 (tris) 溶液或氯化钾 (KCl) 溶液。

[0086] 在其它 Electric Power Research Institute (EPRI) 研究中该 tris 溶液方法 (Radian Corp.) 显示出有效地仅捕获氧化汞。Carey, T. R. ; Hargrove Jr., O. W. ; Richardson, C. F. ; Chang, R. ; Meserole, F. B. Factors Affecting Mercury Control in Utility Flue Gas Using Activated Carbon. J. Air & Waste Manage. Assoc. 1998, 48, 1166. KCl 溶液是 Ontario Hydro Method 中用于测定氧化汞的第一冲击剂组套。也已知模拟烟气中的其它气体组分例如 SO_2 、HCl 和 H_2O 干扰在线汞分析仪中的汞灯发射的 253.7nm 紫外 (UV) 射线。因此, 通过 tris 或 KCl 溶液的气体流过另一碳酸钠 (NaCO_3) 缓冲液以从流出气流除去 SO_2 和 HCl。在 Hg^0 最终由在线汞仪器检测之前, 流出气流通过作为脱水器的冰浴中的空白冲击剂。随后, 离开在线汞分析仪的总物流被 Ontario Hydro 冲击剂组捕获以

由 CVAA 分光光度计分析汞含量。

[0087] 固定床吸附试验

[0088] 用过的氧化铝的试验是采用在线汞分析仪来监测流出物 Hg^0 ，和 Ontario Hydro 冲击剂组在模拟烟气下以验证系统性能。在填入反应器之前，吸附剂样品在二氧化硅稀释剂 (SiO_2 , Fisher Scientific, 细颗粒, 粒度: 149-420 μm) 中混合。在 6g 二氧化硅中采用约 20-30mg 的各吸附剂, 床材料被具有特氟隆 o-形环的烧结石英盘和具有 1 μm 额定孔径的玻璃纤维过滤器支撑, 以使得沟槽最小化并防止通过床的逃逸吸附剂。典型的试验条件在下表 3 中总结。具有 0.7 μm 额定孔径的玻璃纤维过滤器的额外过滤系统在反应器出口使用, 以捕获可能从床逃逸的吸附剂颗粒。

[0089] 表 3. 试验条件总结

[0090]

项目	示例性试验条件
反应器	1/2 in. (1.28cm) 内径, 硼硅酸盐
温度 ($^{\circ}C$)	140
流速 (cm^3/min)	1000@23 $^{\circ}C$; 1395@140 $^{\circ}C$
流动模式	向下流
空反应器中表观速度 (cm/s)	13@23 $^{\circ}C$; 18@140 $^{\circ}C$
空反应器中停留时间 (s)	0.23@23 $^{\circ}C$; 0.17@140 $^{\circ}C$
吸附剂	6g 沙床中 20-30mg
气体	PRB/ 褐煤模拟烟气
入口 Hg^0 浓度	91ng/min = 11ppbv = 78ppbw = 91 $\mu g/Nm^3$
吸附容量确定	至多 90% 穿透 ; 冲击剂溶液分析

[0091] 在各试验期间, 装载汞的入口气体绕过吸附剂床并且通到分析系统, 直到确立所需入口汞浓度。随后, 将气流以向下流模式转移通过吸附剂柱而启动吸附试验, 从而使床的流化可能性最小。与元素汞接触的所有管道和阀门都由特氟隆 (其已被验证对元素汞具有良好的化学抗性和惰性) 构成。吸附剂床和过滤系统置于温度可控的对流炉 (其可维持系统温度在 0.5 $^{\circ}C$ 之内) 中。涂覆了特氟隆的热电偶安装在固定床反应器中以控制吸附剂床的出口气体温度。

[0092] 当进行汞种类形成研究时, 应用来自 Ontario Hydro Method 的用于收集汞样品的冲击剂组置于系统出口侧上。使用气泡流量计在冲击剂系统出口监测总气体流速。

[0093] 实施例 4. 在用过的氧化铝表面上的硫的分散

[0094] 通过扫描电子显微镜 (SEM) 研究在用过的氧化铝表面上的硫的分散特性。以玛瑙

研钵和研杵将各样品研磨成粉末,随后样品通过 600 目筛以保证样品尺寸均一。

[0095] 对新鲜氧化铝 Maxcell 727 (Porocel Adsorbents, Catalysts & Services, Little Rock, Arkansas) 和 UOP S-201 (UOP LLC, Des Plaines, Illinois) 进行 SEM 分析以建立与含硫样品比较的基线。两种材料均为纯白色粉末。Maxcell 727 的孔结构相对开放并仅表现出氧化铝载体;没有检测到表面种类(硫)。与 Maxcell 样品相比,UOP S-201 的孔结构并不如此开放;其也没有表现出表面(硫)种类。

[0096] 在四组用过的氧化铝样品即 AA-222, AA-199, AA-246, 和 AA-191 (Metaloy) 上进行 SEM 分析。AA-222 表现出致密的孔结构,与 UOPS-201 相似。在载体表面上观察到小的聚集体。元素衍射分析 (EDAX) 显示存在约 $> 2\%$ 的硫,基于每秒计数。EDAX 数据表示在 SEM 上观察到的聚集体是硫种类。AA-199 显示存在约 $> 2\%$ 的硫,基于 EDAX 分析。SEM 也显示存在硫聚集体。AA-246 表现出致密的孔结构,与 UOP S-201 相似。存在约 $> 1\%$ 的硫种类 (EDAX)。SEM 显示在氧化铝表面上相对于其它样品有较少的聚集体。AA-246 也表现出致密的孔结构,与 UOP S-201 相似。存在约 20% 的硫种类 (EDAX)。SEM 显示硫聚集体以比其它样品更高的浓度的均一分散。在各 Metaloy 样品中,硫的分布是普遍并均匀地分布在氧化铝表面上,无论存在多少硫总量。数据总结在表 4 中。

[0097] 表 4 在用过的氧化铝上的硫的表面分散

[0098]

样品	描述	EDAX	SEM
Maxcell727	纯白粉末	n/a	无表面种类
UOPS-201	纯白粉末	n/a	无表面种类
AA-222	略灰粉末	$> 2\%$	小聚集体
AA-199	苍白白灰粉末	$> 2\%$	小聚集体
AA-246	白色粉末	$> 1\%$	基本无聚集体
AA-191	黄色粉末;强烈硫气味	$\sim 20\%$	均匀分散的聚集体

[0099] 这些数据论证了尽管各样品的硫数量可能变化,在用过的氧化铝上沉积的硫在尺寸和分布上是均一的。

[0100] 实施例 5. 氧化铝的 X- 射线粉末衍射分析

[0101] X- 射线粉末衍射 (XRD) 用于鉴定在来自克劳斯工艺的用过的氧化铝样品中存在的硫种类的类型。该技术也确定了氧化铝载体的任何相变化是否是由于克劳斯工艺而出现。

[0102] 在粉末状样品上进行分析并采用公认标准分析技术准备 (mounted)。样品被压碎至一致尺寸,不需要过筛。随后采用回填技术将压碎粉末引入不锈钢夹持器。该回填允许样品被压入保证样品保持位置的样品夹持器。回填技术也增加了样品装填的随机顺序。光源 Cu- α 且扫描 2θ 区是 10-70 度。

[0103] UOP S-201 和 Maxcell 727 的分析并未显示表面种类的存在。光谱是氧化铝 (Al_2O_3) 的代表性光谱。形式为 γ -氧化铝, 具有小部分 α -氧化铝。两个光谱近乎完全相同, 显示了氧化铝的相同相, 在 28, 38, 43, 50, 和 68 2θ 值具有主峰。

[0104] 用于汞吸附的无定形活性碳的两个样品也作为比较而被分析。Mersorb® (Nucon) 和 Selexsorb® (Alcoa), 各自在 27 2θ 显示了尖峰, 其看上去是晶体并且显示可能存在硫化物 (S^{2-}) 种类。

[0105] 分析用过的氧化铝的 4 组样品 (AA-222, AA-199, AA-246, 和 AA-191 (Metaloy))。光谱确认了这些样品与两组新鲜材料 UOP S-201 和 Maxcell 727 相同的相载体。这些数据确认了没有由于克劳斯反应而出现氧化铝的相变并且硫并未引入到氧化铝结构框架内。

[0106] 在用过的氧化铝样品中观察到密度的增加, 这归因于氧化铝表面上存在的硫。四组样品的光谱具有可比性, 在 28, 38, 43, 58, 和 68 2θ 显示了峰。仅 AA-191 的具体硫种类可测定, 其比其它样品具有显著更高的硫含量。在其它样品中存在的相对小的硫量阻止了硫种类的测定。样品 AA-191 在 23, 26, 28 2θ 显示了额外的尖峰, 其被进一步分析并测定为硫的 S_8 形式。

[0107] 实施例 6. 用过的氧化铝的热解重量分析

[0108] 还采用热解重量分析 (TGA) 来测定来自克劳斯工艺的用过的氧化铝上的硫种类的数量。在该试验中, 约 6-9mg 的样品被压碎成粉末并暴露于氧环境。随后样品以 20°C / 分钟的速率加热直到温度达到 800°C。分析样品两次, 一次不经预处理, 并且第二次进行预处理, 预处理包括在 110°C 加热 24 小时。

[0109] 作为参照, 分析两组新鲜材料 (UOP S-201 和 Maxcell 727)。还包括两组活性碳吸附剂样品 Mersorb® 和 Selexsorb® 来作为比较。

[0110] 用过的氧化铝样品 AA-199 和 AA-222 的 TGA 曲线图 (分别为附图 2 和 3) 与新鲜材料的那些图相似, 其论证了在温度范围内的质量逐渐下降。这些数据确证了与 AA-246 和 AA-191 (分别为附图 4 和 1) 相比, 这些材料中存在较低的硫数量, 那些曲线图在数量上与其它样品不同。AA-191 的 TGA 光谱显示了在约 250°C 开始出现急剧的质量下降, 且在约 325°C 结束。样品 AA-246 也显示了在该范围内的下降, 尽管变化没有 AA-191 观察到的那样剧烈。

[0111] 低起始温度损失 (约 250°C) 论证了硫种类主要是被物理地吸到氧化铝表面, 最有可能是通过范德华力和 / 或伦敦色散力。硫化学结合到氧化铝将导致更高的起始温度损失 (约 300°C)。

[0112] 实施例 7. 通过元素分析测定在用过的氧化铝样品中的硫含量

[0113] 对用过的氧化铝、新鲜材料和活性碳进行元素分析, 以测定硫含量百分比。在该分析中采用的计算经过了调节, 因为该系统并未提供完全燃烧。首先, 假定总质量损失是样品上存在的有机物的全部质量 (即消除了存在的硫)。其次, 假定唯一的有机部分损失是硫, 不是碳、氢、或氧。因为在用过的克劳斯催化剂上没有焦炭形成, 并且 TGA 分析并未揭示存在其它有机物质, 因此该假设是有效的。

[0114] 在试验中, 已知数量的样品被引入铝箔部分上的样品盘 (称重装置)。称重之后, 使箔卷曲以包住样品。被箔包住的样品随后被引入加热室。样品被加热到 800°C 的温度以保证完全燃烧。测量最终重量并且损失量即为损失的数量。样品在 Perkin-Elmer Analyst 1100 Series 上分析。数据提供在表 5 中。

[0115] 表 5 用过的氧化铝样品的元素分析

[0116]

样品	%硫
Maxcell1727	0.0
UOPS-201	0.0
AA-199	> 1
AA-246	1.8
AA-222	1.5
AA-191	22.5

[0117] 这些数据确认了样品 AA-191 具有用过的氧化铝样品的最高硫含量。这些数据也确认了其它用过的氧化铝样品含有可检测量的硫。

[0118] 实施例 8. 吸附试验

[0119] 进行吸附试验以确定用过的氧化铝样品的除汞动力学和容量。评估两组用过的氧化铝样品 AA-191 和 AA-222。分析新鲜氧化铝 (Maxcell1727 和 UOP S-201) 作为参照。用过的氧化铝样品除汞的能力与含碳材料, Mersorb 和 Selexsorb 比较。还分析了包括在水中已知浓度的汞的参照系统。该样品用于确认汞的消失并非由于沉积。在这些样品中没有汞浓度的减少。因此, 汞的去除并非由于沉积。

[0120] 样品暴露于实验室制备的含 10ppm 汞 (II) 的溶液。如上述实施例 1 进行试验。在一个试验中, 使用 0.1g 吸附剂。在第二个试验中, 使用 1.0g 吸附剂。使吸附剂材料成为粉末以得到最大表面积。允许反应进行至多 24 小时的时期, 在预定时间取样以测定反应动力学。在反应期间, 水平地摇动样品。数据显示于下表 6 和附图 5 与 6。

[0121] 表 6 采用 1.0g 吸附剂来吸附汞

[0122]

吸附剂材料	1分钟后的去除%	去除的最大量Hg (ppm)	最大去除效率 (%)	需要达到最大去除的时间 (min.)
Maxcell ¹	0.0	2.60	29.2	1440
UOP S-201 ¹	0.5	1.41	16.3	1440
Mersorb ²	92.5	9.853	100	90
Selexsorb ²	59.1	8.845	100	180
AA-191	36.1	10.4	100	90
AA-222	23.5	5.8	54.7	1440

[0123] ¹ 新鲜的氧化铝

[0124] ² 活性炭吸附剂

[0125] 这些数据确证了采用用过的氧化铝作为吸附剂从含水样品中有效除去汞。这些数据也表示吸附剂的去除动力学和去除总容量随着材料中硫含量的增加而增加。用于该试验的用过的氧化铝吸附剂 A-191 和 A-222 分别含有约 20% 和 2% 的硫。用过的氧化铝吸附剂的汞去除与商购的含碳吸附剂相当。

[0126] 实施例 9. 采用用过的氧化铝作为吸附剂的砷的去除

[0127] 使用实验室合成的金属污染水溶液论证离子砷 (V) 通过用过的氧化铝的去除。溶液含有 100ppm 和 1000ppm 的砷 (V) (砷酸钠)。将活性炭吸附剂 Mersorb 和 Selexsorb 作为比较。新鲜氧化铝样品 UOPS-201 和 Maxcell 727 作为参照。

[0128] 将活性氧化铝置于 100°C 的干燥炉约 4 小时而将该吸附剂干燥。干燥之后, 称重各 0.2g 的每个吸附剂。吸附剂被加入 0.01L 的金属溶液并且各瓶的内容物被手动旋转以确保所有吸附剂的湿润。当砷浓度为 100ppm 时, pH 固定在 pH7。当砷浓度为 1000ppm 时。样品的 pH 在 pH6.6 至 pH10.1 之间变化。搅动这些瓶至多 24 小时, 过滤和稀释样品之前记录各瓶的温度和最终 pH。

[0129] 各样品中剩余的砷量通过感应耦合等离子体 (ICP) 光谱学测定。从各瓶取出约 2-3mL 的实验室合成的金属污染含水样品并将吸附剂从溶液过滤。在分析器皿中, 用 2% 硝酸将 1mL 样品稀释到共 10mL 的体积。随后样品经由蠕动泵被引入 ICP 并作为气雾剂递送进入等离子体源。随后仪器 Perkin-Elmer 3000 ICP 扫描很多系列的波长以鉴定出现了哪种元素。每种元素都具有特定能量并且被同化为指纹印。在分析之前使用四组已知浓度组合出校正曲线, 并且通过线性回归拟合各点。该仪器保留了该曲线并且随后用该曲线计算未知浓度。结果示于下表 7。

[0130] 表 7 砷 (V) 去除

[0131]

样品	被吸的砷 (V) %	
	100 ppm	1000 ppm
UOP S-201	100	65
Maxcell 727	100	65
Mersorb	24	50
Selexsorb	54	61
AA-199	100	71
AA-222	100	75
AA-246	100	60
AA-191	62	62

[0132] 这些数据论证了用过的氧化铝是有效的砷吸附剂。这些数据也显示了吸附剂中存在的较低水平的硫造成改进的砷吸附。

[0133] 尽管以上为了清楚和理解的目的详细地描述了本发明, 但这些具体的实施方案被视为阐述性的而非限制性的。本领域技术人员在阅读了本公开内容之后应当认识到在不背离本发明和所附权利要求的真实范围的情况下, 可以作出各种形式和细节的变化。

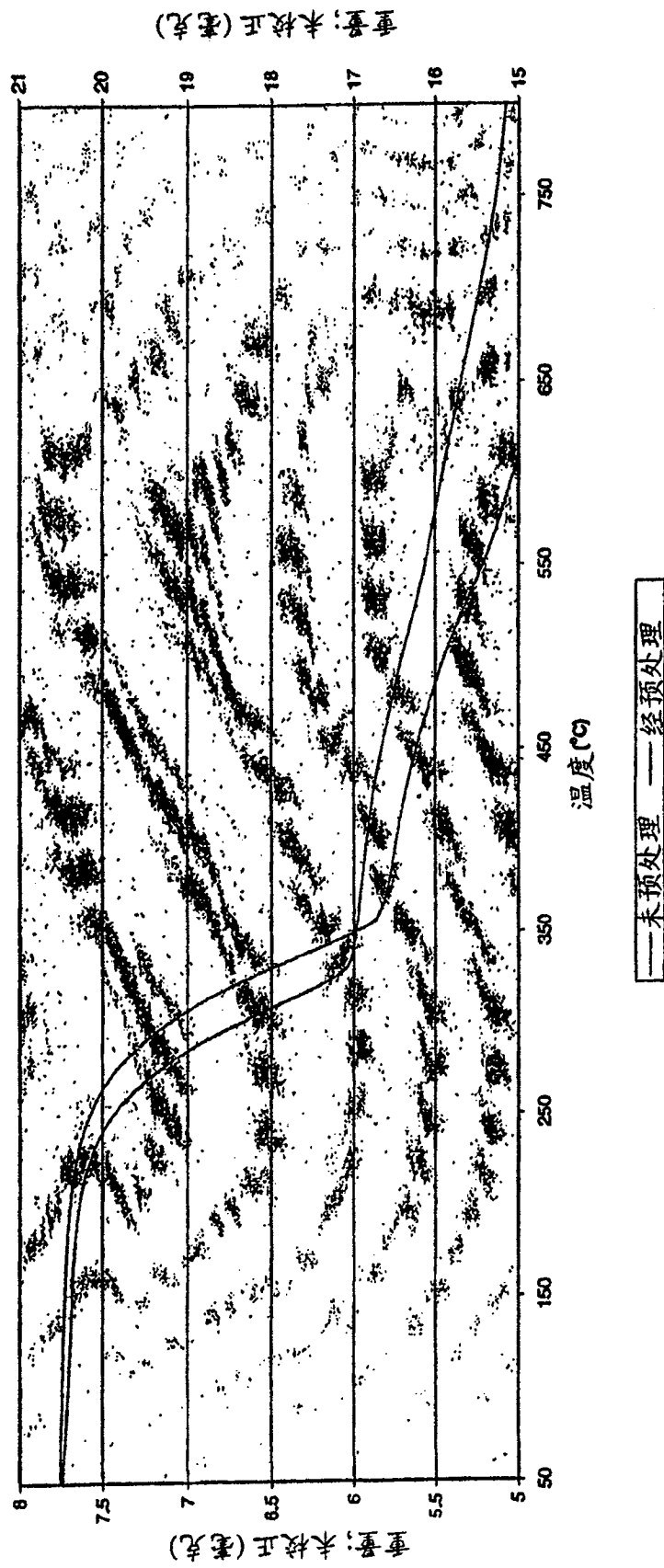


图 1

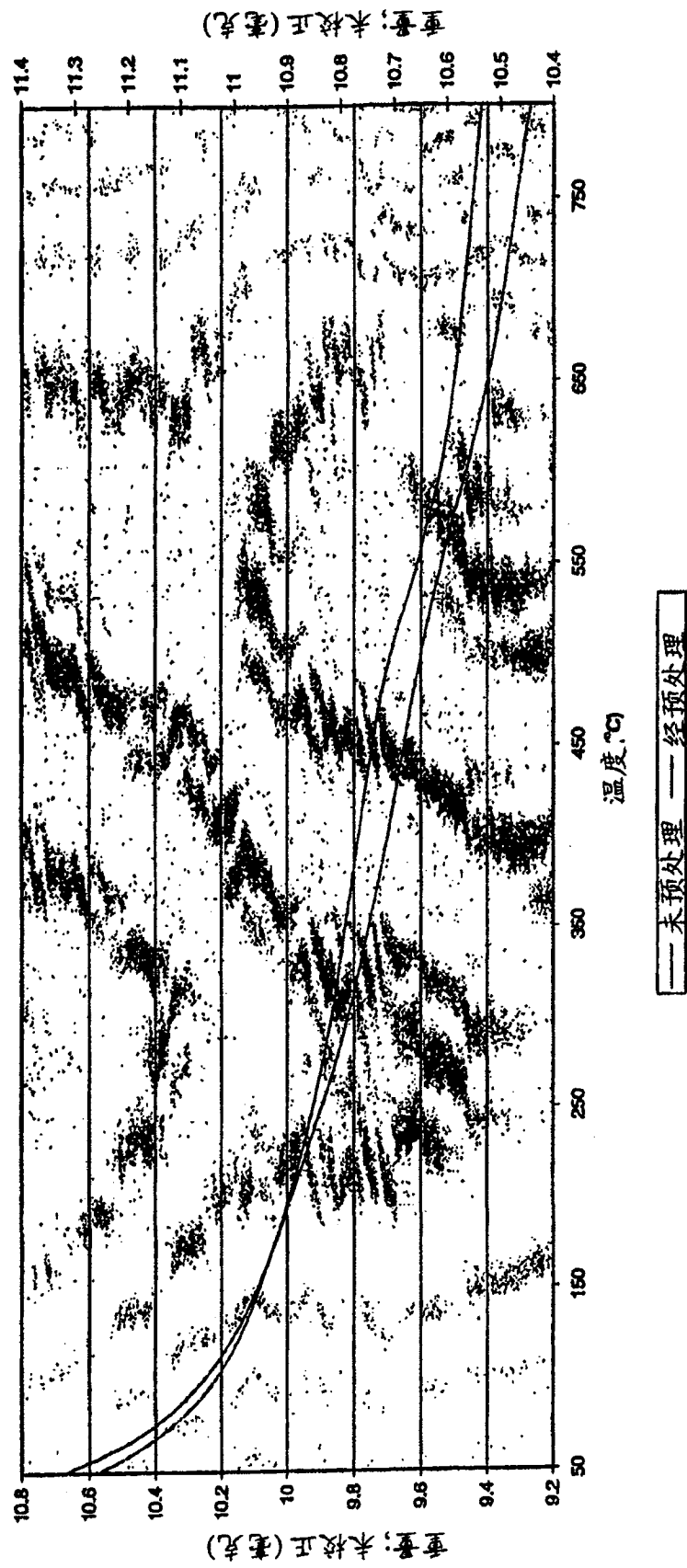


图 2

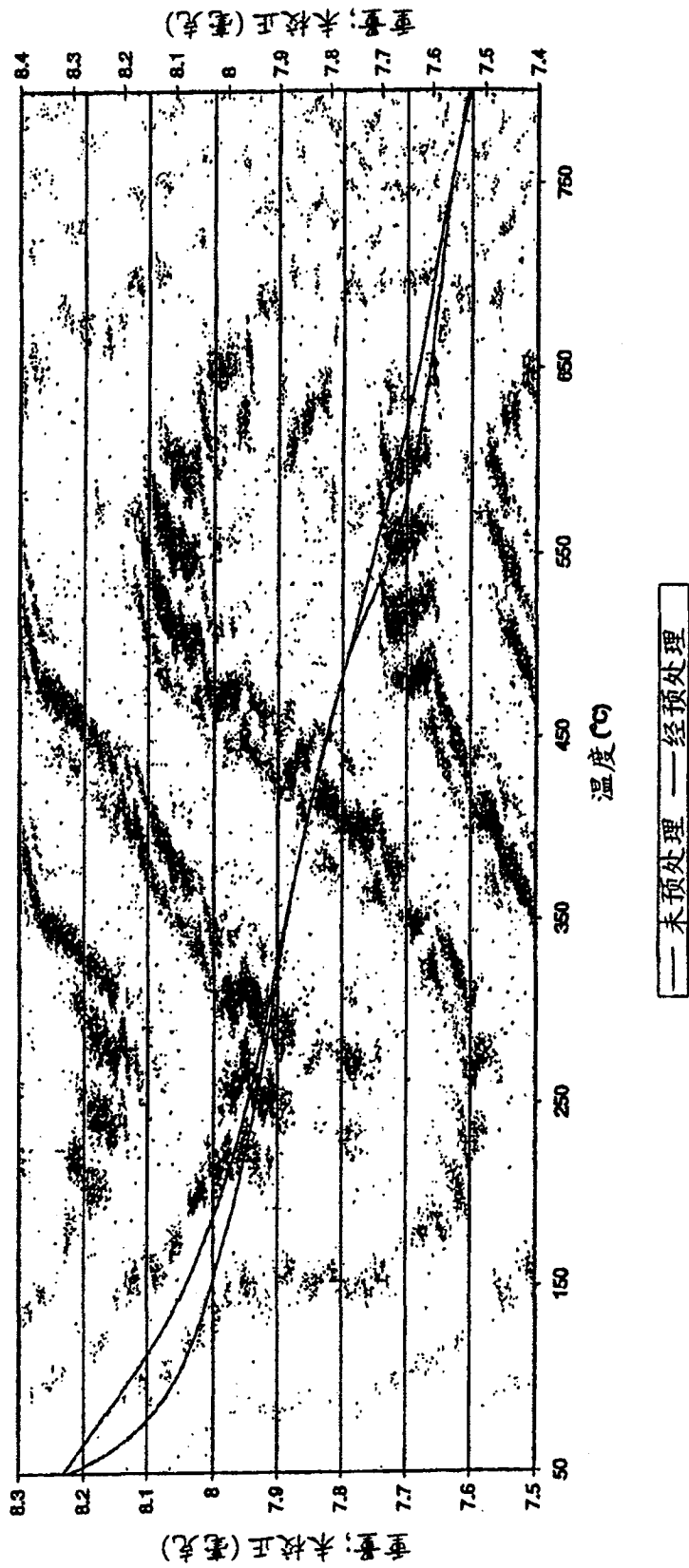


图 3

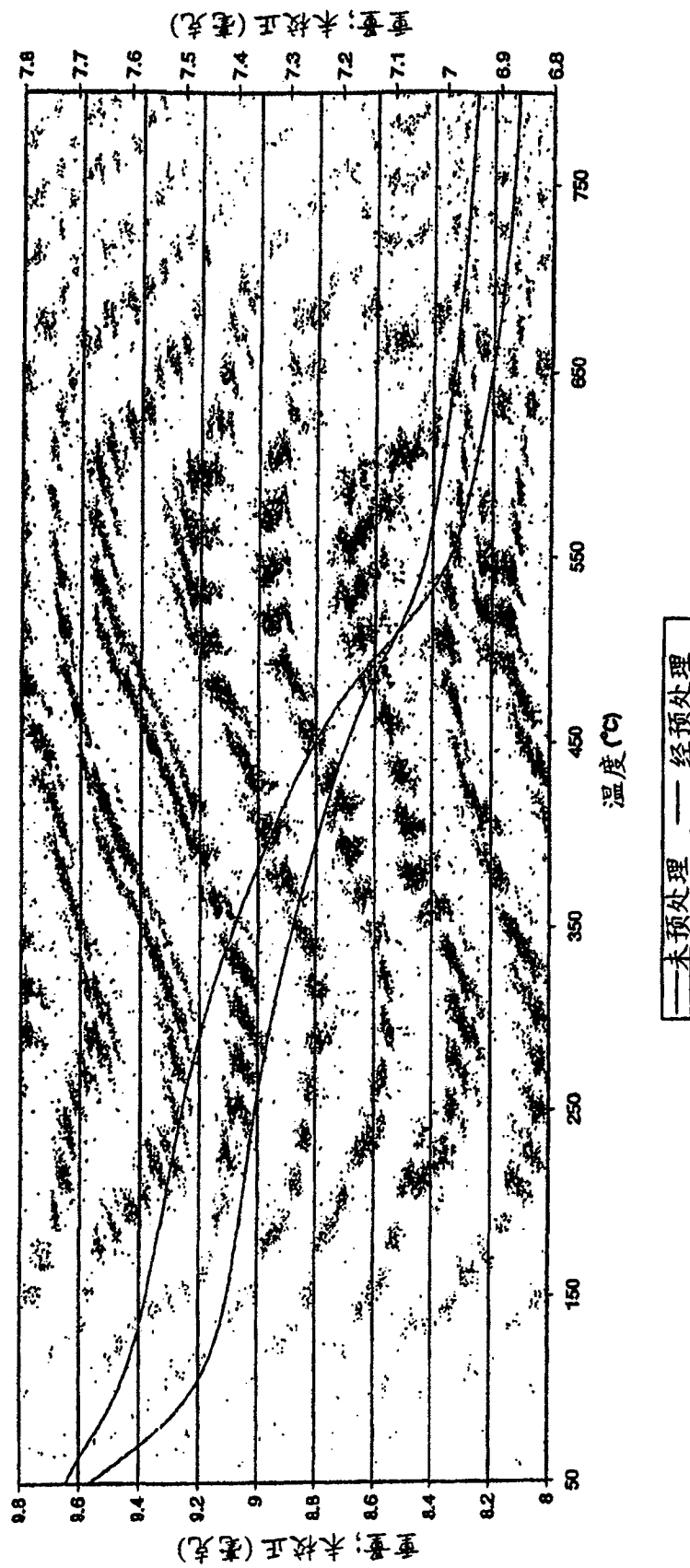


图 4

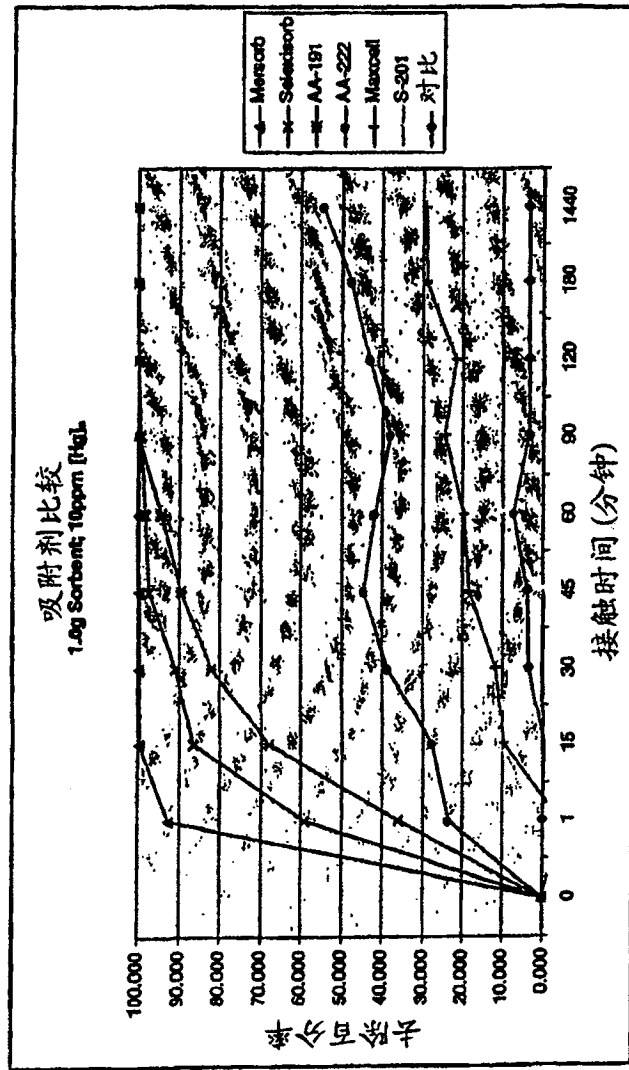


图 5

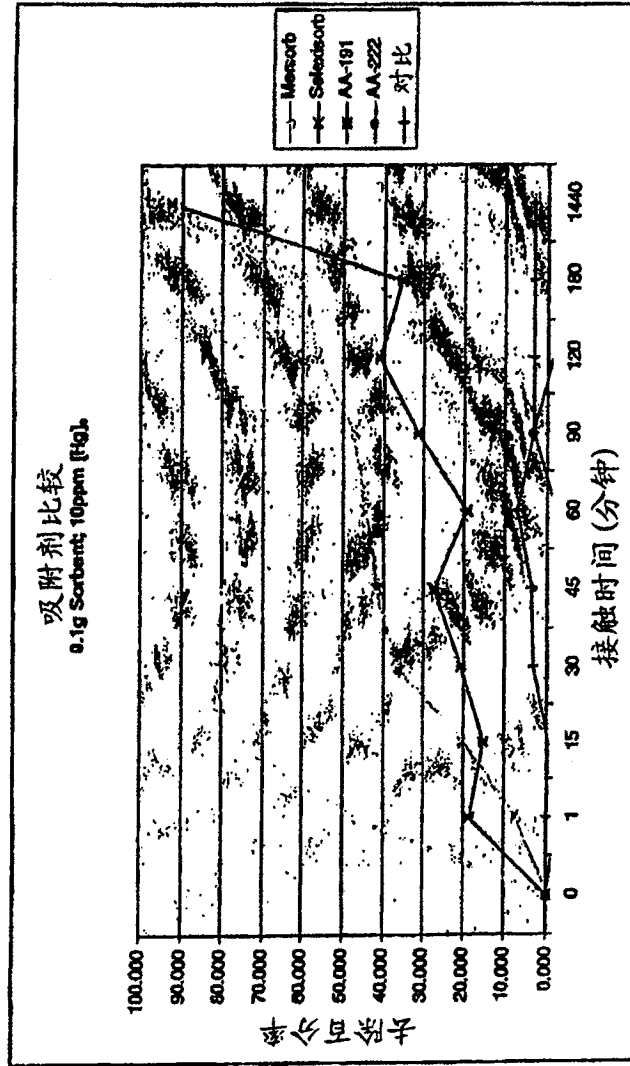


图 6