



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102574054 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080038481. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 07. 13

B01D 53/64 (2006. 01)

B01J 20/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009/0426 2009. 07. 13 BE

61/332, 256 2010. 05. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/060057 2010. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/006890 FR 2011. 01. 20

(71) 申请人 勒瓦研究开发股份有限公司

地址 比利时奥蒂尼勒芬拉讷沃

申请人 列日大学

(72) 发明人 A·布拉施尔 J-P·皮拉德

A·洛代

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

固体无机组合物、其制备方法及其用于减少
烟道气中的重金属的用途

(57) 摘要

本发明涉及存在于烟道气中的重金属、尤其是汞的固体无机组合物, 涉及这样的固体无机组合物的制备方法, 及其用于通过使烟道气与该固体无机组合物接触而减少存在于烟道气中的重金属、尤其是汞的用途。

1. 用于减少烟道气中的重金属的组合物,该组合物包含用卤化物盐掺杂的、优选地未官能化的无机化合物,所述无机化合物选自埃洛石、钙或镁的碳酸盐或氢氧化物和碳酸钠以及其混合物和衍生物。

2. 根据权利要求1的组合物,其中所述卤化物盐是无机卤化物盐。

3. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述无机化合物优选地选自埃洛石、熟石灰、白云石和石灰石以及其混合物。

4. 根据权利要求1至3中任一项的组合物,其中所述卤化物盐基于干重以0.5重量%至20重量%,优选地以1重量%至15重量%,特别是以1.5重量%至10重量%的量存在,所述量基于组合物的重量。

5. 根据以上权利要求中任一项的组合物,其中所述卤化物盐为碱金属卤化物、碱土金属卤化物等,优选地选自NaCl、NaBr、NaI、KCl、KBr、KI、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、NH₄Cl、NH₄Br或NH₄I或者其混合物。

6. 根据以上权利要求中任一项的组合物,其中该无机化合物为粉末形式,并具有小于1mm的d₉₀,特别是在1μm和1mm之间的颗粒尺寸。

7. 用于减少烟道气中的重金属的组合物制备方法,所述方法包括以下步骤:

- 提供无机化合物,所述无机化合物选自埃洛石、钙或镁的碳酸盐或氢氧化物和碳酸钠以及其混合物和衍生物,

- 提供卤化物盐,以及

- 使所述无机化合物与所述卤化物盐接触,形成用卤化物盐掺杂的无机化合物。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述使所述无机化合物与所述卤化物盐接触在搅拌下实现。

9. 根据权利要求7或权利要求8的方法,其中提供的所述无机化合物具有在0.1和100g/kg之间,有利地在2和90g/kg之间的湿度。

10. 根据权利要求7至9中任一项的方法,其中所述接触在环境温度下进行。

11. 根据权利要求7至10中任一项的方法,其中所述卤化物盐为液体形式,处于含水相中。

12. 根据权利要求7至11中任一项的方法,其中所述使所述无机化合物与所述卤化物盐接触是将所述卤化物盐喷射到所述无机化合物上。

13. 根据权利要求7至11中任一项的方法,其中所述使所述无机化合物与所述卤化物盐接触是将所述无机化合物浸渍于液相中的所述卤化物盐中。

14. 根据权利要求11至13中任一项的方法,其中液相中的所述卤化物盐是或者不是水溶液,其具有1%和溶液的盐饱和之间的卤化物盐含量,尤其是1%和35%之间,优选5%和27%之间,相对于所述溶液的总重量。

15. 根据权利要求7至14中任一项的方法,还包含用卤化物盐掺杂的所述无机化合物的干燥和解聚集步骤,优选地在60和200°C之间、特别是75和170°C之间的温度下进行。

16. 根据权利要求7至15中任一项的方法,其中所述卤化物盐为碱金属卤化物、碱土金属卤化物等,优选地选自NaCl、NaBr、NaI、KCl、KBr、KI、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、NH₄Cl、NH₄Br或NH₄I或者其混合物。

17. 根据权利要求1至6中任一项的组合物用于减少烟道气中的优选地为气态的重金

属的用途,所述重金属特别是汞,尤其是金属汞 Hg0。

18. 根据权利要求 17 的用途,其使用另一种固体材料,特别是与碱性试剂例如石灰混合。

19. 根据权利要求 17 或 18 的用途,其中使所述掺杂的无机化合物与烟道气在 70 至 350℃的温度下接触,尤其是 110 至 300℃,优选 120 至 250℃。

固体无机组合物、其制备方法及其用于减少烟道气中的重金属的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于减少烟道气中的重金属的、包含无机化合物的组合物。

背景技术

[0002] 重金属,尤其是汞,是存在于烟道气中的毒性化合物,尤其是处于气态,并且其排放通常受到严格规定。术语“重金属”主要指的是具有大于 5000kg/m^3 的密度的金属,尤其是通常作为规定对象的最常见的重金属,即铅、铬、铜、锰、铋、砷、钴、镍、钒、镉、铊和汞,优选铅、铊、镉和汞,特别是汞。这些金属可以单质状态或以离子状态存在。

[0003] 在现有技术中,烟道气中存在的重金属的减少通常通过含碳化合物例如活性碳、褐煤焦炭等进行。含碳化合物的类型的选择尤其取决于这些类型的污染物不应当超过的规定值。

[0004] 在很多情况下,特别是在废物焚化单元的情况下,某些重金属的初始排放超过(有时远远超过)现行规定,使得绝对必需减少(有时显著减少)这些污染物。含碳化合物可以以其本身使用,或者以与碱性试剂的混合物使用,在颗粒形式的固定床中或者通过以粉末形式注入气体中;固体颗粒然后在下游被俘获,例如在织物过滤器中,在此它们的作用被延长。

[0005] 含碳化合物用于减少重金属的效率得到无异议的认可。然而,这些含碳化合物在烟道气中的使用具有两个主要缺点:

[0006] - 在这些烟道气的排放物中存在的灰尘中的总有机碳含量提高,碳含量是受严格规定的;

[0007] - 可燃性风险,待纯化的气体的温度越高则该风险越高。

[0008] 本领域技术人员提供的用于解决含碳化合物着火问题的一种改进是将它们在与不可燃物质例如石灰的混合物中使用。不幸的是,该改进有效降低含碳化合物着火的风险但是没有完全将其消除。实际上,热点仍然可以出现,即使在低温下(例如 150°C),尤其是在含碳化合物会发生聚集之处存在空气渗入的情况下。

[0009] 例如,文献 US6582497 公开了碱性化合物、煤或用卤化化合物浸渍的煤的混合物,该混合物用于减少烟道气中的汞。然而,该文献没有给出关于无机化合物的可能掺杂以及它们对烟道气的汞减少作用的信息。

[0010] 文献 US 2008/028932 给出了氧化剂(优选次氯酸钙)用于改善气体流的汞减少的用途。次氯酸钙在吸附剂注入的上游加入,并与所述吸附剂反应。然而,已知次氯酸钙是对环境而言腐蚀性的、助燃的和危险的化合物,这使得其使用成为问题。

[0011] 最后,文献 WO 2007/053786 记载了在燃烧之前与煤一起加入的氯化物或其它氧化剂的使用,它导致汞氧化成盐并促进其随后的俘获。

[0012] 含碳化合物通常是昂贵的化合物,并且使用所述含碳化合物的步骤难以整合到烟道气的整个处理方法中,它通常还必须去除含氮污染物。氮氧化物通过催化途径的去除通

常在高于 200℃ 的气体温度下进行,在该温度下含碳化合物可在氧的存在下燃烧。为了与使用含碳化合物的方法的步骤的良好相容性,必须交替进行烟道气的冷却及其加热。这形成显著的能量损失和成本超支。因此难以将含碳化合物整合到烟道气的处理方法中,这是因为这些化合物导致的着火问题。

[0013] 文献“ES 8704428”或“ES 2136496”以及“GIL, ISABEL GUIJARRO ;ECHEVERRIA, SAGRARIO MENDIOROZ ;MARTIN-LAZARO, PEDRO JUAN BERMEJO ;ANDRES, VICENTA MUNOZ, Mercury removal from gaseous streams.Effects of adsorbent geometry, Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicasy Naturales(西班牙)(1996),90(3), 第 197-204 页”提到了可以使用硫作为试剂来免除用于减少重金属(特别是汞)的碳。硫沉积于无机载体例如天然硅酸盐上。这样的配制剂因而克服了含碳化合物的上述缺点。在这种情况下,将硅酸盐视为相对于待减少的污染物的惰性载体;所述污染物通过与含硫化合物的反应而被俘获,以便通常形成硫化物。

[0014] 不幸的是,通过含硫化合物官能化的硅酸盐具有危险的、繁重的且昂贵的制造过程,这对其使用是有害的。例如,文献 ES 8704428 公开了通过在确切的摩尔比例下硫化氢的氧化反应进行的硅酸盐的硫化,目的是在所述硅酸盐上吸附单质硫。高毒性且非常易燃的硫化氢的操纵是危险的,并且为了避免任何后续的氧化反应而需要的严格的摩尔比例是非常有限性的。文献“ES 2136496”提供了类似的教导,记载了用于保留金属蒸气的天然硅酸盐的硫化方法。

[0015] 另一实例记载于文献 US 2007/0267343 中,它提供了在配位作用化合物(优选含磷化合物,特别是磷酸盐)的存在下在含水相中俘获重金属颗粒。这样,在含水相中,在磷酸盐和待俘获的金属之间形成配合物,它具有低的溶解度,并降低金属在天然的或诱导的浸出工艺中和/或在人或动物的消化过程中的释放。因此,其中发生配位反应的含水相是必要的,并且似乎该方法仅仅在具有困难的情况下适用于通过粉末状化合物大量减少烟道气中的汞。

[0016] 专利 EP 1732668B1 提供了非官能化的无机化合物,尤其是埃洛石,用于减少重金属(特别是汞)的用途。然而,埃洛石用于减少汞的效率与某些活性碳相比似乎是有限的,这通过推理可知需要过量。此外,通过非官能化无机化合物例如埃洛石对重金属的减少是通过(放热)吸附进行的,因此当温度升高时效率降低。

发明内容

[0017] 本发明的目的是通过提供开篇所提到的组合物而克服现有技术的缺点,其中所述无机化合物用卤化物盐掺杂,并且选自埃洛石、钙或镁的碳酸盐或氢氧化物和碳酸钠以及其混合物和衍生物。

[0018] 实际上,出人意料地且不可预知地观察到,通过使用完全无机的固体化合物,用盐形式的卤化物掺杂的该无机化合物可以实现烟道气中存在的(尤其是气态的)重金属在宽温度范围内的高效率减少,所述化合物的制造和使用简单且没有危险。

[0019] 根据本发明的该组合物对重金属减少率的影响是特别出人意料的,因为掺杂的无机化合物的减少性能是与未掺杂的无机化合物不相称的。因而,在未掺杂状态下不具有明显的重金属减少能力、特别是不具有显著的空隙率的某些固体无机材料,例如熟石灰,在用

根据本发明的卤化物盐掺杂后具有重金属减少能力,该能力可远远大于很多含碳化合物,尽管公知的是所述含碳化合物最适合于重金属的减少。此外,已具有减少重金属(特别是汞)的倾向的固体无机材料,例如埃洛石,在用根据本发明的卤化物盐掺杂后其减少能力可提高数倍。

[0020] 因而,根据本发明的无机化合物包含与盐形式的卤化物掺杂剂结合的无机载体,所述无机载体尤其不具有已知的减少重金属的能力。

[0021] 作为实例,根据本发明的无机化合物因而可以为熟石灰、白云石、石灰石和/或埃洛石。

[0022] “用卤化物盐掺杂的无机化合物”指的是选自埃洛石、钙或镁的碳酸盐或氢氧化物和碳酸钠以及其混合物和衍生物的无机化合物,所述无机化合物的烟道气可及的表面部分地或完全地被卤化物盐覆盖。

[0023] 气体可及的表面不仅包括无机固体的组成颗粒的外表面,而且包括这些部分多孔的颗粒的内表面的一部分或全部。

[0024] 在一种有利的实施方案中,所述卤化物盐是无机卤化物盐,以便不向烟道气中引入额外的含碳化合物。

[0025] 用卤化物盐掺杂的无机化合物以干重计含有 0.5 重量%至 20 重量%,优选 1 重量%至 15 重量%,特别是 1.5 重量%至 10 重量%的卤化物盐,基于根据本发明的组合物的重量。卤化物盐可以是碱金属或碱土金属卤化物,尤其是 NaCl、NaBr 或 NaI, KCl、KBr 或 KI, CaCl₂、CaBr₂ 或 CaI₂, MgCl₂、MgBr₂ 或 MgI₂, 或者 NH₄Cl、NH₄Br 或 NH₄I, 或者它们的混合物之一。

[0026] 有利地,根据本发明的无机化合物为粉末形式,即颗粒尺寸基本上大于 1 μm,并且大部分(多于 90%)小于 1mm,即它们具有小于 1mm 的 d₉₀。

[0027] d₉₀ 指的是颗粒尺寸的分布曲线的插值,以使得 90%的颗粒具有小于所述值的尺寸。

[0028] 出人意料的是,可以证明,用卤化物盐掺杂的这些无机化合物可以以很高的效率减少烟道气中的(特别是气态的)重金属,所述重金属特别是汞,尤其是金属汞 Hg⁰。

[0029] 根据本发明的产品的其它实施方案表示在所附的权利要求中。

[0030] 本发明的目的还在于根据本发明的固体无机组合物的制备方法。该方法包括以下步骤:

[0031] - 提供无机化合物,所述无机化合物选自埃洛石、钙或镁的碳酸盐或氢氧化物和碳酸钠以及其混合物和衍生物,

[0032] - 提供卤化物盐,以及

[0033] - 使所述无机化合物与所述卤化物盐接触,形成用卤化物盐掺杂的无机化合物。

[0034] 有利地,所述使所述无机化合物与所述卤化物盐接触在搅拌下实现。

[0035] 如上所述,优选地,在根据本发明的方法中,固体无机材料选自熟石灰、白云石、石灰石和/或埃洛石。

[0036] 优选地,所提供的所述无机化合物具有在 0.1 和 100g/kg 之间、有利地在 2 和 90g/kg 之间的湿度。

[0037] 有利地,所述接触在环境温度下实现。

[0038] 在根据本发明的方法的一种优选实施方案中,所述卤化物盐为液体形式,处于含水相中。

[0039] 此外,所述使所述无机化合物与所述卤化物盐接触的步骤有利地为将所述卤化物盐喷射到所述无机化合物上,任选地在搅拌的存在下。

[0040] 在根据本发明的方法的一种替代性的优选实施方案中,所述使所述无机化合物与所述卤化物盐接触的步骤是在一步或多步中所述无机化合物在液相中的所述卤化物盐中的浸渍,任选地在搅拌下进行并且任选地具有中间干燥步骤。

[0041] 优选地,液相中的所述卤化物盐为具有 1%和溶液的盐饱和之间的卤化物盐含量的水溶液,尤其是 1 重量%和 35 重量%之间,特别是 5 重量%和 27 重量%之间,优选 10 重量%和 27 重量%之间,相对于所述溶液的总重量。应当注意,溶液中的低的盐浓度导致混合物的更困难的使用以及更高成本的后续干燥。此外,溶液的浓度受到盐的溶解度的限制。进行卤化物盐和无机化合物的接触以促进卤化物盐在无机化合物的可及的外表面以及内表面上的尽可能均匀的分布。

[0042] 有利地,根据本发明的方法还包括用卤化物盐掺杂的所述无机化合物的干燥和/或解聚集步骤,优选地根据操作条件(环境温度、停留时间等)以使得掺杂的无机化合物达到 60 和 200℃之间、特别是 75 和 170℃之间的温度,以便达到优选地小于 100g/kg、有利地小于 50g/kg 的残余湿度。

[0043] 如上所述,优选地,在根据本发明的方法中,所述卤化物为碱金属卤化物、碱土金属卤化物等,优选地选自 NaCl、NaBr、NaI、KCl、KBr、KI、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、NH₄Cl、NH₄Br 或 NH₄I 或者它们的混合物。

[0044] 根据本发明的方法的其它实施方案表示在所附的权利要求中。

[0045] 本发明还涉及上述无机化合物用于减少烟道气中存在的(特别是气态的)重金属的用途,所述重金属特别是汞,尤其是金属汞 Hg⁰,所述用途通过使烟道气与上述固体无机组合物接触而实现;并且涉及碱性试剂和所述固体无机组合物的混合物用于处理烟道气的用途。

[0046] 根据本发明的掺杂的无机化合物因而要么以其本身要么与其它固体材料相结合地与待处理的烟道气接触,特别是作为与目前用于从烟道气减少酸性气体的碱性试剂(例如石灰等)的混合物。

[0047] 因此,根据本发明的固体无机组合物的使用仅仅要求获得优选地为干燥的易用的产品。

[0048] 根据本发明的掺杂的无机化合物用于减少重金属的用途因而包括优选地在干燥状态下使所述掺杂的无机化合物接触,这在 70 至 350℃范围内的温度下进行,尤其是 110 和 300℃之间,特别优选地在 120 和 250℃之间。在接近或高于 200℃的温度下(尤其是用于接触)实施的可能性使得可以在烟道气的整个处理过程中保持相对恒定的温度,并且可以避免或限制随后的用于去除重金属的冷却和加热步骤以及随后通过催化去除含氮化合物的步骤。

[0049] 有利地,根据本发明的无机化合物以粉末形式使用,即颗粒尺寸大部分(多于 90%)小于 1mm($d_{90} < 1\text{mm}$)并且基本上大于 1 μm。然后将该无机化合物通过气动途径注入气体管线中。

[0050] 根据本发明的掺杂的无机化合物用于减少烟道气中的重金属的用途经常整合到烟道气的整个处理中。这样的处理包括通过使所述烟道气与碱性试剂接触而去除主要的酸性污染物的步骤。通常,烟道气中的主要的酸性污染物包括氢氯酸、氢氟酸、硫氧化物或者氮氧化物,在处理之前它们在烟道气排放物中的含量为几十至几百 mg/Nm^3 的量级。

[0051] 当将根据本发明的掺杂的无机化合物用于减少烟道气中的重金属的用途整合到烟道气的整个处理中时,将碱性试剂例如石灰和所述掺杂的无机化合物分别使用或者作为混合物使用。后一种情况可以在投资和空间方面获利,因为这样一来两个步骤可以同时并且在相同地点进行。

[0052] 根据本发明的其它用途描述于所附的权利要求中。

[0053] 从下面以非限制方式并参照实施例给出的说明,本发明的其它特征、细节和优点将变得明显。

具体实施方式

[0054] 下面将通过非限制实施例更详细地说明本发明。

[0055] 实施例 1 至 9 和对比实施例是根据下列实验程序的实验室规模的测试。将约 100mg 的用卤化物盐掺杂的(根据本发明的实施例 1 至 9)和未掺杂的(对比实施例)无机化合物加入长度为 110mm、内径为 10mm 的圆筒反应器的中心,以在石棉上形成均匀的床层。总流速为 $2.8 \times 10^{-6} \text{Nm}^3/\text{s}$ 的含有 $600 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 金属汞 (Hg^0) 的氮气流通过该床层。使用来自 Mercury Instruments 的 VM-3000 检测器,可以测量反应器出口处的金属汞水平。气体在达到检测器之前穿过 SnCl_2 溶液,以便将可能以离子形式存在的部分汞转变成金属汞。这样,测量汞的总量。该设备使得可以通过使用贯穿曲线原理评价固体减少汞的能力。减少能力以 $(\mu\text{g Hg})/\text{g}$ 固体表示。表 1 和 2 汇总了实施例 1 至 7 和对比实施例的制备方法和汞减少性能。

[0056] 对比实施例

[0057] 将市售的埃洛石或石灰置于上述反应器中。在 130°C 的设定温度下获得贯穿曲线。未掺杂的该常规埃洛石和石灰在上述设备中的汞减少能力分别为 $40(\mu\text{g Hg})/\text{g}$ 埃洛石和 $1(\mu\text{g Hg})/\text{g}$ 石灰。

[0058] 实施例 1

[0059] 根据本发明,进行与对比实施例类似的埃洛石和石灰的浸渍。该浸渍通过分别将埃洛石和石灰浸没在 KBr 含量为 10 重量%的水溶液中而进行,所述含量相对于水溶液的重量。将如此掺杂的湿的埃洛石和湿的石灰在 75°C 的温度下在炉中干燥并解聚集,以达到小于 $50\text{g}/\text{kg}$ 的残余湿度。相对于根据本发明所获得的组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石和石灰上的 KBr 的量为 10 重量%。在与对比实施例以相同运行条件运行的上述设备中,根据本发明用 KBr 掺杂的该埃洛石和该石灰的汞减少能力分别为 $486(\mu\text{g Hg})/\text{g}$ 掺杂的埃洛石和 $24(\mu\text{g Hg})/\text{g}$ 掺杂的石灰。

[0060] 表 1- 实验测试的汇总 - 石灰

[0061]

实施例	对比	1
添加剂	无	KBr
初始溶液	—	10%
掺杂方式	—	浸渍
浸渍后的湿度	—	50%
干燥温度	—	75℃
浸渍的添加剂水平	—	10%
汞减少 ($\mu\text{g Hg/g}$)	1	24

[0062] 实施例 2

[0063] 根据本发明,进行与对比实施例类似的埃洛石的喷射。用 KBr 含量为 27 重量%的水溶液进行喷射,所述含量相对于水溶液的重量。将溶液在机械搅拌下喷射到埃洛石上,直到获得 20%的湿度。将如此掺杂的湿的埃洛石在 150℃的温度下在炉中干燥并解聚集,以达到小于 50 $\mu\text{g/kg}$ 的残余湿度。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 KBr 的量为 6 重量%。用 KBr 掺杂的该埃洛石的汞减少能力为 198 ($\mu\text{g Hg}$)/g 掺杂的埃洛石。

[0064] 实施例 3

[0065] 重复实施例 2,但是使用 27 重量%的 MgCl_2 溶液,相对于水溶液的重量。将溶液在机械搅拌下喷射到埃洛石上,直到获得 15%的湿度。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 MgCl_2 的量为 6 重量%。测得的汞减少能力为 326 ($\mu\text{g Hg}$)/g 掺杂的埃洛石。

[0066] 实施例 4

[0067] 重复实施例 2,但是使用 27 重量%的 MgBr_2 溶液,相对于水溶液的重量。将溶液在机械搅拌下喷射到埃洛石上,直到获得 15%的湿度。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 MgBr_2 的量为 6 重量%。测得的汞减少能力为 3140 ($\mu\text{g Hg}$)/g 掺杂的埃洛石。

[0068] 实施例 5

[0069] 重复实施例 2,但是使用 27 重量%的 CaCl_2 溶液,相对于水溶液的重量。将溶液在机械搅拌下喷射到埃洛石上,直到获得 17%的湿度。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 CaCl_2 的量为 6 重量%。测得的汞减少能力为 215 ($\mu\text{g Hg}$)/g 掺杂的埃洛石。

[0070] 实施例 6

[0071] 重复实施例 2,但是使用 27 重量%的 CaBr_2 溶液,相对于水溶液的重量。将溶液在机械搅拌下喷射到埃洛石上,直到获得 15%的湿度。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 CaBr_2 的量为 6 重量%。测得的汞减少能力为 447 ($\mu\text{g Hg}$)/g 掺杂的埃洛石。

[0072] 实施例 7

[0073] 重复实施例 2,但是使用 9 重量%的 NH_4I 溶液,相对于水溶液的重量。将溶液在机械搅拌下喷射到埃洛石上,直到获得 16%的湿度。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 NH_4I 的量为 2 重量%。测得的汞减少能力为 1940 ($\mu\text{g Hg}$)/g 掺杂的埃洛石。

[0074] 表 2- 实验测试的汇总 - 埃洛石

[0075]

实施例	对比	1	2	3	4	5	6	7
添加剂	无	KBr	KBr	MgCl ₂	MgBr ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	NH ₄ I
初始溶液	—	10%	27%	27%	27%	27%	27%	9%
掺杂方式	—	浸渍	喷射	喷射	喷射	喷射	喷射	喷射
浸渍后的湿度	—	50%	20%	15%	15%	17%	15%	16%
干燥温度	—	75℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃
浸渍的添加剂水平	—	10%	6%	6%	6%	6%	6.5%	2%
汞减少 (μg Hg/g)	40	486	198	326	3140	215	447	1940

[0076] 实施例 8 :掺杂溶液的浓度的影响

[0077] 通过用浓度值分别为 5%、9%、27%、35% 的 MgBr₂ 溶液喷射而浸渍与对比实施例类似的 4 个埃洛石样品,从而重复实施例 2,以分别获得 1%、2%、6% 和 10% 的沉积的添加剂含量。将经过浸渍的埃洛石置于保持在 130℃ 的设定温度下的反应器中。在测试条件下,汞减少能力分别为 509、905、3140、3980 (μg Hg)/g 埃洛石。因此,对于掺杂的埃洛石的递增的卤化物浓度,观察到汞减少的显著提高。

[0078] 实施例 9 :反应器温度的影响

[0079] 重复实施例 2,但是使用 27 重量%的 CaBr₂ 溶液,相对于水溶液的重量。相对于组合物的重量,在干燥后沉积于埃洛石上的 CaBr₂ 的量为 1.2 重量%。在 130℃、200℃、250℃ 和 300℃ 的设定温度下产生贯穿曲线。在测试条件下,测得的汞减少能力分别为 367、829、926 和 848 (μg Hg)/g 掺杂的埃洛石。这些结果表明了根据本发明的掺杂的组合物 of 的有利用途,尤其是在 200℃ 和 300℃ 之间。

[0080] 实施例 10 :工业规模

[0081] 根据本发明,通过在工业混合器中喷射而将与对比实施例类似的埃洛石掺杂。为此目的,喷射 KBr 含量为 25 重量%的水溶液,所述含量相对于水溶液的重量。湿度为 18% 的掺杂的埃洛石的流速为 200kg/h。通过约 400–450℃ 的热气体将掺杂的埃洛石在笼式磨机/干燥器 (cage mill) 中解聚集并干燥,其停留时间使得气体在约 150℃ 下离开磨机/干燥器。获得根据本发明的干燥的埃洛石,其相对于组合物的重量具有 10 重量%的 KBr。

[0082] 将如此掺杂的埃洛石用于来自非铁金属再循环的烟气的处理线上,所述烟气具有约 150,000Nm³/h 的流速。将掺杂的埃洛石通过螺杆计量,并以 60kg/h 的量以气动方式注入 170℃ 的气流中,然后收集于筒式过滤器中,尤其是与燃烧灰尘一起。

[0083] 在掺杂的埃洛石的注入点的上游和筒式过滤器的下游通过原子吸收 (Sick-Maihak 的 MERCEM) 测量汞浓度。在针对干燥气体归一化并换算至 20% 的氧的情况下测得的浓度为:

[0084] -87 μg/Nm³, 上游, 和

[0085] -13 μg/Nm³, 下游。该结果表明了 85% 的汞减少率。

[0086] 实施例 11 :工业规模

[0087] 将实施例 11 的掺杂的埃洛石用于来自非铁金属再循环的烟气的处理线上,所述烟气具有约 20,000Nm³/h 的流速。将掺杂的埃洛石通过螺杆计量,并以 30kg/h 的量以气动方式注入 70℃ 的气流中,然后收集于筒式过滤器中,尤其是与燃烧灰尘一起。

[0088] 在掺杂的埃洛石的注入点的上游和筒式过滤器的下游通过原子吸收测量汞浓度。

在针对干燥气体归一化并换算至 21% 的氧的情况下测得的浓度为：

[0089] -450 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, 上游, 和

[0090] -30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, 下游。该结果小于 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 的现行规定, 并且表明了 93% 的汞减少率。

[0091] 应当理解, 本发明决不限于上述实施方案, 在不偏离所附权利要求的范围的情况下可以对其作出很多改变。