



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103313770 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201180065066.3

(22) 申请日 2011.08.05

(30) 优先权数据

13/017,539 2011.01.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/046726 2011.08.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/106007 EN 2012.08.09

(73) 专利权人 安柯国际有限公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 Z·王

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

B01D 53/10(2006.01)

B01J 20/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101628201 A, 2010.01.20,

US 7060233 B1, 2006.06.13,

CN 101175550 A, 2008.05.07,

CN 101631603 A, 2010.01.20,

WO 2010147781 A1, 2010.12.23,

审查员 韩素珍

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

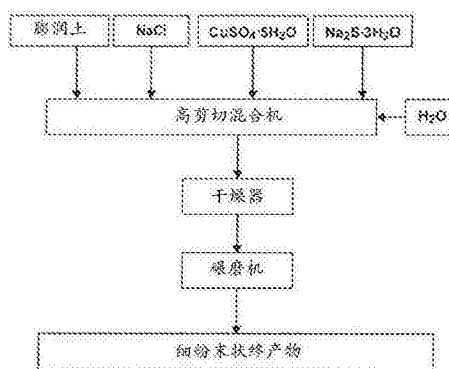
(54) 发明名称

烟气洗涤

(57) 摘要

在此披露了一种烟气洗涤组合物、一种使用该烟气洗涤组合物收集汞的方法、以及一种封存用该烟气洗涤组合物收集的汞的方法。该烟气洗涤组合物包括含有粘土、铜和硫的汞吸收材料与含有氧化钙和 / 或氢氧化钙的石灰的混合物。从烟气中收集汞的该方法包括 : 将烟气洗涤组合物注射到含有该烟气的烟气管道中 ; 在该烟气中该汞吸附材料和汞进行反应以形成已吸附汞的材料并且由此降低该烟气中的汞的浓度 ; 该石灰和该烟气中的 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 和 / 或 HCl 进行反应以形成硫酸钙和 / 或氯化钙 ; 并且收集包括该已吸附汞的材料的混合物。该封存汞的方法包括以下步骤 : 将收集的混合物与水混合, 形成新拌混凝土 ; 并且将该新拌混凝土浇注成型。

理想流程



1. 一种从烟气中收集汞的方法,该方法包括:

将一种汞吸附材料注入载运烟气的烟气管道以提供一个注射浓度,该汞吸附材料是通过放热式剪切一种包含可交换阳离子的绿土粘土与一种铜盐和一种硫源来制造;并且提供该粘土的可交换阳离子与铜盐的一种焓驱动离子配对;并且其中该汞吸附材料在  $2.73 \pm 0.01 \text{ \AA}$  处基本没有衍射峰;

将该汞吸附材料和烟气中的汞进行反应,以形成一种已吸附汞的材料,并且由此降低该烟气中汞的浓度;

在一个位置向该烟气管道中注入石灰,如此使得该汞吸附材料和该石灰在该烟气管道中混合;

该石灰与该烟气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和 / 或  $\text{HCl}$  进行反应,以形成反应产物,该反应产物选自硫酸盐、氯化钙和它们的混合物组成的组;并且

收集包含该已吸附汞的材料和任何未反应的汞吸附材料的一种副产品混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该副产品混合物包括未反应的石灰。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该副产品混合物包括粉煤灰。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该汞吸附材料的注射浓度在 11bs/MMacf 烟气到 201bs/MMacf 烟气的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中石灰的注射速率低于 10,0001bs/hr。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该汞吸附材料和石灰是协同作用的。

7. 一种从烟气中收集汞的方法,该方法包括:

掺和一种汞吸附材料和石灰以形成一种烟气洗涤组合物,该汞吸附材料是通过放热式剪切一种包含可交换阳离子的绿土粘土与一种铜盐和一种硫源来制造;并且提供该粘土的可交换阳离子与铜盐的一种焓驱动离子配对;并且其中该汞吸附材料在  $2.73 \pm 0.01 \text{ \AA}$  处基本没有衍射峰;之后

将该烟气洗涤组合物注入包含烟气的烟气管道,其中该烟气洗涤组合物与烟气中的汞、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和 / 或  $\text{HCl}$  进行反应,形成一种已吸附汞的材料,并且由此降低该烟气中汞的浓度;并且

收集包括该已吸附汞的材料和任何未反应的烟气洗涤组合物的一种混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中烟气洗涤组合物的注射速率包含低于 10,0001bs/hr 的石灰注射率和在 11bs/MMacf 到 201bs/MMacf 的范围内的汞吸附材料注射浓度。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中将该汞吸附材料和该石灰以足够基于预定的烟气流速来提供预定的石灰注射速率以及汞吸附材料注射浓度的一个质量比掺和。

10. 根据权利要求 7 所述的方法,该方法进一步包含确定该烟气流速;

确定烟气中汞和硫的浓度;

确定汞吸附材料的注射浓度;并且

确定石灰的注射速率;

其中该汞吸附材料和石灰以足够提供该石灰的注射速率、该汞吸附材料注射浓度、并且至少去除 80% 的汞的比例掺和。

11. 根据权利要求 7 所述的方法,其中该汞吸附材料和石灰是协同作用的。

12. 一种封存汞的方法,该方法包括:

混合一种副产品混合物和水以形成一种新拌混凝土,该副产物混合物包含由权利要求 1 所述的方法形成的该已吸附汞的材料,该已吸附汞的材料由一种汞吸附材料与一种包含汞的烟气进行反应而制造;并且

将该新拌混凝土浇注成型。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,进一步包括混合该副产品混合物和波特兰水泥。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中该副产品混合物包括至少一种材料,该材料选自汞吸附材料、石灰、硫酸钙、粉煤灰以及它们的混合物组成的组。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中该副产物混合物包括该已吸附汞的材料、该汞吸附材料、石灰、硫酸钙和粉煤灰。

16. 一种烟气洗涤组合物,主要由以下各项组成:

由粉末 X 射线衍射确定的基本不含黏土 / 铜蓝复合材料的汞吸附材料,该汞吸附材料通过剪切由硅酸盐、铜离子源、硫离子源以及水形成的混合物来制造;以及

包括氧化钙和 / 或氢氧化钙的石灰。

17. 根据权利要求 16 所述的该烟气洗涤组合物,其中,该烟气洗涤组合物的汞吸收率大于在不存在石灰时该汞吸附材料的汞吸收率的 70%。

18. 根据权利要求 16 所述的该烟气洗涤组合物,进一步包括该汞吸附材料与石灰的比例,该比例足够基于预定的烟气流速来提供预定的石灰注射速率和汞吸附材料的注射浓度。

## 烟气洗涤

### [0001] 优先权

[0002] 本披露是于 2009 年 6 月 16 日提交的 U. S. 专利申请书 12/485, 561 的部分继续申请, 将其披露内容通过引用以其全文结合于此。

### 发明领域

[0003] 本发明是针对使用组合物除去一种或多种环境污染物(例, 汞或硫)的方法, 该污染物来自气流, 例, 工业烟囱、烟气管道, 等等。这些组合物, “烟气洗涤组合物”, 对燃煤发电厂排出的烟气中的汞的去除是特别有用的。该烟气洗涤组合物包含一种汞吸附材料和石灰, 该汞吸附材料和该石灰可以被安排成循序地或作为混合物来接触该烟气。产生于环境污染物与该汞去除介质和 / 或石灰的该(这些)反应的产物可以用于混凝土, 或固入混凝土中去除。

### [0004] 背景和现有技术

[0005] 来自燃煤和燃油发电厂的排放物含有的环境污染物是一个重要的环境问题。微粒物质(例如, 粉煤灰)、硝酸盐、硫酸盐和汞排放物是受限制的, 因为这些排放物可以产出, 例如, 酸雨和严重的神经毒性效应。通过, 例如, 在烟气管道中安装袋滤室过滤器(baghouses)、旋风分离器、或有袋滤室过滤器的旋风分离器, 已经解决了微粒物质的去除。通过向该烟气中添加石灰(氧化钙和 / 或氢氧化钙)并且收集与颗粒物质的石灰反应产物(例如,  $\text{CaSO}_4$ )和, 已经解决了硝酸盐和硫酸盐的去除。借助汞吸附材料的吸附已经解决了汞的去除。不幸的是, 该汞吸附材料和石灰经常是化学不相容的, 和 / 或该汞吸附材料与经常被卖入水泥厂的该颗粒材料的收集和处置是财政上不相容的。

[0006] 用于减少来自燃煤和燃油发电厂的汞排放物的最普遍的方法是, 将粉末状的活性炭注入该烟气流中。该活性炭是大表面积材料, 用于提供汞的吸收和键合了汞的颗粒的附聚。向烟气流中添加活性炭的缺点是, 活性炭在该粉煤灰废料流中的滞留。如果经常把来自燃煤发电厂的粉煤灰加入混凝土中, 其中活性炭的存在不利地影响的该混凝土的性能, 由此使该碳的夹杂物与烟气洗涤过程在财政上不相容。

[0007] 减少 Hg 排放物的另一种方法是通过添加与汞反应的化学物种以化学吸附该元素态的汞和被氧化的汞。能够与 Hg 进行化学反应的一类材料是金属硫化物。U. S. 专利号 6, 719, 828 传授了层状吸附材料的制备, 如在粘土层间有金属硫化物的粘土。用于制备该层状吸附材料的方法基于一个离子交换过程, 这将基底的选择限制在仅那些具有高离子交换量的基底上。另外, 所公布的离子交换是耗时的, 涉及几个显著损害可重现性、性能、可扩展性、设备要求, 和吸附剂成本的湿法加工步骤。根据 U. S. 专利号 6, 719, 828 传授内容的制造一种吸附材料的工艺, 涉及在酸化溶液中溶胀粘土; 向粘土的层之间的交换金属离子引入金属盐溶液; 过滤该已离子交换的粘土; 将该粘土再分散入溶液中; 通过添加硫化物溶液硫化该粘土; 并且最终过滤并干燥该材料。公布在 U. S. 专利号 6, 719, 828 中的该工艺的另一个缺点是, 该离子交换过程的副产物, 即, 该金属离子的废液和生成的硫化氢的环境负债(liability)。

[0008] U. S. 专利号 7, 578, 869 传授了金属硫化物 / 膨润土粘土组合物的制备, 该组合物用于烟气流中汞的去除。该申请传授了两种方法, “初期湿润”过程和固态反应性研磨过程, 以制备该组合物。这些工艺在将铜盐和膨润土粘土混合和之后添加硫化物盐上是相似的。这些工艺在硫化物盐的添加方法上不同。在第一种方法中, 通过一个“初期湿润”程序添加该硫化物盐, 其中该硫化物盐溶于水中并且作为水溶液加入该铜 / 粘土混合物中; 在第二种方法中, 通过一个“固态反应性研磨”过程添加该硫化物盐, 其中该硫化物水合盐与该含水的铜 / 粘土混合物一起被研磨。该专利进一步传授了与 U. S. 专利号 6, 719, 828 的“湿”方法不同的该初期湿润方法和该固态研磨方法, 因为没有铜离子对膨润土粘土的可交换阳离子的离子交换。本专利中产生的该材料的复合性质得到粉末 X 射线衍射光谱的支持, 该光谱提供铜蓝 (CuS) 的形成的证据, U. S. 专利号 6, 719, 828 制备了同样的硫化铜。

[0009] 虽然 U. S. 专利号 7, 578, 869 否认离子交换, 但是铜盐和膨润土粘土容易地且轻易地进行离子交换以出产非常稳定的铜 / 粘土组合物。见例如, Ding Z. 和 R. L. Frost, “对蒙脱石上铜吸附的热学研究 (Thermal study of copper adsorption on montmorillonites.)”。国际热化学学报 (Thermochimica Acta), 2004, 416, 11-16。对这些组合物的解析分析确认了层间离子交换 (嵌入) 和铜盐的边缘吸附两者。见例如, El-Batouti 等人, “对 Na- 蒙脱石粘土矿物的铜交换的动力学和热力学研究 (Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral)”, 胶体与界面科学杂志 (J. Colloid and Interface Sci.), 2003, 259, 223-227。

[0010] 这些铜基汞吸附材料的缺点是, 这些材料为人熟知地与石灰进行反应, 例如, 产出铜金属和硫化钙材料。见例如 Habashi 等人, 冶金学报 (Metallurgical Transactions), 1973, 4, 1865。这些反应产物在吸附来自烟气的汞上是不成功的。因此, 在该烟气洗涤过程中, 对铜基汞吸收材料的使用已经与石灰的使用物理地分开。

[0011] 仍然持续地需要提供改进的污染控制吸附材料和它们的制造方法, 并且所希望的是提供与石灰共存的汞吸附材料。

#### [0012] 概述

[0013] 在此披露了一种烟气洗涤组合物、一种使用烟气洗涤组合物的方法以及一种封存收集自烟气中的汞的方法。该烟气洗涤组合物包括以下混合物: 含有粘土、铜和硫的汞吸附材料; 以及含有氧化钙和 / 或氢氧化钙的石灰。自烟气中收集汞的方法包括如下步骤: 将该烟气洗涤组合物注入一个烟气管道或一个烟气导管; 使该汞吸附材料和该烟气中的汞进行反应形成已吸附汞的材料, 由此降低该烟气中汞的浓度; 使该石灰与该烟气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和 / 或  $\text{HCl}$  进行反应以形成硫酸钙和 / 或氯化钙; 并且收集包括该已吸附汞的材料的副产品混合物。封存汞的该方法包括以下步骤: 将该收集的混合物与水和其它混凝土添加剂混合, 以形成新拌混凝土; 并且将该新拌混凝土浇注成型。

#### [0014] 附图简要说明

[0015] 图 1 是通过剪切混合制造汞吸附材料的工艺图;

[0016] 图 2 是表明了  $d(001)$ - 间隔的蒙脱石结构图, 该间隔可以由粉末 X 射线衍射测定;

[0017] 图 3 是钠蒙脱石的粉末的 X 射线衍射光谱图复合图。这些线表示, 含水量为从约 0.9wt. % 到约 24.4wt. % 的该钠蒙脱石的低角度的衍射光谱;

[0018] 图 4 是在此描述的汞吸附材料的 X 射线衍射光谱的复合图。这些线表示, 包含水

量为从约 0.6wt.% 到约 22wt.% 的该材料的低角度的衍射光谱 ; 以及

[0019] 图 5 是在约 30 和 35 的  $2 \cdot \Theta$  的 X- 射线衍射光谱的复合图, 样品列举如下, 一种钠蒙脱石、一种包含约 4.5wt.% 的铜蓝的钠蒙脱石, 以及该在此描述的包含等价于 4.5wt.% 的硫化铜的汞吸附材料。

[0020] 详细说明

[0021] 在此披露一种烟气洗涤方法和组合物, 该组合物包括石灰和一种在石灰存在时保持其对汞的大部分活性(吸收能力)的汞吸附材料。此外, 在此披露一种在混凝土中处理该烟气污染物与该烟气洗涤组合物的反应产物(通过产物混合物)的方法, 该方法是一种处理粉煤灰的基本方法。由此, 在此披露的该组合物、方法以及反应产物, 允许从一个燃煤发电厂单步收集微粒材料 ; 在混凝土和混凝土结构中封存这些微粒材料 ; 以及制造这些混凝土结构。

[0022] 作为在此使用的一种烟气洗涤组合物, 其包括一种汞吸附材料和石灰的混合物。优选的是, 该汞吸附材料和该石灰是协同作用的。在此, 一种协同的相互作用可以提高石灰存在时的该汞吸附能力和 / 或降低该汞吸附材料存在时该烟气中  $SO_3$  的浓度(相比于同等条件下不存在石灰或该汞吸附材料)。优选的是, 该烟气洗涤组合物具有大于在不存在石灰的条件下该汞吸附材料的汞吸附能力约 70% 的汞吸附能力。更优选地, 该烟气洗涤组合物具有大于在不存在石灰的条件下该汞吸附材料的汞吸附能力的约 100%, 甚至更优选地大于约 103%, 以及仍更优选地大于约 105% 的汞吸附能力。此外, 当在该汞吸附材料存在时添加该石灰, 滤液(例, 在一次袋滤室过滤后)或排出气中  $SO_3$  的浓度会降低。

[0023] 作为在此使用的“石灰”, 包括已加工好的形态的石灰和石灰石 ; 优选的是, 用于该组合物和在此描述的方法的该石灰, 是一种或更多种加工好的形态的石灰(例, 生石灰和熟石灰)。生石灰是石灰石的煅烧产物, 并且由钙和镁的氧化物组成。在美国, 有三种可商购形态 : 高钙生石灰(衍生自包含 0% 到 5% 的碳酸镁的石灰石); 含镁生石灰(衍生自包含 5% 到 35% 的碳酸镁的石灰石); 以及白云石生石灰(衍生自包含 35% 到 46% 的碳酸镁的石灰石)。熟石灰是一种通过用足够的水处理生石灰以满足其化学亲水性而加工出的干燥粉末, 由此将氧化物转化成氢氧化物。化学结合中的水量变化, 取决于所使用生石灰的类型以及采用的水合条件, 例如 : 高钙熟石灰通常包含 72% 到 74% 的氧化钙和 23% 到 24% 的化学结合水 ; 含白云石的熟石灰(标准的)包含约 46% 到 48% 的氧化钙、33% 到 34% 的氧化镁以及 15% 到 17% 的化学结合水 ; 含白云石的熟石灰(标准的)包含约 40% 到 42% 的氧化钙、29% 到 30% 的氧化镁以及 25% 到 27% 的化学结合水。

[0024] 根据在此披露的该方法和材料的一方面, 该汞吸附材料包括硅酸盐粘土材料、铜和硫。优选的是, 优选地, 该汞吸附材料由一种硅酸盐粘土材料、一种反应活性铜化合物和一种反应活性硫化合物制造。

[0025] 该硅酸盐粘土(层状硅酸盐)可以是绿土(smectite)黏土, 例, 膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石、贝得石、皂石、绿脱石、铬蒙脱石、锌皂石、斯皂石和 / 或一种合成的绿土衍生物, 特别是氟锂蒙脱石和合成黏土 ; 一种混合的层状粘土, 特别是累托土和它们的合成衍生物 ; 蛭石、伊利石、云母矿物, 以及它们的合成衍生物 ; 层状水合结晶聚硅酸盐, 特别是马水硅钠石、麦羟硅钠石、水硅钠石、八面体硅酸盐(伊利矿(illierite))、麦羟硅钠石和 / 或水羟硅钠石、凹凸棒石、坡缕石、海泡石 ; 或它们的任何组合。该粘土材料应该具有可交换阳离子。

优选的是,该硅酸盐粘土材料是一种主要有可交换钙离子和 / 或钠离子的蒙脱石(包含钙和 / 或钠的可交换阳离子的百分比高于任何其他可交换的阳离子)。

[0026] 该活化铜化合物是一种与硫或硫化物离子反应的含铜材料。该反应活性的铜化合物为在此披露的该方法和材料提供一个铜源。该铜源优选的是一种干燥材料。在此一个干燥铜源被定义为一种粉末状、薄片状或晶体状形态的反应活性的铜化合物,该铜化合物不包含超出该固体铜化合物的晶体结构中的任何水合用水的水。提供一个铜源的铜化合物的非限制的实例包括无水或含水形态的乙酸铜、乙酰丙酮合铜、溴化铜、碳酸铜、氯化铜、铬酸铜、乙基己酸铜、甲酸铜、葡萄糖酸铜、氢氧化铜、碘化铜、钼酸铜、硝酸铜、氧化铜、高氯酸铜、焦磷酸铜、硒化铜、硫酸铜、碲化铜、四氟硼酸铜、硫氰酸铜、三氟甲磺酸铜、金属铜、铜合金以及它们的混合物。优选的是,该铜源是一种具有一个铜阳离子和一个铜盐阴离子的 Cu(II) 盐,更优选地,该铜源是一种 Cu(II) 盐,其中该铜盐阴离子与一个钠离子的配对在焓方面优于与该铜阳离子配对,甚至更优选的是该铜源是一种 Cu(II) 盐,其中该铜盐阴离子与一个钙阳离子的配对在焓方面优于与该铜阳离子的配对,仍然更优选的是,该铜源是硫酸铜。

[0027] 该活性含硫化合物是一种含硫材料,该材料与铜和 / 或铜离子反应并且提供硫原子或多硫化物。该反应活性的硫化合物提供了一种用于在此披露的方法和材料的硫源。该硫源优选的是一种干燥材料。一种日常硫源在此被定义为一种反应活性的硫化合物,该化合物是粉末状、薄片状、晶体状或气体态的,并且不包含超出该固体硫源的晶体结构中的任何水合用水的水。提供一个硫源的硫化合物的非限制的实例包括无水态或含水态的硫化钠、二硫化钠、多硫化钠、硫化铵、二硫化铵、多硫化铵、硫化钾、二硫化钾、多硫化钾、多硫化钙以及它们的混合物。提供一个硫源的硫化合物的非限制的实例包括该无水态的硫、硫化氢、二硫化氢、硫化铝、硫化镁、硫羟乙酸、硫代苯甲酸以及它们的混合物。优选的是,该硫化物源是一种硫化物或多硫化物盐,更加优选的是该硫化物源是硫化物盐,甚至更优选的是,该硫化物源是硫酸钠,仍然更优选的是该硫化物源选自  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 并且甚至更优选的是该硫化物源是  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0028] 在此披露的该方法和材料的另一个重要方面是,在剪切该反应活性化合物前不存在铜原子-硫原子的化学反应。在剪切该活性化合物前防止铜+硫反应作用的一个手段是,通过用粘土材料稀释该铜源和该硫源。本领域的普通技术人员将意识到,反应速率取决于浓度,并且该铜源和该硫化物源的该反应将同样取决于于浓度。此外,游离水的缺乏抑制了该铜源和该硫化物源的该反应。水的添加和铜溶液和 / 或硫溶液的可能的形成,将大大提高该铜源和该硫化物源间的反应速率。在此,任何固态反应将取决于该离子迁移率以及该铜源和该硫化物源外露的表面积,并且因此这个固态反应将会非常的慢。

[0029] 优选的是,在将这个铜 / 粘土混合物添加入一个机械剪切设备中之前,将该铜源与该粘土材料混合,如下所述。类似地,在将该硫 / 粘土混合物添加入一个机械剪切设备中之前,将该硫源优选地与该粘土材料混合。任选地,在将该汞吸附预混合物加入一个机械剪切设备中之前,可以掺和该铜 / 粘土混合物和该硫 / 粘土混合物以形成一种汞吸附预混合物。向一个机械剪切设备供给该材料的另一个方法是,通过掺和该粘土材料和该铜源以及该硫源(任选地,首先将该铜源加入该粘土材料,然后在其中加入该汞吸附预混合物的该硫源,或者以其任何顺序上的变体)。一个普通技术人员将认识到,添加的顺序将取决于该特

定的(反应活性化合物)源而变化。作为替代方案,该铜/粘土和硫/粘土混合物可以独立地加入到一个机械剪切设备中。可以通过本领域的普通技术人员可使用的任何手段将单一的或多样的材料添加入一个机械剪切设备。

[0030] 在一个实施例中,在一个单一过程中产生并混合该铜/粘土混合物和该硫/粘土混合物,其中将该铜源和该硫源加入该粘土材料。接着用一个非剪切混合机搅拌该混合物,使该铜源和该硫源均匀地分布遍及该粘土材料,以形成一种汞吸附预混合物。该非剪切混合机的一个实例是一个桨式混合机。

[0031] 调整所加入的该铜源对于所加入的该硫化物源的质量,以提供优选的铜离子和硫化物离子的摩尔比,这被理解为是对铜原子和硫原子的度量。例如,当该硫化物源是一种多硫化物,该铜离子对硫化物离子的比例代表铜原子(离子)对硫原子的摩尔比,后者具有分子式  $S_x^{2-}$ , 其中  $x$  大于 1。铜离子对硫化物离子的比例在约 0.1 到约 10 的范围内。优选的是,该比例(Cu:S)约为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 或 3.0。当该硫化物源是多硫化物时,该比例通常小于 1。在一个优选的实施例中,该铜离子对硫离子的比例小于约 1,更优选的是小于约 0.5;在另一个优选的实施例中,该比例大于约 1,更优选的是大于约 2。

[0032] 以与该粘土的阳离子交换量基本一致的重量比,将该铜源加入该粘土材料。该阳离子交换量是对每 100g 粘土中可交换的粘土阳离子的摩尔当量(基于单价的可交换的阳离子测定)的度量(例如,蒙脱石粘土可以具有的阳离子交换能力在每 100g 约 70 到约 100 毫当量(meq)的范围内)。优选的是,向该粘土材料中添加该铜源,如此将约 10meq 到约 300meq 的铜阳离子加入约 100g 粘土中,更优选的是,将约 20meq 到约 200meq 的 Cu 加入约 100g 粘土中,仍然更优选的是,将约 50meq 到约 150meq 的 Cu 加入约 100g 粘土中。

[0033] 在此提出的该材料和方法又一重要方面是该汞吸收预混合物的剪切。机械剪切方法可以采用挤出机、注射模制机、班伯里®型混合机、布拉班德®型混合机、叶式混合机,等等。通过在挤出机(单或双螺杆)的一个末端引入一种铜/粘土混合物和一种硫/粘土混合物,并且在该挤出机的另一个末端接收该剪切完的材料,同样可以实现剪切。进入该挤出机的材料的温度、该挤出机的温度、加入该挤出机的材料的浓度、加入该挤出机的水量、该挤出机的长度、该材料在该挤出机中的停留时间、以及该挤出机的设计(单螺杆、双螺杆、每单位长度中刮板的数量、通道深度、刮板间隙、混合区,等)是控制施加到该材料上的剪切量的若干变量。

[0034] 优选的是,将水加入到该机械剪切单元不但有助于剪切该汞吸附预混合材料,而且有助于该铜和该粘土(离子交换)以及该铜和该硫发生反应。由于大多数机械剪切单元设计的变化性(例,进料能力),加入该单元的水量优选地由该剪切完的材料中水的重量百分比确定。优选的是,在离开该机械剪切单元后,该汞吸附材料包含约 15wt.% 到约 40wt.% 的水,更优选的是约 20wt.% 到约 30wt.% 的水,甚至更优选的是约 23wt.% 到约 28wt.% 的水。

[0035] 测定在此披露的该材料的结构和组成的一种方法是,借助粉末 X 射线衍射(粉末 XRD)。该粘土材料粉末 XRD 谱图的特征为一个宽的低角度峰,该峰与该硅酸盐层间间隔相对应。见图 2。随着层间间隔的增加,这个低角度峰的最大峰值处的角度减小,经常用于测定水可溶胀的粘土的水汽含量;见图 3,其中随着更多的水被吸附到该层间空间中,该最大峰值减小。例如,一种钠型蒙脱土的约  $7^\circ 2\text{-theta}$  ( $2\theta$ ) 的衍射角度对应一个约

12 Å 的层间 d (001) 间距, 并且一个约  $9^\circ 2\theta$  的角度对应于一个约 9 Å 的层间 d (001) 间距, 接近该粘土薄片的厚度。Burba 和 McAtee 在“乙二胺铜 (II) 和蒙脱石的取向及相互作用 (The Orientation and Interaction of Ethylenediamine Copper(II) with Montmorillonite)”中 (粘土和粘土矿物 (Clays and Clay Minerals), 1977, 25, 113-118) 彻底地研究了蒙脱石粘土和加入铜离子的蒙脱石样品的该层间 d (001) 间距的变化。在此, 报道了该铜离子的插层和多薄片结合, 并且 Cu(II) 蒙脱石样品的平均层间 d (001) 间距是约 12.5 Å。由于硫化铜层的厚度增加, 披露于 U. S. 专利号 6, 719, 828 的该层状的硫化铜 // 硅酸盐 // 硫化铜材料将具有的层间 d (001) 间距显著大于 12.5 Å。披露于 U. S. 专利申请号 11/291, 091 的该表面沉积硫化铜材料, 将展示与该原始蒙脱石 (例如, 图 3) 一致的层间 d (001) 间距, 因为在此, 该硫化铜仅沉积在该粘土的表面上, 正如所传授的。在此, 当该材料的湿含量低于 4wt. % 时, 发现该方法和材料具有的层间 d (001) 间距小于约 12 Å。见例如, 图 4, 表明在此描述的该材料和方法与在现有技术中传授的结构不一致。

[0036] 此外, 在此披露的该汞吸附材料基本不含铜蓝, 即披露于 U. S. 专利申请号 11/291, 091 的该硫化铜矿物。铜蓝是铜 (II) 离子和硫化物 ( $S^{2-}$ ) 离子的动力学产物, 并且具有分子式 CuS。铜蓝的粉末 XRD 谱图包含至少四个标志性反射, 这些反射中的三个与蒙脱石粘土材料中的反射重叠。在  $2.73 \pm 0.01$  Å (其中该反射位置的变化性部分取决于该衍射仪的精确度) 处的该反射是该铜蓝材料的特征并且可以在粘土占优势的样品中观察到。图 5 展现了三个在  $30^\circ$  到  $35^\circ$  的  $2 \cdot \theta$  范围内的粉末 XRD 图谱。底部是不含硫化铜的粘土的 XRD 图谱; 中间是包含 4.5wt. % 的铜蓝的粘土的 XRD 图谱; 上部是在此披露的包含等价于 4.5wt. % 的硫化铜的粘土材料。在 2.73 Å 处的该铜蓝反射用一条竖直虚线标记。如该粉末 XRD 图谱清晰显示的, 在此披露的材料在  $2.73 \pm 0.01$  Å 处基本上没有该衍射峰。

[0037] 在此披露的该材料和方法的另一重要方面是该汞吸附材料的 zeta ( $\zeta$ ) 电势值高 (少负) 于用于制造该汞吸附材料的该粘土材料的  $\zeta$  电势值。微颗粒物上的表面电荷, 例如, 一种粘土, 经常可以通过对  $\zeta$  电势和 / 或电泳迁移率的测试来测定。在此适用的该粘土的结构, 部分由硅-氧 (硅酸盐) 排列组成, 如 Bragg 等人描述在矿物的晶体结构 (Crystal Structures of Minerals), pp. 166-382 (康奈尔大学出版社 1965), 并且对于硅酸盐材料的结构和分子式而合并在此。粘土的该硅酸盐部分经常具有阴离子交换, 该交换通过碱金属和 / 或碱土阳离子的夹杂在材料中平衡。这些材料的悬浮体以及它们的  $\zeta$  电势的测量, 提供了在该粘土材料中评估离子配对 (阳离子对硅酸盐) 的手段。 $\zeta$  电势越低 (更负的), 在该阳离子和该硅酸盐之间的弱的离子相互作用的百分比就越大。更高的  $\zeta$ -电势 (少负的) 表示该阳离子和该硅酸盐之间的更强的离子相互作用或共价相互作用。不能预期中性材料和该粘土材料的混合会改变该粘土材料的  $\zeta$ -电势。可以预期该粘土材料的碱金属和 / 或碱土金属阳离子的离子交换会改变该  $\zeta$  电势, 如果该交换的离子与该硅酸盐具有一种不同的结合能。

[0038] 在此披露的材料和方法的又一重要方面是可以被燃煤发电厂中的微粒收集器捕获的材料粒径。优选的是, 平均粒径大于  $0.1 \mu\text{m}$ , 仍然更优选的是大于  $1 \mu\text{m}$ 。在此描述的、为了吸收烟气中汞的该汞吸附材料的优选的平均粒径, 取决于单独的发电厂的该颗粒收集

器。微粒收集器的实例包括袋-室纤维过滤器、静电沉降器和旋流收集器。本领域中通常地和公知的,较大颗粒更容易从烟气中除去。优选的是,大部分颗粒具有在约  $1\ \mu\text{m}$  到约  $100\ \mu\text{m}$  的范围内的直径,更优选的是在在约  $1\ \mu\text{m}$  到约  $50\ \mu\text{m}$  的范围内,最优选的是约 10 微米到约 25 微米。

[0039] 用在此披露的使用烟气洗涤组合物的流程包括以下步骤:将该烟气洗涤组合物注入一个包含烟气的烟气管道;通过接触使该汞吸附材料和烟气中的汞进行反应,以形成已吸附汞的材料,并且由此降低该烟气中的汞的浓度;使该石灰与该烟气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和 / 或  $\text{HCl}$  进行反应以形成硫酸钙和 / 或氯化钙;并且收集一种副产物混合物,该混合物包括该已吸附汞的材料、任选地该硫酸钙和 / 或氯化钙、以及任选地未反应的汞吸附材料和 / 或石灰。任选地,该方法包括分离地在该石灰和该汞吸附材料在该烟道中掺和的位置,将该汞吸附材料注入该烟道内的同时,将该石灰注入该烟道内,由此形成在此披露的烟气洗涤组合物。可替代地,可以将该汞吸附材料与石灰作为混合物注入该烟道。

[0040] 可以将该汞吸附材料加入该烟气,以提供通常小于约 30lbs/MMacf (磅每一百万实际立方英尺的烟气) 的注射浓度。在一个实施例中,该注射浓度在约 0.1lbs/MMacf 到约 20lbs/MMacf 的范围内,或者在约 0.5lbs/MMacf 到约 15lbs/MMacf 的范围内,或者在约 1lbs/MMacf 到约 10lbs/MMacf 的范围内。对每个单独的锅炉,该注射浓度可以由以下因素确定,例如,所使用煤的类型、该燃料中的汞含量、该烟气中的汞含量和 / 或对于该锅炉或锅炉操作员的环境法规和许可。由于在该燃料中的汞浓度在该锅炉寿命期间可能改变,所以该注射浓度可以基于那个汞浓度变化。同样该注射浓度可以基于任何可以用于确定该注射浓度的因素改变。该注射浓度可以小于约 50lbs/MMacf, 小于约 40lbs/MMacf, 小于约 30lbs/MMacf, 小于约 20lbs/MMacf, 小于约 15lbs/MMacf 小于约 10lbs/MMacf, 或者小于约 5lbs/MMacf。

[0041] 该工艺包括用该石灰干态洗涤或者湿态洗涤该烟气。在干态洗涤中,将石灰直接注入该烟气以除去  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$ 。有两个主要干式工艺:“干注射”系统,将干燥熟石灰注入烟气管道;以及“喷雾烘干机”,将雾化的石灰浆注入一个分离的容器。

[0042] 将该石灰注入该烟道(并且由此注入该烟气中)中的该注射速率是,通常小于约 10,000lbs/hr。在一个实施例中,该注射速率在约 11lbs/hr 到约 5,000lbs/hr 的范围内,或约 21lbs/hr 到约 1,000lbs/hr 的范围内,或约 51lbs/hr 到约 500lbs/hr 的范围内。将该石灰注入到每一个单独的烟道中的该注射速率可以由以下因素确定,例如,该所使用煤的类型、该燃料中的污染物含量、该烟气中的污染物含量,和 / 或对于该锅炉或锅炉操作员的该环境法规和许可。由于在该燃料中的该污染物的浓度在该锅炉寿命期内可能改变,所以该注射浓度可以基于那个汞浓度变化(例如,从高硫煤向低硫煤转换)。同样该注射速率可以基于任何可以用于确定该注射浓度的因素改变。该注射速率可以小于约 10,000lbs/hr、9,000lbs/hr、8,000lbs/hr、7,000lbs/hr、6,000lbs/hr、5,000lbs/hr、4,000lbs/hr、3,000lbs/hr、2,000lbs/hr、1,000lbs/hr、750lbs/hr、500lbs/hr、或 250lbs/hr。

[0043] 掺和该汞吸附材料和该石灰,可以先于被注射入该烟道,可以在注入该烟道的同时掺混,或者可以在该烟道内混合。该烟气洗涤组合物基本上由该汞吸附材料和该石灰构成,可以通过掺混这两种组分来制造。该烟气洗涤组合物中该汞吸附材料和石灰的量可以由该期望的和 / 或预先决定的该汞吸附材料的注射浓度和石灰的注射速率确定。

[0044] 一个喷雾干燥器通常是有一个圆柱形顶部和一个圆锥形底部的筒仓式形状的。热烟气流入该顶部。通过一个喷雾器(例如,喷嘴)将石灰浆喷射到接近该顶部的圆柱体中,在该圆柱体中吸收  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$ 。于是该石灰浆中的水被该热气体蒸发。来自该圆柱体区段底部的该洗涤的烟气流穿过一条水平管道。该干燥后、未反应的石灰的一部分与其反应产物落在该圆锥体的底部并且被除去。该烟气于是流入一个微粒控制装置(例,一个袋滤室)以除去该石灰和反应产物的剩余物。

[0045] 干注射和喷雾干燥都产出一种干燥的最终产物,该最终产物被收集到微粒控制装置中。在发电厂中,干态洗涤主要用于低硫煤。一个市政的废物到能量的工厂中,干态洗涤用于除去  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$  去除。干态洗涤用于其他工业设施处,用于控制  $\text{HCl}$ 。在近些年,干态洗涤方法已经被显著改进,造成了优秀的去除效率。

[0046] 在湿石灰洗涤中,将石灰加入水中并且将所得的该浆料喷射到一个烟气洗涤器中。在一个通常的系统中,该有待清洁的气体进入一个圆柱型塔的底部并且向上流动穿过一个石灰浆喷淋。二氧化硫被吸收到该喷雾器中,并且之后沉积为湿亚硫酸钙。湿态洗涤处理高硫燃料和一些需要高效去除二氧化硫的低硫燃料。湿态洗涤主要用镁强化的石灰(包含 3%-8% 的氧化镁),因为它提供高碱度以增强去除  $\text{SO}_2$  的能力并且降低结垢的可能性。

[0047] 该收集的副产品混合物可以包括:该已吸附汞的材料和一种选自由未反应的汞吸附材料、未反应的石灰、粉煤灰和它们的混合物组成的组的材料。优选的是,该收集的副产品混合物包括该已吸附汞的材料,该石灰与该烟气的反应产物(例如,硫酸钙/亚硫酸钙)以及粉煤灰。

[0048] 该收集的副产品混合物优选地用于形成混凝土。例如,该收集的副产品混合物可以与水混合以形成一种新拌混凝土。优选的是,该收集的副产品混合物与,例如,波特兰水泥,以及水混合,以形成一种新拌混凝土。然后可以固化该新拌混凝土以形成一种硬化的混凝土。由于该收集的副产品混合物可以包括该已吸附汞的材料和至少一种选自由未反应的汞吸附材料、未反应的石灰、硫酸钙、氯化钙、粉煤灰和它们的混合物组成的组的材料,所以该混凝土可能包括这些材料。

[0049] 在此描述的该材料和方法的一个重要方面是,尤其当用于该制造混凝土的工艺中时,不可逆地将来自该烟气流汞结合到在此描述的该汞吸附材料中。在此,不可逆的结合意味着该被固入的汞不会被水或主要是水的溶剂从该汞吸附材料中沥滤出。

[0050] 虽然包含粉煤灰的活性炭可以不利于混凝土的形成和稳定,但是在此该烟气洗涤组合物和该已吸附汞的材料优选地不会不利于混凝土的形成和/或稳定。优选的是,该汞吸附材料不会增加用于混凝土形成的所必需的空气夹带试剂(AEA)的量,对该量的一种度量是泡沫指数测试值。更优选地,该汞吸附材料不会吸收该 AEA 或者与之反应,甚至更优选地,该汞吸附材料帮助该 AEA 在该完成的混凝土中形成稳定在  $10\ \mu\text{m}$  到  $250\ \mu\text{m}$  的穴(pockets)。此外,在该混凝土形成工艺过程中或之后,该吸附的(被固入的)汞优选地没有从该汞吸附材料沥滤出。附加地,该汞吸附材料的夹杂物优选地抑制混凝土的降解。抑制混凝土降解的方法包括:限制和/或阻止碱硅酸盐反应、碳酸化作用、硫酸盐侵蚀、沥滤、和/或来自冻结/解冻循环的结构损伤。在不受任何具体理论束缚的情况下,该在此描述的材料优选地、通过水吸附作用抑制该混凝土的降解并且限制膨胀,由此改善该混凝土的冻结/解冻循环,和/或通过预防离子沥滤。该在此描述的材料的一个额外的益处是,与水泥、硅

酸盐-铝酸盐材料的本体结构的相似性,优选地支持将该汞吸附材料化学结合到制备的混凝土中。

[0051] 可以通过其在不同条件下的性能测试并评估汞吸附剂。

[0052] 一个实验室台架测试用氮、空气或模拟烟气,并且通常将该吸附剂放置到一个固定床中。在高温下该模拟烟气具有  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Hg}^0$  的组成。该气体以特定的气流速率传递通过该吸附剂床。用一个汞分析器分析该流出气体的汞浓度。允许该测试继续进行,直到达到吸附平衡。在该测试结束时,得出汞的去除效力和吸附能力的结论。对该结果有影响的因素是:温度、汞的氧化态以及该烟气的组成。该台架测试是一种筛选吸附剂的非常经济的方式。

[0053] 一个中试规模测试对研究在接近真实工业条件的条件下的吸附剂的性能是非常有效的。该测试一般是为了一个进行中(in-flight)的测试而组建。该模拟烟气、或滑流烟气可以提取自一个工业设施,如发电厂的 ESP (静电沉降器) 或一个可以用于容纳该吸附剂的纤维过滤器单元。将该吸附剂注入该测试系统,并且为该汞浓度的改变监测该汞浓度。在吸附剂和烟气间的接触时间只需要是几秒。

[0054] 最后,可以安排全标度电厂测试。在评估期间,注射系统的设计和选择以及对汞浓度的快速且精确的测试是重要因素。

[0055] 实例

[0056] 提供以下实例阐明该发明,但是不意图限制本发明的范围。

[0057] 实例 1

[0058] 在一个 KITCHENAID 标准混合器的碗中,将 368.5g 钠膨润土(85% 通过 325 筛目)、16.5g 氯化钠(美国盐业总公司(United Salt Corporation),通过 20 筛目)、57.0g 五水合硫酸铜(老桥化学品有限公司(Old Bridge Chemicals, Inc.),通过 40 筛目),以及 31.0g 三水合硫化钠(Chem One Ltd.) 掺和 5 分钟。然后将 74.0g 去离子水加入该混合物中,并且将该混合物搅拌 5 分钟。然后用一个有模口板的实验室规模挤出机将该汞吸附剂混合物挤出三次。然后在  $100^\circ\text{C}$  烘箱干燥该挤出物。研磨该干燥的挤出物,并且收集所得的、通过一个 325 筛目的颗粒。这个样品的最终的水汽含量近似 2wt. %。

[0059] 实例 2

[0060] 在一个 KITCHENAID 标准混合器的碗中,将 232.0g 钠膨润土、26.4g 氯化钠、91.2g 五水合硫酸铜、以及 49.6g 三水合硫化钠掺和 5 分钟。然后将 52.4g 去离子水加入该混合物中,并且将该混合物搅拌 5 分钟。然后用一个有模口板的实验室规模挤出机将该汞吸附剂混合物挤出三次。然后在  $70^\circ\text{C}$  烘箱干燥该挤出物。研磨该干燥的挤出物,并且收集所得的、通过一个 325 筛目的颗粒。这个样品的最终的水汽含量近似 3.5wt. %。

[0061] 实例 3

[0062] 在一个桨叶混合器的碗中通过掺和 2,060lbs 钠膨润土、92.21bs 氯化钠、318.61bs 五水合硫酸铜、173.31bs 三水合硫化钠,制备一种汞吸附材料混合物。该混合物合并 20 分钟,并且之后以约 900lb/hr 进料速度进料入一个 5 英寸的 READCO 连续处理机(Readco 制造有限公司出品)中。当将该汞吸附剂混合物进料到该处理机中时,通过一个液体注入端口(与一个干混合物进料端口分离)以约 0.35 加仑/分钟的速率将水进料到该处理机中。在约  $100^\circ\text{C}$  干燥该挤出物并且研磨以减小该微粒尺寸。发现该汞吸附材料具有

约 5  $\mu\text{m}$  到约 25  $\mu\text{m}$  的平均粒径和低于 10wt. % 的水汽含量。

[0063] 实例 4

[0064] 在一个浆叶混合器的碗中通过掺和 700lb 钠膨润土、31.3lb 氯化钠、108.3lb 五水合硫酸铜、和 59.0lb 三水合硫化钠，制备一种汞吸附材料混合物。将该混合物合并 20 分钟，并且之后以约 1,100lb/hr 的进料速度进料入一个 16" 叶式混合机(Mars Mineral) 中。当将该汞吸附剂混合物进料到该叶式混合机中时，通过一个液体注入端口(与一个干混合物进料端口分离)以约 0.35 加仑 / 分钟的速率将水进料到该处理机中。在约 100° C 干燥该挤出物并且研磨以减小该微粒尺寸。发现该汞吸附材料具有约 5  $\mu\text{m}$  到约 25  $\mu\text{m}$  的平均粒径和低于 10wt. % 的水汽含量。

[0065] 中试规模测试

[0066] 在一个 5MW 滑流(slip stream) 电力系统中管理中试规模注射室，系统包括燃煤锅炉、空气预热器、纤维过滤器(袋滤室) 静电沉降器(ESP)、干吸附剂注射系统、湿洗涤器、和注气系统。所设计的烟气流速率为 50,500lb/hr(在 700° F 为 23,900acf/min ; 在 300° F 为 18,035acf/min)。将所有的吸附剂(汞吸附材料、石灰)在该袋滤室前方注入。在测试期间该烟气流速率为 400° F 自 17,700acf/min 变化到 19,400acf/min。

[0067] 对所有的试验，从锅炉和袋虑室的滤液(在一个纤维过滤器中收集了微粒材料后的烟气)中汞浓度的差异，来计算去除的汞的百分比。确定该滤液  $\text{SO}_3$  的浓度。在所有运行中，在该锅炉流出液中汞和  $\text{SO}_3$  的浓度恒定。用一种由上述实例 3 中的方法制造的汞吸附剂(汞吸附材料) 完成中试规模测试。

[0068] 试验 1

[0069] 对于试验样品 T1-T5，改变了该汞吸附材料的注射浓度，并且没有注射石灰。

[0070]

	汞吸附材料浓度 (lb/MMacf)	石灰注射速 率(lb/hr)	% 汞去除	流出液中 $\text{SO}_3$ 的浓度 (PPMV)
<b>T1</b>	1.1	0	12	1.6
<b>T2</b>	2.4	0	27	1.7
<b>T3</b>	3.5	0	61	1.6
<b>T4</b>	5.5	0	83	1.6
<b>T5</b>	5.8	0	94	1.7

[0071] 试验 2

[0072] 改变了该汞吸附材料的注射浓度，并且注射石灰以将  $\text{SO}_3$  控制在 100lb/hr 的目标等效速率。

[0073]

汞吸附材料浓度	石灰注射	% 汞去除	流出液中 SO <sub>3</sub>
---------	------	-------	----------------------

[0074]

	(lb/MMacf)	速率(lb/hr)		的浓度 (PPMV)
<b>T6</b>	1.1	105	21	0.46
<b>T7</b>	2.4	108	42	0.41
<b>T8</b>	3.5	97	74	0.38
<b>T9</b>	5.5	97	89	0.42
<b>T10</b>	5.8	101	97	0.35

[0075] 试验 3

[0076] 改变了石灰的该注射速率,并且该汞吸附材料的注射浓度,对于试验样品 T11 到 T15 目标为 3.5lb/MMacf,对于试验样品 T16 到 T20 目标为 4.0lb/MMacf。

[0077]

	汞吸附材料浓度 (lb/MMacf)	石灰注射速 率(lb/hr)	% 汞去除	流出液中 SO <sub>3</sub> 的浓度 (PPMV)
<b>T11</b>	3.6	104	77	0.47
<b>T12</b>	3.4	158	75	0.40
<b>T13</b>	3.7	210	79	0.31
<b>T14</b>	3.5	245	80	0.25
<b>T15</b>	3.6	298	78	0.24
<b>T16</b>	4.1	98	82	0.44
<b>T17</b>	3.8	148	84	0.37
<b>T18</b>	4.0	198	84	0.26
<b>T19</b>	3.9	254	85	0.21
<b>T20</b>	4.1	302	86	0.20

[0078] 给出该前面的说明只是为了清晰的理解,并且不应由此理解出不必要的限制,因为本发明的范围内的修改对本领域普通技术人员来说可能是显而易见的。

理想流程

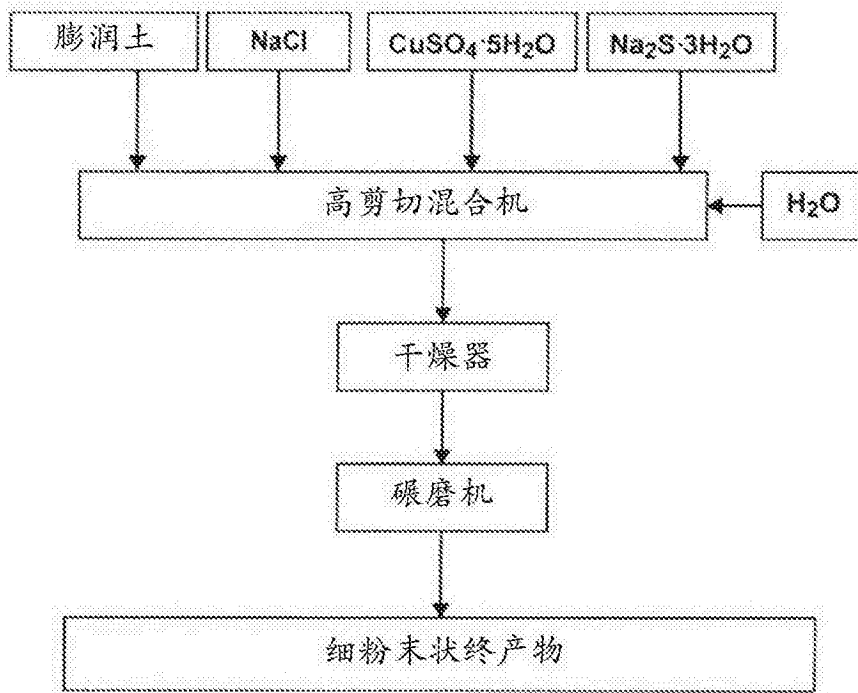


图 1

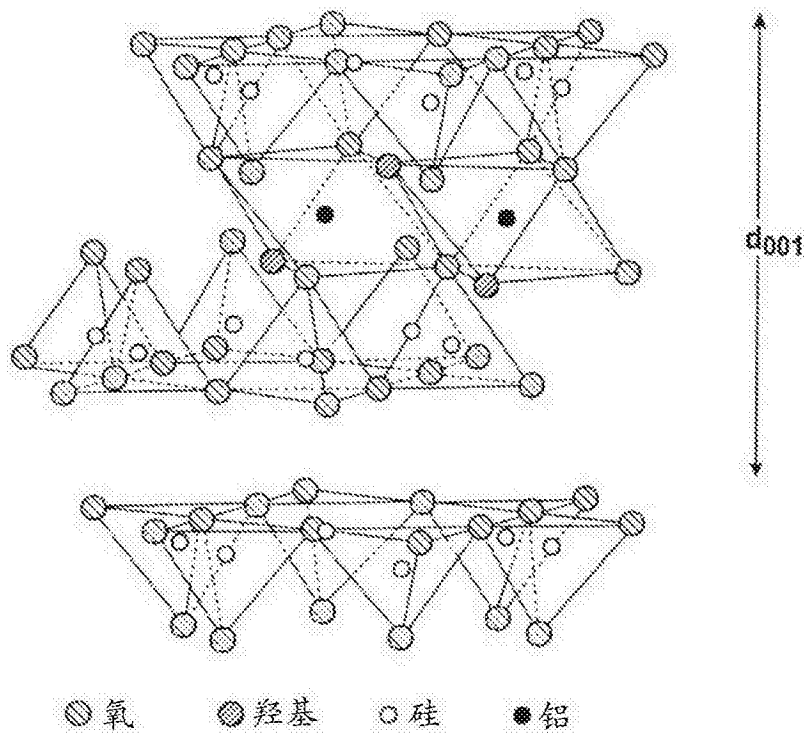


图 2

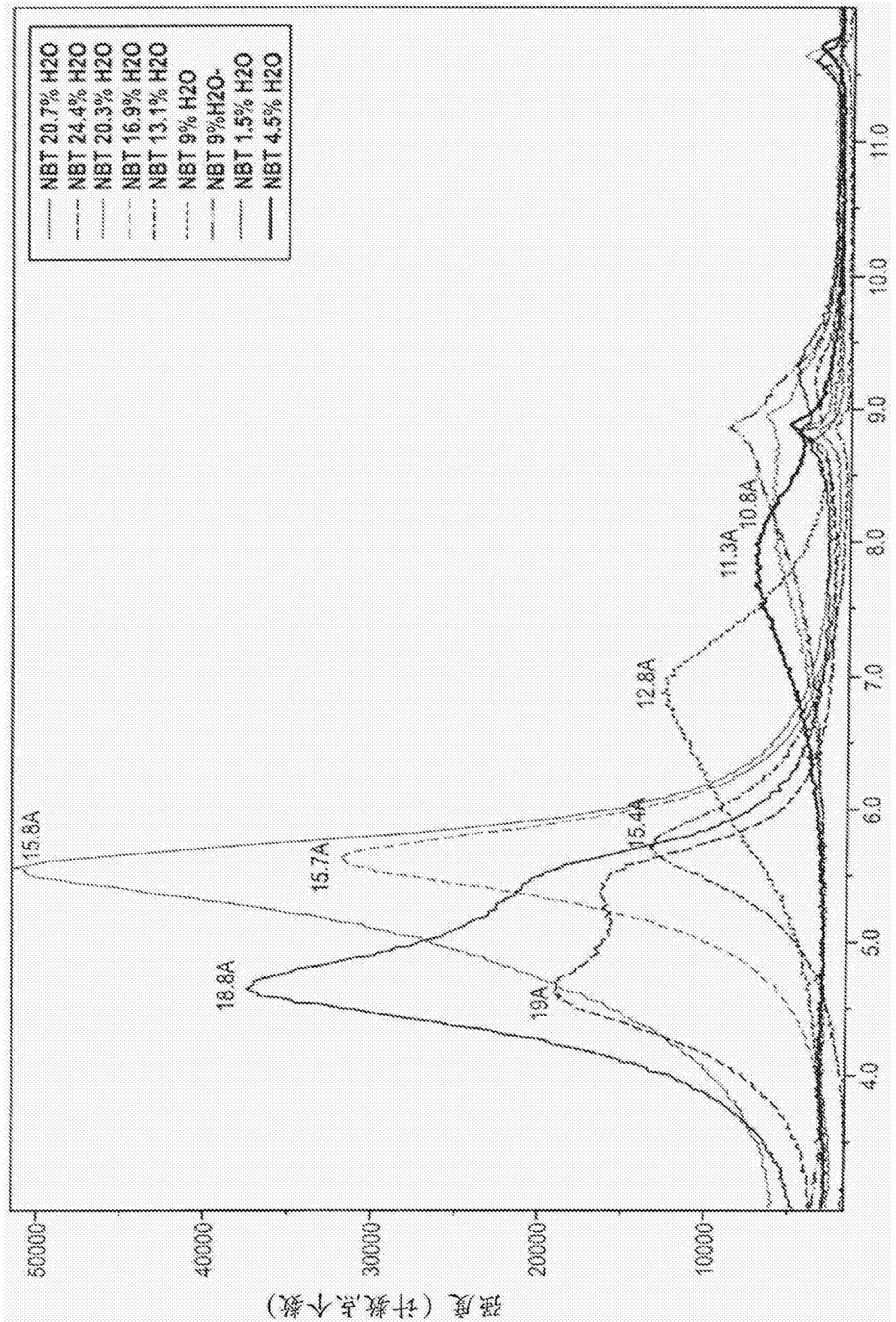


图 3

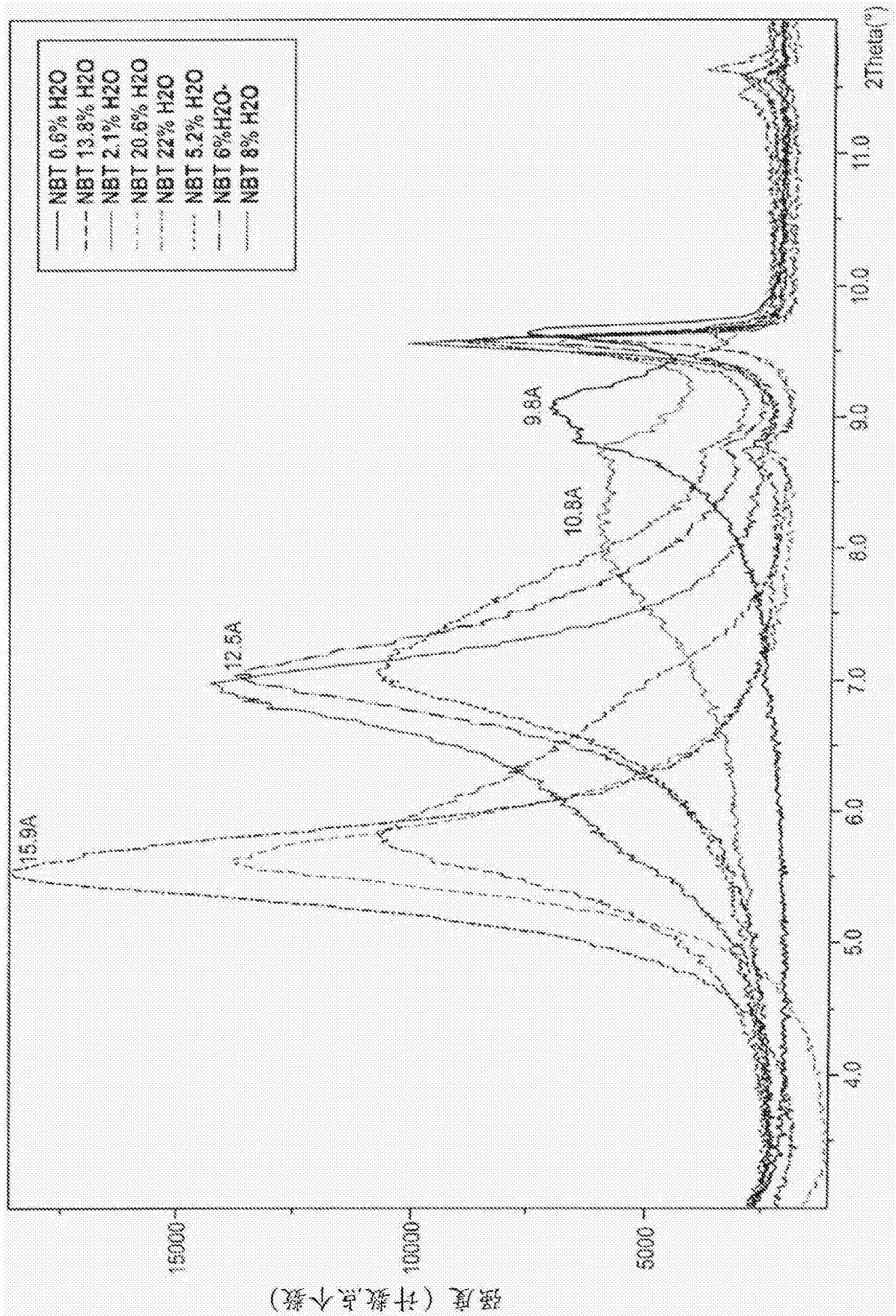


图 4

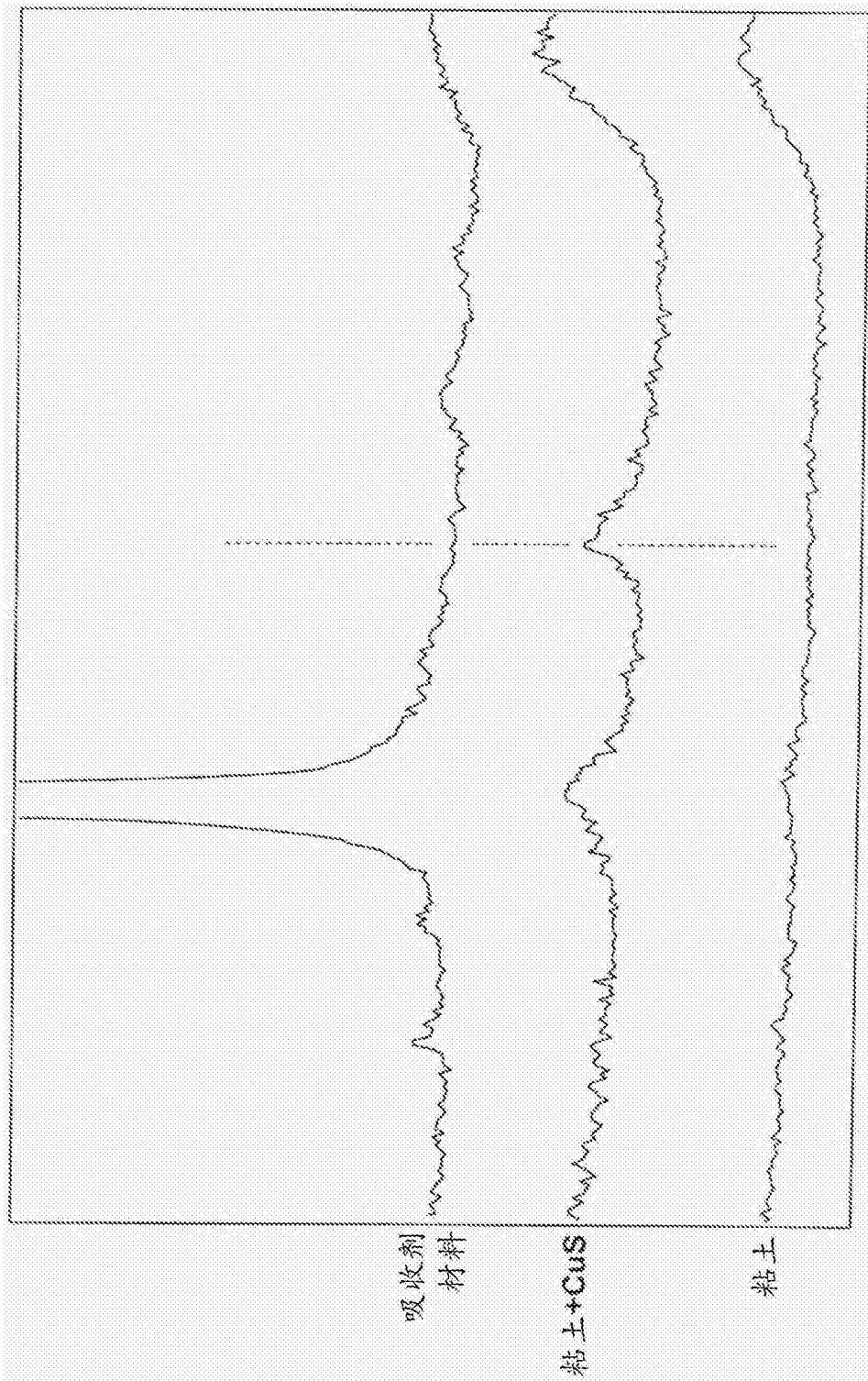


图 5