



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114173905 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 11

(21) 申请号 202080050818.8

(22) 申请日 2020.05.12

(30) 优先权数据

62/846,985 2019.05.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/032454 2020.05.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/231982 EN 2020.11.19

(71) 申请人 W.L. 戈尔及同仁股份有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S·J·哈德维克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 江磊 王颖

(51) Int.Cl.

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/285 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

F23J 15/00 (2006.01)

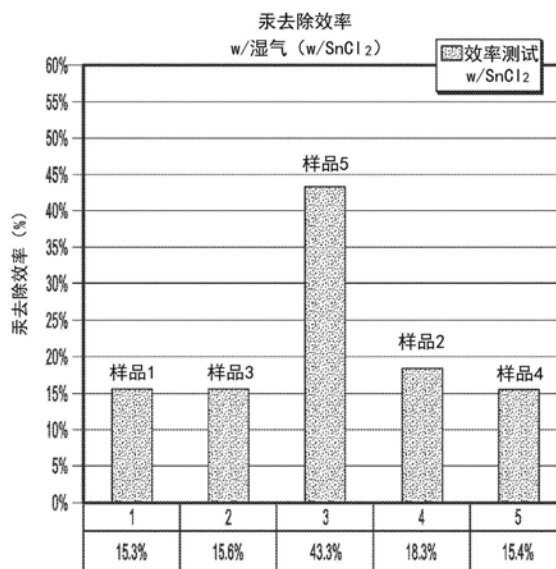
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

减少汞蒸气排放

(57) 摘要

本公开的一些方面涉及一种方法,所述方法包括:获得吸附剂聚合物复合材料,使得所述吸附剂聚合物复合材料与汞蒸气接触以形成经使用的吸附剂聚合物复合材料;其中,所述经使用的吸附剂聚合物复合材料包含氧化的汞,并且经使用的吸附剂聚合物复合材料排放氧化的汞蒸气,并且使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,以获得经处理的吸附剂聚合物复合材料。在一些实施方式中,当在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,与经使用的吸附剂聚合物复合物相比,经处理的吸附剂聚合物复合物排放低于0.01 μg氧化的汞蒸气/分钟/克经处理的吸附剂聚合物复合物。



1. 一种方法,所述方法包括:  
获得吸附剂聚合物复合材料;  
其中,所述吸附剂聚合物复合材料包含:  
吸附剂材料;以及  
聚合物材料;  
使得吸附剂聚合物复合材料与汞蒸气接触以形成经使用的吸附剂聚合物复合材料;  
其中,经使用的吸附剂聚合物复合材料包含氧化的汞;并且  
并且,经使用的吸附剂聚合物复合材料排放氧化的汞蒸气;  
使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,以获得经处理的吸附剂聚合物复合材料;

其中,当在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,与经使用的吸附剂聚合物复合物相比,经处理的吸附剂聚合物复合材料排放少0.01-0.10 $\mu$ g汞蒸气/氧化的汞蒸气/分钟/克经处理的吸附剂聚合物复合物。

2. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括:重复使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触的步骤,直至在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料排放低于0.01 $\mu$ g汞蒸气/分钟/克氧化的汞。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其中,经使用的吸附剂聚合物复合材料具有第一汞去除效率,经处理的吸附剂聚合物复合材料具有第二汞去除效率,并且,第二汞去除效率比第一汞去除效率高10%至100%。

4. 如权利要求3所述的方法,所述方法还包括如下步骤:使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率大于第一汞去除效率的两倍。

5. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,基于经处理的吸附剂聚合物复合材料的重量,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.1重量%至10重量%的卤素源。

6. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括:重复使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,直至基于经处理的吸附剂聚合物复合材料的重量,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含1重量%至5重量%的卤素源。

7. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,聚合物材料是如下中的至少一种:聚四氟乙烯 (PTFE); 聚氟乙烯丙烯 (PFEP); 聚全氟丙烯酸酯 (PPFA); 聚偏二氟乙烯 (PVDF); 四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯三元共聚物 (THV); 聚三氟氯乙烯 (PCFE) 和具有或不具有其它非含氟单体的含有至少一种含氟单体的其他共聚物或三元共聚物。

8. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,吸附剂材料是活性炭。

9. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,卤素源是碱金属卤化物、卤化铵、季铵卤化物或它们的组合。

10. 如权利要求9所述的方法,其中,碱金属卤化物为氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾、碘化钠、碘化钾或它们的组合。

11. 如权利要求9所述的方法,其中,季铵卤化物为四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、四丙基碘化铵、四丁基碘化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵、四丁基氯化铵、氯化铵、溴化铵或它们的任意组

合。

12. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触的步骤包括:在经使用的吸附剂聚合物复合材料上喷洒含有卤素源的溶液。

13. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触的步骤包括:将经使用的吸附剂聚合物复合材料浸泡在含有卤素源的溶液中。

14. 如权利要求12至13中任一项所述的方法,其中,基于吸附剂聚合物复合材料或失效吸附剂聚合物复合材料的重量,溶液含有0.01重量%至10重量%的卤素源。

15. 如权利要求12至14中任一项所述的方法,其中,所述溶液是水性溶液。

16. 如权利要求12至14中任一项所述的方法,其中,所述溶液是非水性溶液。

17. 如权利要求16所述的方法,其中,所述非水性溶液包含醇。

18. 如权利要求17所述的方法,其中,醇包括甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或多种。

19. 如权利要求12至18中任一项所述的方法,其中,所述溶液还包含表面活性剂。

20. 如权利要求19所述的方法,其中,基于溶液的重量,所述溶液包含0.001重量%至0.1重量%的表面活性剂。

21. 如权利要求17至18中任一项所述的方法,其中,所述表面活性剂是非离子型表面活性剂。

22. 如权利要求12至19中任一项所述的方法,其中,所述溶液包含助溶剂。

23. 如权利要求12至20中任一项所述的方法,其中,基于溶液的重量,所述溶液包含10重量%至50重量%的助溶剂。

24. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,氧化的汞包括卤化汞。

25. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含如下物质的络合物:(i)氧化的汞和(ii)卤素源。

26. 经处理的吸附剂聚合物复合材料,其包含:

吸附剂材料;

聚合物材料;和

化学络合物,其包含:

氧化的汞;和

卤素源;

其中,当在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,与经使用的吸附剂聚合物复合物相比,经处理的吸附剂聚合物复合材料排放少0.01-0.10 $\mu$ g汞蒸气/氧化的汞蒸气/分钟/克经处理的吸附剂聚合物复合物;

其中,除了以下不同以外,经使用的吸附剂聚合物复合物与经处理的吸附剂聚合物复合物相同:

经使用的吸附剂聚合物复合物不含卤素源;以及

经使用的吸附剂聚合物复合物的氧化的汞不存在于具有卤素源的络合物中。

27. 如权利要求26所述的经处理的吸附剂聚合物复合材料,其中,化学络合物具有式 $\text{HgX}_4^{2-}$ ,其中,X是氯( $\text{Cl}^-$ )、溴( $\text{Br}^-$ )或碘( $\text{I}^-$ )。

28. 如权利要求26所述的经处理的吸附剂聚合物复合材料,其中,化学络合物具有式

$\text{HgX}_3^-$ , 其中, X 是氯 ( $\text{Cl}^-$ )、溴 ( $\text{Br}^-$ ) 或碘 ( $\text{I}^-$ )。

29. 如权利要求26至28中任一项所述的经处理的吸附剂聚合物复合材料, 其中, 化学络合物集成到经处理的吸附剂聚合物复合材料的基质中。

## 减少汞蒸气排放

### 技术领域

[0001] 本公开涉及吸附剂材料的汞去除效率恢复和汞蒸气排放减少。

### 背景技术

[0002] 燃煤发电厂、城市垃圾焚化炉和炼油厂产生大量的烟气，所述烟气含有许多种类和数量的环境污染物。一种污染物是汞。汞毒性高且对环境是危险。因此，汞的排放受到严格管制。因此，非常需要减少烟气中汞的改进方法。

[0003] 从烟气流中去除汞的一种方法涉及使用包含活性炭的吸附剂材料。粉末活性炭通常在静电除尘器或织物过滤器之前注射入烟气流中。该方法是有用的，但通常需要注入大量碳才能实现低汞水平。粉末碳注射成本高，产生大量含汞废料，并可能会限制飞灰 (fly ash) 在水泥或其他应用中的价值。由于堵塞问题，在这些充满微粒的环境中，比粉末注射更有效地利用碳的固定床工艺难以实施。因此，固定床工艺通常应用于烟气脱硫 (FGD) 单元的下游。离开FGD的冷却烟气被引入吸附剂中，在吸附剂中汞蒸气被吸收，从而被去除。随后，将烟气排放到基本不含汞蒸气的烟囱中。

[0004] 吸附剂聚合物复合物利用含有各种添加剂以增强汞捕获的活性炭填充的PTFE已被证明在固定床汞去除应用中特别有效。

[0005] 长期高汞去除效率的一个缺点是捕获增强添加剂的减少和氧化的汞物质的积累。捕获增强剂减少将导致汞去除效率降低，而氧化的汞物质积累可能导致汞蒸汽排放。氧化的汞物质普遍存在于煤燃烧的烟气中。具体来说，卤化汞 (例如，氯化汞 (II)、溴化汞 (II) 和碘化汞 (II)) 具有显著的蒸气压，并且可以在某些条件下产生蒸气排放。卤化汞可来自煤的燃烧、在煤中使用溴盐，也可作为碘化活性炭与汞反应的副产物产生。在一些情况下，氧化的汞物质积累所产生的蒸气压会产生蒸气排放，降低有效去除效率，并对固定床吸附剂的使用寿命产生实际限制。

[0006] 随时间推移，氧化的汞物质可能积累在吸附剂和吸附剂上。氧化的汞物质的积累可能导致蒸气排放。汞极限通常设定在低于 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的水平。 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的汞大致等于十亿分之一 (ppb)。因此，极少量的氧化的汞能够产生可测量汞水平。去除效率下降和汞蒸气排放可能最终限制汞吸附剂达到合规目标的能力。以此方式，氧化的汞的积累可能限制吸附剂的使用寿命。

[0007] 因此，需要一种减少吸附剂的氧化的汞蒸汽排放的方法。

### 发明内容

[0008] 本发明的一个方面涉及一种方法，所述方法包括：

[0009] 获得吸附剂聚合物复合材料；

[0010] 其中，吸附剂聚合物复合材料包含：

[0011] 吸附剂材料；以及

[0012] 聚合物材料；

[0013] 使得吸附剂聚合物复合材料与汞蒸气接触以形成经使用的吸附剂聚合物复合材料;

[0014] 其中,经使用的吸附剂聚合物复合材料包含氧化的汞;并且

[0015] 并且,经使用的吸附剂聚合物复合材料排放氧化的汞蒸气;

[0016] 使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,以获得经处理的吸附剂聚合物复合材料;

[0017] 其中,当在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,与经使用的吸附剂聚合物复合材料相比,经处理的吸附剂聚合物复合材料排放少0.01-0.10 $\mu$ g汞蒸气/氧化的汞蒸气/分钟/克经处理的吸附剂聚合物复合物。

[0018] 在其它方面中,所述方法还包括:重复使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触的步骤,直至在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料排放低于0.01 $\mu$ g汞蒸气/分钟/克氧化的汞。

[0019] 在其它方面中,经使用的吸附剂聚合物复合材料具有第一汞去除效率,经处理的吸附剂聚合物复合材料具有第二汞去除效率,并且,第二汞去除效率比第一汞去除效率高10%至100%。

[0020] 在其它方面中,具有步骤:使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触、直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率大于第一汞去除效率的两倍。

[0021] 在其它方面中,基于经处理的吸附剂聚合物复合材料的重量,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.1重量%至10重量%的卤素源。

[0022] 在其它方面中,所述方法包括:使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,直至基于经处理的吸附剂聚合物复合材料的重量,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含1重量%至5重量%的卤素源。

[0023] 在其它方面中,聚合物材料是如下中的至少一种:聚四氟乙烯(PTFE);聚氟乙烯丙烯(PFEP);聚全氟丙烯酸酯(PPFA);聚偏二氟乙烯(PVDF);四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯三元共聚物(THV);聚三氟氯乙烯(PCFE)和具有或不具有其它非含氟单体的含有至少一种含氟单体的其他共聚物或三元共聚物。

[0024] 在另一个方面中,吸附剂材料是活性炭。

[0025] 在另一方面中,卤素源是碱金属卤化物、卤化铵、季铵卤化物或它们的组合。

[0026] 在另一方面中,碱金属卤化物为氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾、碘化钠、碘化钾或它们的组合。

[0027] 在另一方面中,季铵卤化物为四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、四丙基碘化铵、四丁基碘化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵、四丁基氯化铵、氯化铵、溴化铵或它们的任何组合。

[0028] 在另一方面中,使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触的步骤包括:在经使用的吸附剂聚合物复合材料上喷洒含有卤素源的溶液。

[0029] 在另一方面中,使得经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触的步骤包括:将经使用的吸附剂聚合物复合材料浸泡在含有卤素源的溶液中。

[0030] 在另一方面中,基于吸附剂聚合物复合材料或失效(spent)吸附剂聚合物复合材料的重量,溶液含有0.01重量%至10重量%的卤素源。

- [0031] 在其他方面中,所述溶液是水性溶液。
- [0032] 在其他方面中,所述溶液是非水性溶液。
- [0033] 在其他方面中,非水性溶液包含醇。
- [0034] 在其它方面中,醇包括甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或多种。
- [0035] 在其他方面中,溶液还包含表面活性剂。
- [0036] 在其他方面中,基于溶液的重量,所述溶液包含0.001重量%至0.1重量%的表面活性剂。
- [0037] 在其他方面中,所述表面活性剂是非离子型表面活性剂。
- [0038] 在其他方面中,其中,溶液还包含助溶剂(co-solvent)。
- [0039] 在其他方面中,基于溶液的重量,所述溶液包含10重量%至50重量%的助溶剂。
- [0040] 在其他方面中,氧化的汞包括卤化汞。
- [0041] 在其它方面中,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含如下物质的络合物:(i)氧化的汞和(ii)卤素源。
- [0042] 本公开的另一方面涉及经处理的吸附剂聚合物复合材料,其包含:
- [0043] 吸附剂材料;
- [0044] 聚合物材料;和
- [0045] 化学络合物,其包含:
- [0046] 氧化的汞;和
- [0047] 卤素源;
- [0048] 其中,当在相对湿度95%的空气中于65°C下测量时,与经使用的吸附剂聚合物复合物相比,经处理的吸附剂聚合物复合材料排放少0.01-0.10 $\mu$ g汞蒸气/氧化的汞蒸气/分钟/克经处理的吸附剂聚合物复合物;
- [0049] 其中,除了以下不同之处以外,经使用的吸附剂聚合物复合物与经处理的吸附剂聚合物复合物相同:
- [0050] 经使用的吸附剂聚合物复合物不含卤素源;以及经使用的吸附剂聚合物复合物的氧化的汞不存在于具有卤素源的络合物中。
- [0051] 在其它方面中,化学络合物具有式 $\text{HgX}_4^{2-}$ ,其中,X是氯( $\text{Cl}^-$ )、溴( $\text{Br}^-$ )或碘( $\text{I}^-$ )。
- [0052] 在其它方面中,化学络合物具有式 $\text{HgX}_3^-$ ,其中,X是氯( $\text{Cl}^-$ )、溴( $\text{Br}^-$ )或碘( $\text{I}^-$ )。
- [0053] 在其它方面中,化学络合物集成到经处理的吸附剂聚合物复合物的基质中。
- [0054] 附图
- [0055] 此处通过示例方式对本发明的一些实施方式进行描述,附图中:现在详细参考附图,要强调的是,所示实施方式是示例性的,并且用于对本公开实施方式进行说明性论述的目的。就此而言,结合附图的描述,如何实施本公开的实施方式对于本领域技术人员而言是显而易见的。
- [0056] 图1描述了本公开的卤素源对吸附剂聚合物复合物的氧化的汞去除效率的影响。
- [0057] 图2描述了在使用示例性卤素源进行处理之前和之后的吸附剂聚合物复合物的汞排放。
- [0058] 图3描述了在使用另一示例性卤素源进行处理之前和之后的吸附剂聚合物复合物的汞排放。

[0059] 图4显示了 $\text{HgI}_2$ 、 $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ 和现场暴露的吸附剂聚合物复合样品的 $\text{Hg L}_{111}$  XANES 光谱导数。

### 具体实施方式

[0060] 在已经公开的那些益处和改进中,根据结合附图进行的以下描述,本公开的其他目的和优点将变得显而易见。本文公开了本公开的具体实施方式;但是,应当理解,所公开的实施方式仅是可以以各种形式体现的本公开的示例。另外,关于本公开的各种实施方式给出的各实施例旨在是说明性的而非限制性的。

[0061] 在整个说明书和权利要求书中,除非上下文另外明确指出,否则以下术语具有本文明确关联的含义。尽管这里使用的短语“在一个实施方式中”、“在一种实施方式中”和“在一些实施方式中”可以指相同的实施方式,但不一定是指相同的实施方式。此外,本文使用的短语“在另一个/种实施方式中”和“在一些其他实施方式中”虽然可以指不同的实施方式,但是不一定是指代不同的实施方式。因此,如下文所述,本公开的各种实施方式可以容易地进行组合,而不背离本公开的范围或精神。

[0062] 如本文所使用的,术语“基于”不是排他的,并且允许基于未描述的其他因素,除非上下文另外明确指出。另外,在整个说明书中,“一个”、“一种”和“该”的含义包括复数指代。“在……中”的含义包括“在……中”和“在……上”。

[0063] 在一些实施方式中,获得了吸附剂聚合物复合材料。如本文所用,“吸附剂聚合物复合材料”定义为嵌入聚合物材料基质中的吸附剂材料。

[0064] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与汞蒸气接触,由此产生经使用的吸附剂聚合物复合材料。如本文所用,“经使用的吸附剂聚合物复合物/材料”是满足以下特点的吸附剂聚合物复合物/材料:其已与汞蒸气接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,吸附剂聚合物复合物以至少0.01 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。在一些实施方式中,“经使用的吸附剂聚合物复合物/材料”是满足以下特点的吸附剂聚合物复合物/材料:其已与包含汞蒸气的烟气流接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,吸附剂聚合物复合物/材料以至少0.01 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。在一些实施方式中,烟气流可包含其它组分,例如但不限于 $\text{SO}_x$ 和 $\text{NO}_x$ 化合物。在一些实施方式中,烟气流中的汞蒸气包含氧化的汞、元素汞、或其任意组合。在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合物可以商业规模的工艺形成。在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合物可以在实验室条件下产生。

[0065] 在一些实施方式中,排放速率可以转化为排放浓度,如下文所述。在一些实施方式中,在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经使用的吸附剂聚合物复合物的排放速率对应于排放浓度为至少1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在一些实施方式中,在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经使用的吸附剂聚合物复合物的排放速率对应于排放浓度为至少5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在一些实施方式中,在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经使用的吸附剂聚合物复合物的排放速率对应于排放浓度为至少10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在一些实施方式中,在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经使用的吸附剂聚合物复合物的排放速率对应于排放浓度为1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 至10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在一些实施方式中,在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经使用的吸附剂聚合物复合物的排放速率对应于排放浓度为5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 至10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。



[0066] 在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料包含氧化的汞,并且排放氧化的汞蒸气,其可以包含至少一种卤化汞,例如但不限于 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgBr}_2$ 、 $\text{HgI}_2$ 或它们的任意组合。经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触,以形成经处理的吸附剂聚合物复合材料。

[0067] 如本文所用,“经处理的附剂聚合物复合物”限定为吸附剂聚合物复合材料,在某一点上,其是如本文定义的“经使用的吸附剂聚合物材料”,然后与卤素源接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,吸附剂聚合物材料以低于0.01 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。

[0068] 在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料以低于0.01 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料以低于0.005 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料以低于0.001 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。

[0069] 在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料以0.001 $\mu\text{g}$ 至0.01 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料以0.001 $\mu\text{g}$ 至0.005 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至在相对湿度95%的空气中于65℃下测量时,经处理的吸附剂聚合物复合材料以0.005 $\mu\text{g}$ 至0.01 $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克吸附剂聚合物复合物的排放速率排放汞蒸气。

[0070] 在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料具有第一汞去除效率,并且经处理的吸附剂聚合物复合材料具有第二汞蒸气去除效率。在一些实施方式中,第二汞去除效率大于第一汞去除效率。

[0071] 在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大10%至50%。在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大20%至40%。在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大25%至35%。

[0072] 在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大50%至100%。在一些实施方式中,重复进行与卤素源的接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大60%至90%。在一些实施方式中,发生重复进行与卤素源的接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大70%至80%。

[0073] 在一些实施方式中,重复地进行接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第

二汞去除效率比第一汞去除效率大100%。在一些实施方式中,重复地进行接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大200%至500%。在一些实施方式中,重复地进行接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料的第二汞去除效率比第一汞去除效率大500%。

[0074] 在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触以形成经处理的吸附剂聚合物复合材料,并且经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.1%至10%的卤素源。在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触以形成经处理的吸附剂聚合物复合材料,并且经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.5%至5%的卤素源。在一些实施方式中,经使用的吸附剂聚合物复合材料与卤素源接触以形成经处理的吸附剂聚合物复合材料,并且经处理的吸附剂聚合物复合材料包含1%至2%的卤素源。

[0075] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.1%至1.0%的卤素源。在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.2%至0.8%的卤素源。在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料包含0.4%至0.5%的卤素源。

[0076] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料包含1%至10%的卤素源。在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料包含2%至8%的卤素源。在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料与卤素源重复接触,直至经处理的吸附剂聚合物复合材料包含4%至5%的卤素源。

[0077] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料的聚合物材料可以包括一种或多种均聚物、具有或不具有其它非氟化单体的含有至少一种含氟单体的共聚物或三元聚合物。

[0078] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料的聚合物材料可以包括如下物质中的至少一种:聚氟乙烯丙烯(PFEP);聚全氟丙烯酸酯(PPFA);聚偏二氟乙烯(PVDF);四氟乙烯、六氟丙烯或偏氟乙烯的三元共聚物(THV);聚三氟氯乙烯(PCFE)。

[0079] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料的聚合物材料可以包括聚四氟乙烯(PTFE)。在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料的聚合物材料可以包括膨胀型聚四氟乙烯(ePTFE)。

[0080] 在一些实施方式中,吸附剂聚合物复合材料的聚合物材料包含活性炭。在一些实施方式中,活性炭材料可以源自以下材料中的一种或多种:煤、褐煤、木材、椰子壳或其他碳质材料。在一些实施方式中,吸附剂材料可以包括二氧化硅凝胶(硅胶)或沸石。

[0081] 在一些实施方式中,用于对经使用的吸附剂聚合物复合材料进行处理的卤素源包括碱金属卤化物、卤化铵、季铵卤化物中的一种或多种。碱金属卤化物可以包括氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾、碘化钠、碘化钾中的一种或多种。季铵卤化物可以包括如下物质中的一种或多种:四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、四丙基碘化铵、四丁基碘化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、或四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵、四丁基氯化铵、氯化铵、溴化铵或它们的任何组合。在一些实施方式中,卤化物包含碘。

[0082] 在一些实施方式中,卤素源(例如与氧化的汞复合的卤素盐)的添加可以通过降低氧化的汞的蒸气压来减少经使用的吸附剂材料的蒸气排放。

[0083] 在一些实施方式中,氧化的汞(oxidized mercury)包含一种或多种卤化汞。在一些实施方式中,卤化汞(mercury halide)是二价汞卤化物(mercuric halide)。在一些实施方式中,汞的卤化物包括以下的一种或多种:氯化汞(II)、溴化汞(II)、或碘化汞(II)。在一些实施方式中,卤化汞是卤化亚汞(mercurous halide)。在一些实施方式中,卤化亚汞包括氯化亚汞(I)、溴化亚汞(I)、或碘化亚汞(I)。

[0084] 在一些实施方式中,经处理的吸附剂聚合物复合材料包含氧化的汞和卤素源的络合物。

[0085] 在一些实施方式中,氧化的汞的络合可以通过以下反应中的一个或两个进行:(1)  $AX+HgX_2 \rightarrow AHgX_3$ 和(2)  $AX+AHgX_3 \rightarrow A_2HgX_4$ ,其中,A是碱金属、铵离子或季铵离子中的一种或两种,并且X卤离子。

[0086] 在一些实施方式中,经处理的吸附剂聚合物复合材料可以通过将含有卤素源的溶液喷洒到吸附剂聚合物复合材料或经使用的吸附剂聚合物复合材料上来形成。在一些实施方式中,经处理的吸附剂聚合物复合材料可以通过将吸附剂聚合物复合材料或经使用的吸附剂聚合物复合材料浸泡在含有卤素源的溶液中来形成。在一些实施方式中,溶液可以包含0.01重量%至0.1重量%的卤素源、0.1重量%至1重量%的卤素源、或1重量%至10重量%的卤素源。在一些实施方式中,溶液可以包含0.03重量%至0.06重量%的卤素源、0.3重量%至0.6重量%的卤素源、或3重量%至6重量%的卤素源。在一些实施方式中,溶液可以包含0.04重量%至0.05重量%的卤素源、0.4重量%至0.5重量%的卤素源、或4重量%至5重量%的卤素源。

[0087] 在一些实施方式中,溶液可以是水性或非水性的。在一些实施方式中,所述溶液可以包含一种或多种助溶剂。在一些实施方式中,溶液可以包含0.01重量%至1重量%的一种或多种助溶剂、1重量%至10重量%的一种或多种助溶剂、10重量%至50重量%的一种或多种助溶剂。在一些实施方式中,溶液可以包含0.05重量%至0.5重量%的一种或多种助溶剂、2重量%至5重量%的一种或多种助溶剂、20重量%至50重量%的一种或多种助溶剂。在一些实施方式中,溶液可以包含0.03重量%至0.25重量%的一种或多种助溶剂、3重量%至4重量%的一种或多种助溶剂、或者30重量%至40重量%的一种或多种助溶剂。在一些实施方式中,溶剂或助溶剂包括一种或多种醇,例如,甲醇、乙醇或异丙醇。在一些实施方式中,不存在助溶剂。

[0088] 在一些实施方式中,用于形成经处理的吸附剂聚合物复合材料的溶液可以包含一种或多种表面活性剂。在存在一种或多种表面活性剂的实施方式中,溶液可以包含足够量的表面活性剂以确保达到临界胶束浓度。临界胶束浓度是进一步添加表面活性剂会而不会导致溶液表面张力进一步下降的浓度。在一些实施方式中,溶液可以包含0.001重量%至0.01重量%的一种或多种表面活性剂、或0.01重量%至0.1重量%的表面活性剂。在一些实施方式中,溶液可以包含0.005重量%至0.05重量%的一种或多种表面活性剂、或0.05重量%至0.5重量%的一种或多种表面活性剂。在一些实施方式中,溶液可以包含0.0075重量%至0.075重量%的一种或多种表面活性剂、或0.075重量%至0.75重量%的表面活性剂。在一些实施方式中,一种或多种表面活性剂是以下的一种或多种:阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。在一些实施方式中,一种或多种表面活性剂是非离子型表面活性剂。

[0089] 在一些实施方式中,一种或多种表面活性剂可以提供1至30达因/厘米的表面张力。在一些实施方式中,一种或多种表面活性剂可以提供5至20达因/厘米的表面张力。在一些实施方式中,一种或多种表面活性剂可以提供10至15达因/厘米的表面张力。

[0090] 在一些实施方式中,一种或多种非离子型表面活性剂包括如下物质中的至少一种:仲醇乙氧基化物(例如,DOW TERGITOL™ 15-S表面活性剂)、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物(例如,DOW TERGITOL™ L表面活性剂)、辛基酚乙氧基化物(如,DOW TRITON X系列表面活性剂)、单月桂酸山梨糖醇酯(如CRODA SPAN™ 20)或月桂胺氧化物(例如,STEPAN AMONYX®L0)。

[0091] 在一些实施方式中,一种或多种阳离子型表面活性剂可包括一种或多种长链季胺(例如,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB))。

[0092] 在一些实施方式中,一种或多种阴离子型表面活性剂可以包括一种或多种全氟烷基磺酸盐/酯(例如,全氟辛基磺酸盐/酯,PFOS)。

[0093] 测试方法

[0094] 用于汞蒸气去除的示例性测试使用一种设备进行,所述设备包括:(1)通过质量流量控制器调节的空气供应;(2)通过DYNACALIBRATOR校准气体发生器(美国华盛顿州波尔斯的维奇度量公司(VICI Metronics, Inc., Poulsbo, WA, USA))的小氮气吹扫产生的汞源,其包括汞渗透管;(3)安装有旁路且位于温度保持在65℃的烘箱中的样品池;和(4)氯化亚锡/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>起泡器,以将任何氧化的汞转化为单质汞;以及(5)通过装备有短光程气体池的RA915+汞分析仪(美国俄亥俄州OHIO LUMEX公司(OHIO LUMEX Co., Inc., OH, USA))进行汞检测。

[0095] 汞修复效率( $\eta$ )记录为入口汞水平(绕过样品)和出口汞水平(通过样品)之间的差值除以入口浓度。

[0096]  $\eta = (\text{入口浓度} - \text{出口浓度}) / (\text{入口浓度})$

[0097] 汞排放测试过程

[0098] 在纳入温度保持在65℃的烘箱中的1cm x 1cm方形玻璃中,对经称重样品(通常为10mm x 150mm)进行氧化的汞排放测试。样品暴露于由质量流量控制器控制的流动的无汞空气中。通过位于样品上游的膜基渗透装置(Permapure),空气流几乎由湿气饱和。根据所需的灵敏度,采用1-10slpm(标准升/分钟)的总流速。使离开样品的空气通过氯化锡(II)/硫酸捕集器,将氧化的汞转化为单质汞。在烘箱和氯化锡(II)/硫酸捕集器之间使用加热的PFA采样管线,以防止卤化汞冷凝。出口汞浓度由RA915+汞分析仪(OHIO LUMEX)使用短路径流动池测量。排放速率基于下式进行计算。

[0099] 排放速率( $\mu\text{g}$ 汞/分钟/克) = (流速(升/分钟) \* (1米<sup>3</sup>/1000升) \* (汞浓度 \* ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) \* (1/样品重量(克)))

[0100] 实施例1

[0101] 四个样品(“样品1-4”)各自最初包含吸附剂聚合物复合物(“SPC”),所述吸附剂聚合物复合物使用美国专利号7791861中所述的一般干混合方法制备,以形成复合样品,然后该复合样品根据授予戈尔公司(Gore)的美国专利号3953566的教导单轴膨胀,其含有氧化的汞,在燃煤发电厂的烟气中现场暴露数年后回收。经使用的SPC的四个样品均为10x150mm块形式的,并且各自称重约为1克。

[0102] 样品1-4包含50份活性炭、39份PTFE和6份TBAI形式的卤素源,用含有75g/L氯化钾的水性溶液处理。通过对样品1和2地每一侧进行喷洒,浸入样品3两次,以及浸泡样品4三十分钟来施加氯化钾。处理后,样品1至4变为经处理的SPC材料。

[0103] 样品5和6为10x150mm的与样品1至4所述的相同的经使用的SPC材料(各为约1克),由样品1-4所述的相同现场暴露的吸附剂聚合物复合材料获得。经使用的SPC材料含有氧化的汞,在未使用氯化钾溶液进行任意处理的情况下进行测试。其仅通过浸泡在去离子水中30分钟来进行处理。

[0104] 施加至各样品的处理的概述表如下所示:

样品编号	处理
1	氯化钾 (喷洒)
2	氯化钾 (喷洒)
3	氯化钾 (浸入两次)
4	氯化钾 (浸泡 30 分钟)
5(比较例)	去离子水 (浸泡 30 分钟)
6(比较例)	去离子水 (浸泡 30 分钟)

[0106] 将样品置于10mm x 10mm的方形玻璃室内,置于65℃的烘箱中。样品用空气以约10标准升/分钟的速率吹扫。使用RA915+汞分析仪 (Ohio Lumex) 测量样品的氧化的汞蒸气排放水平。为了将氧化的汞转化为元素形式以通过汞分析仪进行检测,使空气在进入汞分析仪之前通过SnCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>起泡器。释放速率通过下式计算:

[0107] 释放速率(μg汞/分钟/克) = (流速(升/分钟) \* (1米<sup>3</sup>/1000升) \* (汞浓度

[0108] \* (μg/Nm<sup>3</sup>) \* (1/样品重量(克))

[0109] 结果如下表所示:

样品编号	经使用的 SPC 的氧化的汞蒸气初始浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	经处理的 SPC 的氧化的汞蒸气最终浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	处理前的释放速率 (μg 汞蒸气/分钟/克 SPC)	处理后的释放速率 (μg 汞蒸气/分钟/克 SPC)
1-4 (氯化钾)	≈ 2-3	<1	0.02-0.03	<0.01
样品 5-6(去离子水, 比较例)	≈ 2-3	1.8-2	0.02-0.03	0.018-0.02

[0111] 如其所示,在用卤素源处理之前,所有样品呈现出超过0.01μg汞蒸气/分钟/克SPC的排放量。

[0112] 然而,在用卤素源(氯化钾溶液)处理后,样品1-4排放小于0.01μg汞蒸气/分钟/克。

[0113] 然而,样品5和6未经氯化钾溶液处理,而是浸泡在去离子水中,排放浓度为1.8至2.0μg排放的氧化的汞蒸气/立方米样品,平均减排量约为0.5μg/立方米。样品5和6的对应排放速率为0.018-0.020。

[0114] 总之,实施例1说明用卤素源(例如,氯化钾溶液形式的碱金属卤化物盐)处理含有氧化的汞的经使用的吸附剂聚合物复合物明显优于使用去离子水处理相同的吸附剂聚合物复合物。

[0115] 实施例2

[0116] 本实施例描述了来自实施例1的两个样品(即,样品1和2)的汞去除效率测试。

[0117] 来自实施例1的样品1用空气以约10标准升/分钟的速率吹扫。测试温度为65°C。为了测量样品1的去除效率,使用加热的渗透装置(维奇度量公司)引入汞蒸气。含有空气的汞蒸气加湿至接近饱和。

[0118] 使用装备有短光程光学单元(optical cell)的RA915+汞蒸气分析仪(Ohio Lumex)来测试汞去除效率。

[0119] 使用10%硫酸中的10%氯化锡(II)溶液来处理样品1的空气流出物,确保通过分析仪检测氧化的汞。

[0120] 测试样品1的汞去除效率。

[0121] 随后在样品1各侧上喷洒去离子水,并重新测试汞去除效率。

[0122] 随后在样品1各侧上用5.5ml的1摩尔氯化钾溶液进行处理,并重新测试汞去除效率。

[0123] 来自实施例1的样品2各侧上用5.5ml的75g/L水性氯化钾溶液进行处理,并使用上述相同步骤测试效率。

[0124] 施加至各样品的处理的概述表如下所示:

样品编号	处理
1(比较例)	无
1(比较例)	去离子水
1	氯化钾
2	氯化钾

[0126] 效率测量结果如下表所示:

样品编号	汞去除效率
1(未处理, 比较例)	15.1%
1(去离子水, 比较例)	17.0%
1(氯化钾)	21.0%
2(氯化钾)	23.0%

[0128] 如其所示,未处理的样品1呈现出15.1%的第一汞去除效率。当用去离子水进行处理时,样品1呈现出17.0%的汞去除效率。不同的是,当用氯化钾进行处理时,样品1呈现出21.0%的第二汞去除效率。因此,第二汞去除效率比第一汞去除效率高约45%。

[0129] 类似地,获取自与样品1相同材料的第二样品(样品2)在用氯化钾处理后呈现出23.0%的汞去除效率。

[0130] 总之,实施例2说明,经使用的含有氧化的汞的暴露的吸附剂聚合物复合物可用氯化钾溶液(碱金属卤化物盐)的卤素源进行处理,以获得明显高于未经处理的吸附剂聚合物复合物的汞去除效率(第一汞去除效率)的汞去除效率(第二汞去除效率),也明显高于用去离子水处理的吸附剂聚合物复合物的去除效率。

[0131] 实施例3

[0132] 从吸附剂聚合物复合物("SPC")切下五个样品,所述吸附剂聚合物复合物使用美

国专利号7791861中教导的一般干混合方法制备,以形成复合样品,然后该复合样品根据授予戈尔公司(Gore)的美国专利号3953566的教导单轴膨胀,并且在燃煤发电厂的烟气中现场暴露数年后回收,其含有来自工艺的氧化的汞。样品1-5均为10x150mm的经使用SPC材料块形式的,各自重量为约1克。

[0133] 样品1-5包含50份活性炭、39份PTFE和6份TBAI形式的卤素源,用空气以约10标准升/分钟的速率进行吹扫。测试温度为65°C。汞蒸气通过加热的渗透装置(维奇度量公司)引入。含有空气的汞蒸气加湿至接近饱和。

[0134] 使用装备有短光程光学单元(optical cell)的RA915+汞蒸气分析仪(Ohio Lumex)来测试汞去除效率。

[0135] 使用10%硫酸中的10%氯化锡(II)溶液来处理样品的空气流出物,确保通过分析仪检测氧化的汞。

[0136] 在未处理的情况下,对其中两个样品(样品1-2)的汞去除效率进行测试。

[0137] 将其中两个样品(样品3-4)浸泡在含有10ppm NALCO®生产的NALSPERSE 73551表面活性剂的水性溶液中,并测试汞去除效率。

[0138] 其中一个样品(样品5)用10ppm的相同表面活性剂进行处理。然而,对于样品5,将来自西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)的0.05g四丁基碘化铵(TBAI)作为卤素源添加到表面活性剂溶液中。也对样品5的汞去除效率进行测试。

[0139] 施加至各样品的处理的概述表如下所示:

样品编号	处理
1(比较例)	无
2(比较例)	无
3(比较例)	表面活性剂
4(比较例)	表面活性剂
5	表面活性剂 +TBAI

[0141] 所测试样品的去除效率显示于图1和下表中:

样品编号	汞去除效率
1(未处理, 比较例)	15.3%
2(未处理, 比较例)	18.3%
3(仅表面活性剂, 比较例)	15.6%
4(仅表面活性剂, 比较例)	15.4%
5(表面活性剂 +TBAI)	43.3%

[0143] 如上表和图1所示,用表面活性剂水性溶液和TBAI形式的卤素源处理经使用的吸附剂聚合物复合物提供了比以下两者高近三倍的汞去除效率:(i)未处理的吸附剂聚合物复合物和(ii)用水性表面活性剂(但不含卤素源)处理的吸附剂聚合物复合物。

[0144] 实施例4

[0145] 以相同方式制备样品1-5,重复实施例3中概述的步骤。然而,不是测量汞去除效率,而是测量卤素源对汞蒸气排放的影响。排放速率通过简单比较测试开始时的初始汞蒸气浓度减去测试30分钟后的汞蒸气浓度来估算。

[0146] 测试持续期间样品1-5的汞蒸气排放速率如下表所示。

样品编号	初始汞蒸气浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最终汞蒸气浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	汞蒸气浓度的变化( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	排放速率( $\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克 SPC)
1(未处理, 比较例)	$\approx 43$	$\approx 48$	$\approx +5$	0.05
2(未处理, 比较例)	$\approx 42$	$\approx 47$	$\approx +5$	0.05
3(仅表面活性剂, 比较例)	$\approx 45$	$\approx 50$	$\approx +5$	0.05
4(仅表面活性剂, 比较例)	$\approx 47$	$\approx 50$	$\approx +3$	0.03
5(表面活性剂+TBAI)	$\approx 40$	$\approx 32$	$\approx -8$	未检测到

[0148] 如上表所示,在试验过程中,未经处理的样品1-2呈现出约 $0.05\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克SPC的汞排放量。这表明,在测试期间,吸附剂聚合物复合物被氧化的汞污染,限制了可实现的效率。

[0149] 类似的,在试验过程中,仅用表面活性剂溶液(且不含卤素源)处理的样品3-4呈现出约 $0.03$ - $0.05\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克释放速率。这还表明,对于样品3-4,在测试期间,吸附剂聚合物复合物被氧化的汞污染,限制了可实现的效率。

[0150] 与此形成鲜明对比的是,用卤素源(例如TBAI)和表面活性剂处理的样品5在30分钟测试过程中显示出汞效率提高。这表明,对于样品5,在测试期间,吸附剂聚合物复合物在防止汞蒸气随时间推移而排放方面变得更加有效,并且在性能上不受偶然氧化的汞(adventitious oxidized mercury)排放的限制。

[0151] 实施例5

[0152] 含有氧化的汞的经使用的吸附剂聚合物复合物的制备

[0153] 经使用的吸附剂聚合物复合物在实验室条件下产生,包含80份活性炭和20份PTFE(“吸附剂聚合物复合物”),并使用美国专利号7791861中教导的一般干混合方法制备,以形成复合样品,然后所述复合样品根据授予戈尔公司的美国专利号3953566的教导进行单轴膨胀。 $5.5$ 克该样品用含有 $0.1$ 克 $\text{HgI}_2$ (西格玛奥德里奇公司)(“氧化的汞”)的 $50$ 克甲醇(西格玛奥德里奇公司)溶液处理过夜。对样品进行空气干燥。部分经处理的样品通过X射线荧光(“XRF”)进行分析,并且显示含有约1重量%的汞。

[0154] 实施例6

[0155] 来自实施例5的 $\text{HgI}_2$ 处理的样品上切下 $10\text{mm} \times 150\text{mm}$ 的条带( $0.79\text{g}$ )。将样品置于温度为 $60^\circ\text{C}$ 的 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 方形样品架中。通过使每分钟1标准升的空气(加湿至 $>80\%$ )绕过样品,建立稳定的基线。流出物通过冷却至 $0^\circ\text{C}$ 的 $\text{SnCl}_2$ /硫酸捕集器,然后进入汞分析仪(Ohio Lumex)。然后将潮湿空气引导通过样品中。此时,观察到非常大的汞排放量(约 $25000\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),如图2所示。当再次绕过样品时,汞水平最终恢复至基线。该大汞排放量是由于样品上方碘化汞的蒸气压。

[0156] 将样品从架中取出,并在2重量%KI的甲醇溶液的卤素源中浸泡15分钟。然后样品



进行空气干燥,并放回样品架。当空气转移通过样品时,未检测到汞排放。这表明用碘化钾处理有效减少了任意汞蒸气排放量。测试后,通过X射线荧光再次测试样品的 $\text{HgI}_2$ 含量(并且发现含有约1重量%的Hg),显示出样品中没有因浸泡而发生大量 $\text{HgI}_2$ 损失。以1slpm下运行的该测试的灵敏度小于 $0.0013\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克样品。

#### [0157] 实施例7

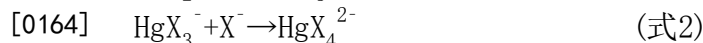
[0158] 将实施例5的10mm x 150mm的 $\text{HgI}_2$ 处理的样品条带(0.79g)置于 $60^\circ\text{C}$ 的1cm x 1cm方形样品架中。通过使1slpm空气(加湿至 $>80\%$ )绕过样品,建立稳定的基线。流出物通过冷却至 $0^\circ\text{C}$ 的 $\text{SnCl}_2$ /硫酸捕集器,然后进入汞分析仪(Ohio Lumex)。然后将潮湿空气引导通过样品中。此时,观察到非常大的汞排放量(约 $16,000\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),如图3所示。当再次绕过样品时,汞水平最终恢复至基线。该大汞排放量是由于样品上方碘化汞的蒸气压。

[0159] 将样品从架中取出,并在0.74重量%TBAI的甲醇溶液中浸泡15分钟,然后进行空气干燥,并放回样品架。当空气转移通过样品时,未检测到汞排放。这表明用TBAI处理有效减少了任意汞蒸气排放量。测试后,通过X射线荧光再次测试样品的 $\text{HgI}_2$ 含量(并且发现含有约1重量%的Hg),显示出样品中没有因浸泡而发生大量 $\text{HgI}_2$ 损失。以1slpm下运行的该测试的灵敏度 $<0.0013\mu\text{g}$ 汞蒸气/分钟/克样品。

#### [0160] 实施例8

[0161] 经处理的吸附剂聚合物复合材料(SPC)中卤化汞络合物的检测

[0162] 通过以下式1和2与卤化汞形成络合物。



[0165] 其中,X是氯( $\text{Cl}^-$ )、溴( $\text{Br}^-$ )和碘( $\text{I}^-$ )。

[0166] 形成络合物的倾向性按 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 的顺序增加。

[0167] 这些反应通常与阳离子无关,阳离子平衡了络合物阴离子的电荷,但阳离子会影响络合物的溶解度。例如,络合的钾阳离子化合物(例如 $\text{K}_2\text{HgI}_4$ )可溶于水,而络合的四丁基铵( $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ )阳离子化合物(如 $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{HgI}_4$ )可能不溶于水。在本文和下文中,“Bu”是指丁基基团。

#### [0168] XANES概述

[0169] XANES分析是x射线吸收近边光谱的缩写。样品经受高能X射线(通常来自同步加速器(Synchrotron))。X射线吸收率作为X射线能量的函数进行测量。近边吸收的位置和形状提供了关于元素氧化状态的信息。如果提供合适的标准,位置和形状也可以用作指纹来识别未知因素。

#### [0170] $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ (1:1络合物)的合成

[0171] 合成 $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ ,为XANES工作提供了标准物。

[0172] 0.3716g (1mmol)的TBAI溶解于75mL甲醇中。添加0.4522g (1mmol) $\text{HgI}_2$ 。 $\text{HgI}_2$ 在几分钟内溶解,产生淡黄色溶液。溶液搅拌30分钟。允许溶液在结晶皿中蒸发至干。获得0.69克荧光黄(neon yellow)的针状晶体(样品1)。

[0173] 使用0.3686克TBAI和0.454克 $\text{HgI}_2$ 在75毫升甲醇中重复合成。在蒸发后,收集0.75克荧光黄晶体(样品2)。

[0174] 样品1和2的元素分析由田纳西州诺克斯维尔的Galbraith Laboratories Inc.®进

行。结果显示于下表8。

[0175] 表8:1:1络合物的元素分析

[0176] (n-Bu <sub>4</sub> N) [HgI <sub>3</sub> ]	理论值	样品1	样品2
碳	23.40	23.72	23.61
氢	4.39	4.34	4.30
氮	1.71	1.69	1.66
汞	24.44	24.5	23.8
碘	46.06	45.42	45.7
总和	100.00	99.67	99.07
熔点	126-128°C	126.1°C-126.4°C	125.7°C-126.7°C

[0177] 如该表所示,元素分析结果与1:1络合物的理论值相关联。此外,样品1和2的熔点与Richard V.Snyder和Gerd N.La Mar, J. Am. Chem. Soc., 98(15), 4419-4424 (1976) 获得的文献值相关。为了比较, TBAI和HgI<sub>2</sub>的熔点分别为141-143°C和259°C。元素分析和熔点之间的相关性被视为样品1和2包含卤化汞络合物的证据。

[0178] (TGA) (Bu<sub>4</sub>N) HgI<sub>3</sub>相对于HgI<sub>2</sub>和TBAI的挥发性降低

[0179] 对HgI<sub>2</sub>和样品1进行热重分析。通过使样品温度从环境温度缓慢升高至800°C,同时分别使用TA仪器公司的Hi-Res Dynamic方法、使用TA仪器公司(TA Instruments)制造的TGA V5000热重分析仪测量空气环境下的质量损失,来进行热重分析。质量损失-时间的一阶导数提供了蒸发速率达到最大值时的温度测量值。对于HgI<sub>2</sub>,在159°C观察到该峰值。对于(Bu<sub>4</sub>N) HgI<sub>3</sub>,在258°C观察到该峰值。从该分析中可以明显看出,所讨论的卤化汞络合物的挥发性低于HgI<sub>2</sub>。

[0180] XANES样品的制备

[0181] 将用作参考样品的汞化合物(HgI<sub>2</sub>和(Bu<sub>4</sub>N) HgI<sub>3</sub>)与PTFE粉末以1:1的比例混合,然后装入Kapton管中。

[0182] 如美国专利号9827551中大致描述的含有氧化的汞的吸附剂聚合物复合物(“SPC”)在燃煤电厂烟气中长期现场暴露并在120°C下干燥后也以经使用的SPC样品形式回收。

[0183] 将所有样品切割成1mm直径,并用丝(wire)推动各样品,将其加载到Kapton管中。加载所有样品,直到在各自Kapton管中包含1至2cm的各样品,并用模型粘土固定端部。

[0184] XANES实验的实验细节

[0185] XANES分析在布鲁克海文国家实验室(Brookhaven National Laboratories)的国家同步加速器光源下进行。获得了参照样品的和现场暴露的经使用的SPC样品的Hg L<sub>111</sub>边缘的X射线光谱。如上所述,现场暴露的经使用的SPC样品是在长期暴露于燃煤电厂烟气后获得的。这些样品的汞含量相对较低(因为烟气中的汞浓度相对较低)。

[0186] HgI<sub>2</sub>、(Bu<sub>4</sub>N) HgI<sub>3</sub>的XANES曲线

[0187] 图4显示了HgI<sub>2</sub>、(Bu<sub>4</sub>N) HgI<sub>3</sub>和现场暴露的SPC样品的Hg L<sub>111</sub> XANES光谱的导数。

[0188] 具体而言,上述现场暴露的样品(参见“XANES样品的制备”)是经使用的吸附剂聚合物复合材料(SPC),其使用美国专利号7791861中所述的一般干混方法制备,以形成复合样品,所述复合样品随后根据授予戈尔公司的美国专利号3953566的教导进行单轴膨胀。现

场暴露的经使用的SPC样品包含65份活性炭、20份PTFE和10份TBAI形式的卤素源,并且已暴露于市售褐煤燃煤电厂的流出物中数月,并且包含约0.2重量%的汞。

[0189]  $\text{HgI}_2$ 标准物为来自Sigma-Aldrich®的试剂级(>99%) $\text{HgI}_2$ (零件号221090)。

[0190]  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ 化合物按如上所述进行制备。

[0191] 对现场暴露的样品和参考化合物( $\text{HgI}_2$ 和 $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ )之间的导数光谱进行比较,以确定光谱中转折点的位置和分离。与 $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ 的峰值和相对强度相比,现场暴露的经使用的SPC样品的峰值和相对强度之间的任何差异都是由于用于处理现场暴露的经使用的SPC样品的烟气中汞浓度相对较低。

[0192] 如图4所示,与 $\text{HgI}_2$ 相比,现场暴露的经使用的SPC样品的峰值和相对强度更接近 $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HgI}_3$ 的峰值和相对强度,表明现场暴露的经使用的SPC材料中可能存在卤化汞络合物。

[0193] 尽管已经描述了本公开的几个实施方式,但是应当理解,这些实施方式仅是说明性的而不是限制性的,并且许多修改对于本领域普通技术人员而言将变得显而易见。例如,本文所讨论的所有尺寸仅作为示例提供,并且意图是说明性的而非限制性的。

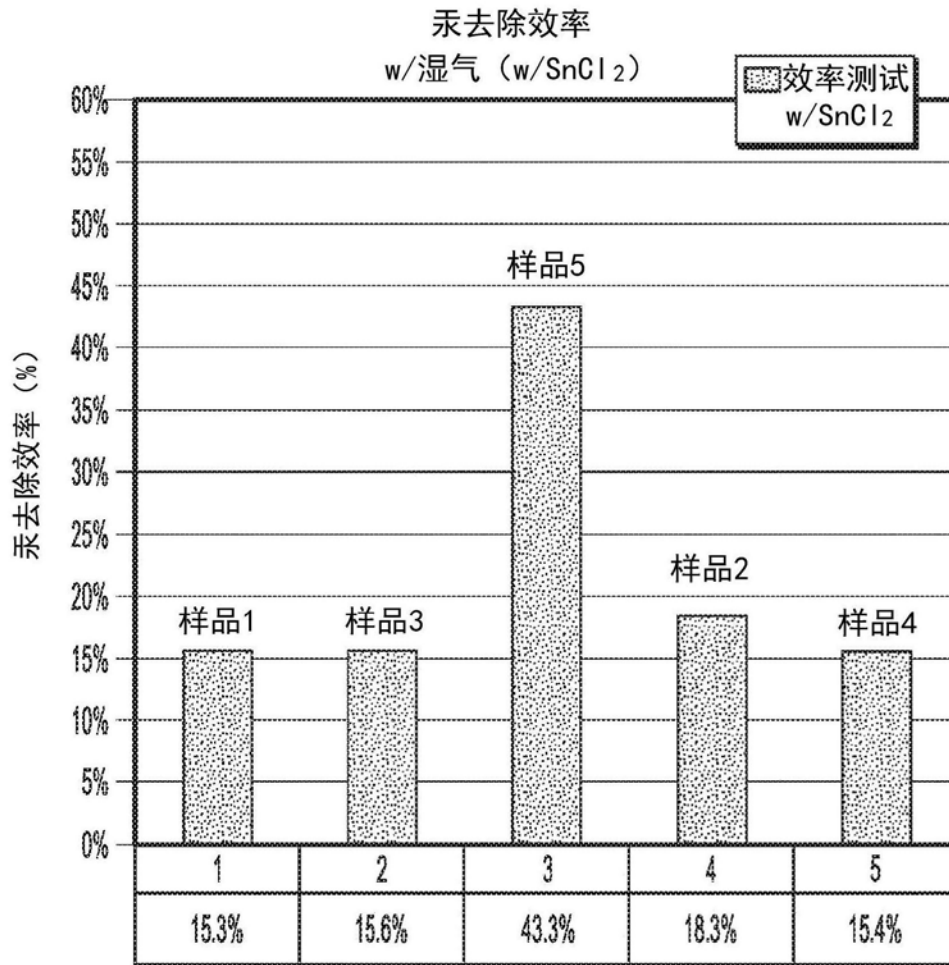


图1

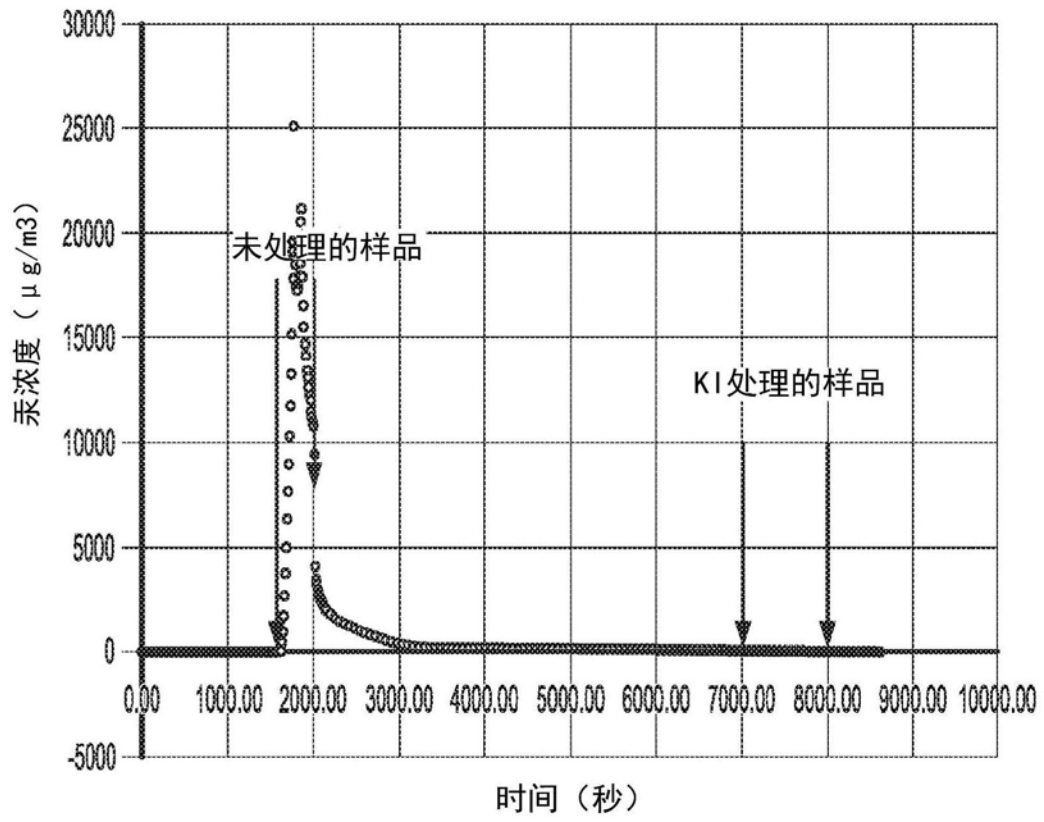


图2

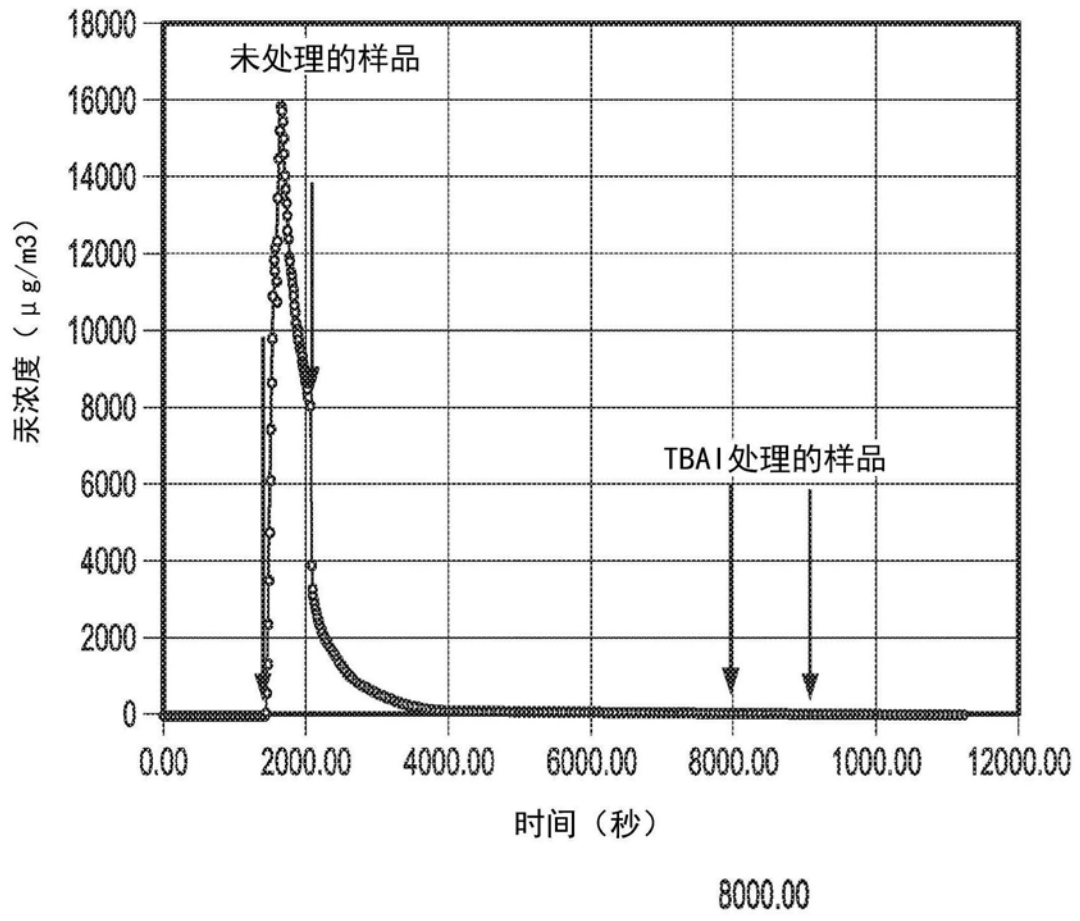


图3

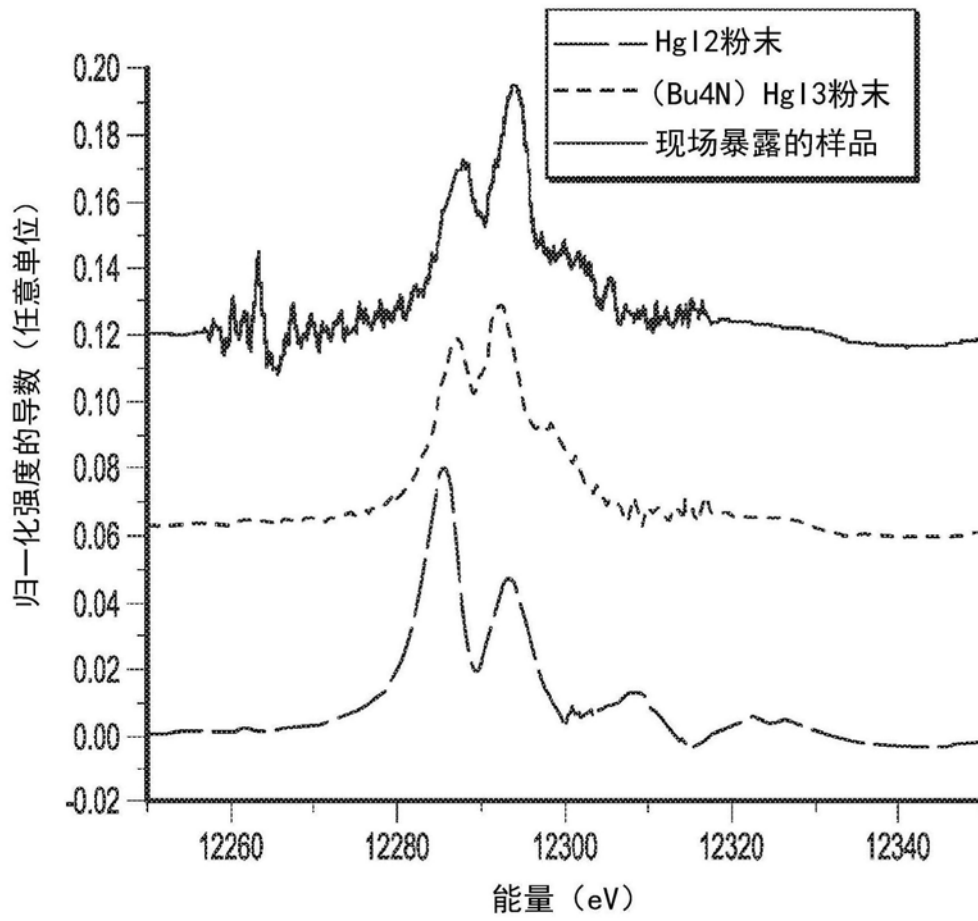


图4