



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977685 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 19

(21) 申请号 200880128131.0

B01J 37/22(2006.01)

(22) 申请日 2008.06.04

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008-071771 2008.03.19 JP

JP 特开 2005-246252 A, 2005.09.15, 说明书第 13、15、18、19、21 段, 实施例 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010.09.17

JP 特开 2005-288380 A, 2005.10.20, 说明书第 8、16、17、22 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2008/060631 2008.06.04

CN 101048218 A, 2007.10.03, 说明书第 4 页第 7 行至第 5 页第 26 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/116183 JA 2009.09.24

JP 特开 2000-24461 A, 2000.01.25, 说明书第 41-48 段, 附图 5.

(73) 专利权人 千代田化工建设株式会社

地址 日本神奈川县

CN 1499999 A, 2004.05.26, 实施例 1-14.

CN 1933894 A, 2007.03.21, 说明书第 2 页第 25 行至第 5 页第 5 行.

(72) 发明人 川村和茂 武田大 粟井英司

审查员 史芸

(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 李帆

(51) Int. Cl.

B01J 27/08(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01J 21/18(2006.01)

B01J 33/00(2006.01)

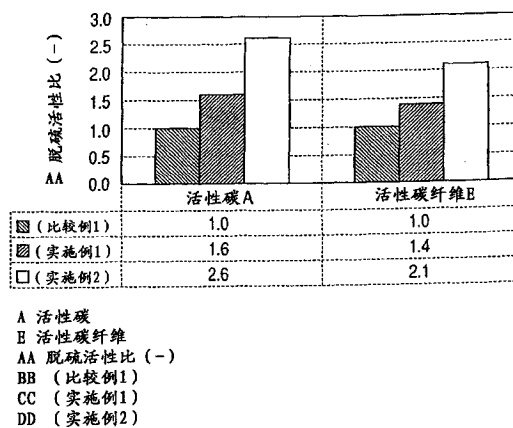
权利要求书1页 说明书18页 附图7页

(54) 发明名称

排烟脱硫用碳系催化剂及其制备方法以及其在除去排气中的汞中的应用

(57) 摘要

本发明提供碳系催化剂,其用于排烟脱硫,所述排烟脱硫为:通过将该催化剂和至少含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气相接触,使所述二氧化硫气体和所述氧气、水蒸气反应生成硫酸,将该硫酸回收;其中,在碳系催化剂的表面添加、离子交换或负载碘、溴或它们的化合物的同时,实施防水化处理。该碳系催化剂也可用作从包含金属汞、二氧化硫气体、氧气及水分的排气中将金属汞吸附除去的排烟处理用汞吸附材料。



1. 用于排烟脱硫的碳系催化剂,所述排烟脱硫为:通过将该催化剂和至少含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气相接触,使所述二氧化硫气体和所述氧气、水蒸气反应生成硫酸,将该硫酸回收;其特征在于,

该用于排烟脱硫的碳系催化剂包含经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维,所述防水化处理的结果是所述经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维含有对水的接触角为 90 度以上的树脂,

该用于排烟脱硫的碳系催化剂具有添加、离子交换或负载有碘、溴或它们的化合物的表面,所述碘或溴或它们的化合物的负载量为每 1g 所述碳系催化剂以碘或溴原子换算为 0.001 ~ 0.8mg 原子,

通过在容器内放入所述经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维和水,将该容器内减压并保持一段时间后恢复到大气压,或者,通过在上述经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维中通入水蒸气和空气的混合气体并使上述水蒸气凝聚,从而用水使该经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维的细孔内润湿后,对该经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维喷雾或散布含有碘、溴或它们的化合物的溶液或者将该经过了防水化处理的活性炭或活性炭纤维浸渍于所述溶液,由此进行碘、溴或它们的化合物向所述碳系催化剂表面的添加、离子交换或负载。

2. 权利要求 1 所述的碳系催化剂,其特征在于,所述碳系催化剂包含经过了防水化处理的活性炭。

3. 权利要求 1 所述的碳系催化剂,其特征在于,所述碳系催化剂包含经过了防水化处理的活性炭纤维。

4. 权利要求 2 所述的碳系催化剂,其中所述活性炭为平均粒径 20 ~ 200  $\mu\text{m}$  的微粒状活性炭形成的成形体。

5. 权利要求 1 所述的碳系催化剂,其特征在于,所述碘或溴的化合物为碘或溴的碱金属盐、碱土类金属盐、过渡金属盐、氢化物、含氧酸及有机化合物中的任一个。

6. 权利要求 1 所述的碳系催化剂,其特征在于,所述碘或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于所述碳系催化剂以碘计为 0.020wt% ~ 60wt% 的范围。

7. 权利要求 1 所述的碳系催化剂,其特征在于,所述溴或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于所述碳系催化剂以溴计为 0.010wt% ~ 60wt% 的范围。

8. 排烟脱硫方法,其特征在于,在将权利要求 1 ~ 7 任一项所述的碳系催化剂的表面保持湿润状态的同时,使至少含有二氧化硫气体、氧气及水分的排气与该碳系催化剂接触。

9. 权利要求 8 所述的方法,其中所述排气还含有汞,并且同时将该排气中的汞除去。

10. 权利要求 8 所述的方法,其中所述排气为湿式排烟脱硫装置的出口气体。

11. 权利要求 10 所述的方法,其中通过对所述碳系催化剂连续或间歇地喷雾工业用水或稀硫酸溶液而将其保持湿润状态,将从该碳系催化剂流出的流出液供给到所述湿式排烟脱硫装置。

12. 权利要求 11 所述的方法,其中将从所述碳系催化剂流出的流出液进行吸附或离子交换处理以除去碘或溴后,供给到所述湿式排烟脱硫装置中。

13. 权利要求 8 所述的方法,其中通过将空气导入所述排气中,控制所述排气中的氧气和二氧化硫气体的摩尔比为 10 以上。

## 排烟脱硫用碳系催化剂及其制备方法以及其在除去排气中的汞中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过接触硫酸化反应将排气中含有的硫氧化物作为硫酸回收除去的排烟脱硫用碳系催化剂,以及这样的碳系催化剂的制备方法。

[0002] 另外,本发明还涉及将排气中含有的汞、特别是金属汞吸附除去的排烟处理用汞吸附材料,以及使用这样的汞吸附材料的排烟处理方法。

### 背景技术

[0003] 通常,对于将排气中的二氧化硫气体(SO<sub>2</sub>)除去的方法,存在使吸收液吸收气体并除去的湿法和使吸附材料吸附并除去的干法,处理含有高浓度二氧化硫气体的大量排气情形中,广泛采用湿法,而处理浓度比较低或少量的排气中,有时也采用构造简单、维持和管理容易的干法。

[0004] 作为利用干法的排气处理方法,通过在低温下共存的氧将在排气中含有的二氧化硫气体等硫氧化物氧化而最终作为硫酸回收的排烟脱硫工艺(接触硫酸化反应)是已知的。作为这样的使排气中的二氧化硫气体等氧化的催化剂,例如使用氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、沸石之类的陶瓷系载体时,由于仅这种程度的活性不足,需要在其中加入金属或金属氧化物作为催化剂种。而且,由于这些催化剂种受到生成的硫酸的攻击而溶解或变性,因此存在不能长时间保持稳定的活性的缺点。因此,目前,作为上述催化剂,最优选使用具有耐酸性优异而因此长时间不变差地保持稳定活性的优点的活性碳。

[0005] 但是,将市售的活性碳作为上述催化剂直接使用的情形中,接触硫酸化反应中的催化剂活性低,并且生成的硫酸不能顺利排出,结果,为了得到希望的脱硫效果,需要在增大催化剂的填充量的同时进行定期的再生处理,因此存在经济性差的问题。

[0006] 因此,例如在特开 2005-288380 号公报中提出了气体处理方法,其中,将被处理气体调节湿度为相对湿度超过 100% 后,使其与蜂窝状活性碳或负载有可显著提高处理效率的碘、溴、酸、铂类金属化合物等的化学品的负载化学品的蜂窝状活性碳,由此可以长时间反复处理气体中的臭气成分及大气污染成分等。

[0007] 而且,利用上述气体处理方法,通过将被处理气体的相对湿度调湿为过饱和状态即超过 100%,在与蜂窝状活性碳的接触中在蜂窝状活性碳的表面生成均一的薄的水覆膜,臭气成分和大气污染成分在蜂窝状活性碳的表面被氧化而生成溶解于水的化合物,这些水溶性反应生成物从蜂窝状活性碳的表面通过水的覆膜慢慢溶出,从蜂窝状活性碳中脱离,由此,蜂窝状活性碳自我再生,处理寿命大幅度延长。

[0008] 但是,在上述的气体处理方法中,需要另外通过对被处理气体喷洒或喷雾水或水溶液、或使被处理气体在水溶液中起泡、进而使用加湿装置等将被处理气体的相对湿度调节为超过 100% 来进行调试,因此存在气体处理需要的能量消耗量变大的问题。

[0009] 另外,将相对湿度调湿为超过 100% 是为了使在蜂窝状活性碳的表面生成均一的薄的水覆膜,因此相反地会阻碍处理气体和蜂窝状活性碳直接接触,从而难以发挥活性碳

的催化性能,故而存在为了得到希望的脱硫效果需要的蜂窝状活性碳的量变多的问题。

[0010] 进而,如该文献中所记载,长时间使用而处理性能降低的蜂窝状活性碳可以通过喷洒水而进行反复处理,该蜂窝状活性碳自身仍然存在需要每隔一段时间通过喷洒水进行再生处理的问题,希望开发活性更高的催化剂。

[0011] 另一方面,除要求脱硫活性高的催化剂以外,存在以下要求。

[0012] 即,在从火电站的锅炉等排放的燃烧排气中,除一般含有二氧化硫气体以外,根据燃烧的化石燃料(特别是煤)的种类,存在含有高浓度汞的情形。汞是排放到环境中时会给健康带来损害的有害物质,因此需要在将排气排放到大气之前将其除去。因此,最近出台了除去二氧化硫气体外还要除去汞的强制性规定。

[0013] 对于排气中的汞,存在以被燃烧炉内及排烟脱氮氧化物装置的氧化催化剂等氧化的 2 价汞化合物的形态存在的  $\text{Hg}^{2+}$  和以单质(0 价)金属汞形态存在的  $\text{Hg}^{(0)}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  通过湿法的排烟脱硫装置几乎可以完全除去,但  $\text{Hg}^{(0)}$  在吸收液中的溶解度小,因此除去效率低,现状为其大部分都未除去而被排放到大气中。

[0014] 因此,提出了将氯化氢及溴化钙等卤素化合物添加到排气及作为燃料的煤中、或利用脱氮氧化物装置的氧化催化剂将大量排气中的  $\text{Hg}^{(0)}$  更多地氧化成  $\text{Hg}^{2+}$  的方案(日本特开 2004-66229 号公报)。但是,存在催化剂寿命的问题,另外,排气中的  $\text{Hg}^{(0)}$  的扩散决定着速率而难以实现高氧化率,因此难以长时间高效率稳定地将  $\text{Hg}^{(0)}$  氧化成  $\text{Hg}^{2+}$ 。

[0015] 另外,还提出了在湿式排烟脱硫装置的吸收液中添加螯合剂或碘化钾(KI)溶液等 Hg 固定化剂或添加次氯酸及过氧化氢等氧化剂的方案(特开平 10-216476 号公报)。但是, Hg 固定化剂或氧化剂通过和其它金属反应被分解、或被排气中的  $\text{SO}_2$  的氧化所消耗、或进而挥发从烟筒排出,因此,存在这些添加剂的投入量增大的问题。另外,在添加螯合剂时,也存在分解生成硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ ),产生恶臭的问题。

[0016] 对于吸收液中添加各种添加剂的方法,还已知通过改变发电负荷或排气的组成而使吸收液的状态变化时,已暂时吸收在吸收液中的  $\text{Hg}^{(0)}$  再次排出、或在吸收液中的  $\text{Hg}^{2+}$  还原成  $\text{Hg}^{(0)}$  而排出,因此,也正在进行用于不会再次排出  $\text{Hg}^{(0)}$  的技术的开发(日本特开 2004-313833 号公报)。进而,在使用次氯酸、过氧化氢、铬酸、氯之类的氧化剂的方法中,不可避免氧化剂和排气中的  $\text{SO}_2$  反应,这使氧化剂的损耗增大,因此提出了在排烟脱硫装置的气体下游侧将这些氧化剂喷雾的方案(特开 2001-162135 号公报)。

[0017] 另一方面,作为不是使湿式排烟脱硫装置的吸收液吸收而是通过其它方法除去  $\text{Hg}^{(0)}$  的方法,已知的是在温度  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  左右的气体区域内将活性碳的粉末添加并分散在排气中,并使该活性碳粉末吸附  $\text{Hg}^{(0)}$  并除去的方法(特开平 9-308817)。另外,以前就已知负载有溴化物等的活性碳对除去汞有效(特开昭 49-53590 号公报和特开昭 43-53591 号公报)。但是,活性碳的汞吸附容量一般是小的,考虑均一的接触时,如果不增加在排气中的添加量则不能提高效果,因此,必须在下游侧将大量添加在排气中的活性碳与浮尘一同捕集,因此需要设置大的电集尘器,另外,需要处理以和浮尘混合的状态而被捕集的活性碳的装置。另外,这些方法在湿式排烟脱硫装置的上游侧实施、或者和干式或半干式排烟脱硫装置组合使用,其一定程度上除去以高浓度包含在气体中的汞,却不适用于除去湿式排烟脱硫装置的出口气体中所含的低浓度汞。

[0018] 与其相对,提出了通过使湿式排烟脱硫装置的出口气体、更详细地为设置在湿式

排烟脱硫装置下游侧的湿式电集尘器的出口气体与负载有溴化物等的活性炭相接触,除去气体中的汞的方法(特开平 10-216476 号公报)。然而,在该方法中,在该汞除去装置的上游侧设置湿式电集尘器,因此,虽然说是湿式排烟脱硫装置的出口气体,但在气体中不存在液状雾。另外,使用气体再加热器使温度上升到 77℃ 以上。即,通过提高温度来降低相对湿度,实质上形成和湿式排烟脱硫装置的上游侧相近的条件后利用负载有溴的活性炭进行处理。

[0019] 如上所述,湿式排烟脱硫装置的吸收液将排气中的汞吸收并除去的现有方法具有难以长时间稳定地保持高汞除去率的问题。另外,还具有用于将汞氧化的氧化剂在二氧化硫的氧化中被消耗、或用于捕集汞的螯合剂因和其它金属反应而损耗大、不能有效使用添加的氧化剂和螯合剂使汞的氧化不充分,  $\text{Hg}^{(0)}$  从吸收液中再排出的问题。

[0020] 另一方面,在使活性炭粉末分散在排气中而将汞吸附除去的方法中,如上所述,具有因活性炭的汞吸附容量小而添加量变多并且含有后处理成分时从成本方面考虑不利的问题。进而,排气中的水分及二氧化硫气体的浓度高时,活性炭的汞吸附容量显著下降,即使使用负载有溴化物等卤化物的活性炭也不能显示充分的吸附容量,因此,和湿式排烟脱硫装置组合使用的情形下,如果在其上游侧进行处理,则二氧化硫气体的影响大,另外如果在下游侧进行处理,则水分的影响变大,存在即使在任一侧进行处理活性炭的吸附容量也不可避免地大幅降低的窘境。因此,利用活性炭的吸附处理和干式排烟脱硫组合的情形多,通常不会设想特别是在湿式排烟脱硫装置的下游侧使用和脱硫效率高的湿式排烟脱硫的组合。

## 发明内容

[0021] 本发明是鉴于以上所述的情形而做出,其目的之一在于,提供可保持长时间连续稳定的脱硫性能、并且为高活性且可以大幅减少排气处理中需要的催化剂量的排烟脱硫用碳系催化剂以及这样的碳系催化剂的制备方法。

[0022] 另外,本发明的其它的目的,在于,提供即使在湿式排烟脱硫装置的下游侧处理含有水分及雾的高湿度排气时,也可以高效地将排气中残留的金属汞吸附除去的排烟处理用汞吸附材料和使用这样的汞吸附材料的排烟处理方法。

[0023] 为了达成上述目的,根据本发明,提供碳系催化剂,其用于排烟脱硫,所述排烟脱硫为:通过将该碳系催化剂和至少含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气相接触,使上述二氧化硫气体和上述氧气、水蒸气反应生成硫酸,将该硫酸回收;其特征在于在碳系催化剂的表面添加、离子交换或负载碘、溴或它们化合物的同时,实施防水处理。

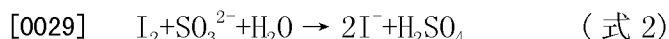
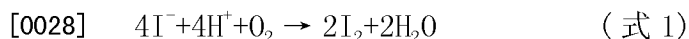
[0024] 上述碳系催化剂优选为活性炭或活性炭纤维。另外,上述碘或溴的化合物优选为碘或溴的碱金属盐、碱土类金属盐、过渡金属盐、氢化物、含氧酸及有机化合物中的任一种。

[0025] 上述碘或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂以碘计优选为 0.020wt%~60wt% 的范围。另外,上述溴或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂以溴计优选为 0.010wt%~60wt% 的范围。

[0026] 上述防水化处理优选通过使上述碳系催化剂含有对水的接触角为 90 度以上的树脂、或通过对上述碳系催化剂实施热处理除去其表面的亲水基团来实施。

[0027] 在本发明的排烟脱硫用碳系催化剂中,在碳系催化剂上添加、离子交换或负载碘、

溴或它们的化合物。因此,在和至少含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气相接触时,在上述碳系催化剂上,例如对碘进行表示时,发生以下的反应。



[0030] 由此,上述碳系催化剂上的碘等起助催化剂作用,从而脱硫性能提高。另外,对碳系催化剂实施防水化处理,将上述式 2 中生成的硫酸连续并顺利地由该碳系催化剂排出,因此在不用长期进行洒水等再生处理下即可保持连续稳定的脱硫性能。

[0031] 即,在上述的特开 2005-288380 号公报中,在催化剂表面生成均一的水覆膜是重要的,因此,相对于按照调节排气中的相对湿度高于 100% 来调湿,在本发明的催化剂中,为了实施防水化处理,在催化剂表面不形成均一的水的覆膜,因此,在碳系催化剂表面上生成干燥的部分。由此,可以使排气中的二氧化硫气体不介由水覆膜而直接和碳系催化剂接触,因而促进反应,并且顺利地使生成的硫酸水溶液合而为一,可使其从催化剂自然地脱离。

[0032] 进而,在上述碳系催化剂上的干燥部分中显著地表现了碘及溴的效果,因此可得到高脱硫性能,并且即使在排气中的相对湿度没有超过 100% 的范围下,也可以得到足够高、并且不随时间变差的脱硫性能。其结果是,在上述特开 2005-288380 号公报中,由于生成的硫酸累积在催化剂中,处理性能因长时间的使用而降低时,需要重复进行通过洒水除去上述硫酸的再生处理,与此相比,本发明的催化剂由于该性能没有降低而不需要再生处理。

[0033] 在上述特开 2005-288380 号公报中公开的现有技术中,水蒸气的存在不可或缺,并且该水蒸气的浓度越高,性能越高。顺便提及,已知相对湿度在 80% 以下时,性能下降到失去实用性的程度。与此相比,在使用本发明的催化剂的情形中,和上述现有技术不同,如果相对湿度在 30% 以上、优选 60% 以上,可确保具有实用性的性能,因此不需要上述调湿操作,或可以通过喷水等进行简单的冷却、加湿操作,并且不用通过洒水等实施再生即可得到稳定的高脱硫性能。

[0034] 另外,本发明的碳系催化剂在添加、离子交换或负载碘及溴的同时,实施防水化处理,因此,即使长时间的使用该碳系催化剂上的硫酸累积量也少,累积量不会一直增加,因此可保持稳定的脱硫性能,可不需要进行再生处理。这样,由于对上述碳系催化剂实施防水化处理,即使用工业水或硫酸水溶液使该催化剂经常处于湿润状态,也可以保持干燥的部分,因而为得到稳定的性能,例如,也可在经常对上述碳系催化剂喷洒工业水或硫酸水溶液等的同时使用。

[0035] 另外,根据本发明,提供排烟脱硫用碳系催化剂的制备方法,通过使该催化剂和至少含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气相接触而使上述二氧化硫气体与上述氧气及水蒸气反应,形成硫酸,回收该硫酸;该方法特征在于,使碳系催化剂湿润并将其细孔内堵塞后,将含有碘、溴或它们的化合物的溶液喷雾或散布于该碳系催化剂、或者使上述碳系催化剂浸渍在上述溶液中,由此,在上述碳系催化剂的表面添加、离子交换或负载上述碘、溴或它们的化合物。

[0036] 在上述方法中,作为上述碳系催化剂,优选使用活性炭或活性炭纤维。另外,优选使上述碳系催化剂中添加、离子交换或负载以碘计在 0.020wt%~60wt% 范围的上述碘或其化合物。或者,优选使上述碳系催化剂中添加、离子交换或负载以溴计在 0.010wt%~

60wt%范围的上述溴或其化合物。优选对上述碳系催化剂实施防水化处理。

[0037] 在上述方法中,为了使上述碳系催化剂湿润并将细孔内堵塞,在容器内放入碳系催化剂和水,将该容器内减压并保持一段时间后恢复到大气压,由此可以使上述水侵入到细孔内。或者,也可以通过在上述碳系催化剂中通入水蒸气和空气的混合气体并使上述水蒸气凝聚,用凝聚的水将上述碳系催化剂的细孔内堵塞。

[0038] 通过本发明的制备方法得到的排烟脱硫用碳系催化剂由于在碳系催化剂的表面添加、离子交换或负载碘、溴或它们的化合物,因此,在含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气接触时,如上述式 1 及式 2 所示,上述碳系催化剂上的碘等起着助催化剂的作用,由此可使脱硫性能改善。

[0039] 但是,仅使碳系催化剂添加、离子交换或负载上述碘等时,在上述碳系催化剂的甚至于微细孔内添加、离子交换或负载该碘等。但是,在对上述排气的脱硫开始后的早期,碳系催化剂的细孔内被生成的硫酸充满,变得不再有助于以后的反应。

[0040] 在这一点上,本发明的制备方法由于在预先使上述碳系催化剂湿润并用水等将其细孔内填埋并堵住后,进行上述碘等的添加、离子交换或负载工序,可在连续发生接触硫酸化反应的碳系催化剂的表面附近重点添加、离子交换或负载上述碘等,可更有效地利用这些碘等添加物。

[0041] 另外,本发明的制备方法在使碳系催化剂湿润并堵塞其细孔内时,难以除去碳系催化剂的细孔内的空气,并且,碳系催化剂本身具有一定程度的防水性,因此,需要预先将上述碳系催化剂强制浸渍或放置在液体中相当长的时间。因此,优选使用例如所谓的减压浸渍法及蒸气添加法。

[0042] 另外在该情形下,如果对碳系催化剂实施防水化处理,则还可以使在早期生成的硫酸从该碳系催化剂上排出。此时,对上述碳系催化剂实施的防水化处理工序可以作为上述碳系催化剂细孔内的湿润化工序及上述碘等的添加、离子交换或负载工序的前处理来实施,或者,也可以作为后处理来实施。

[0043] 其中,进行上述碘或溴的添加、离子交换或负载工序后,在进行防水化处理工序并接着采用将上述碳系催化剂细孔内堵塞的工序的情形中,通过防水化处理工序或成形工序,发生过热导致的碘挥发、或者碘的再溶解脱附,从而不起作用,因此,欲确保充分的碘负载量时则防水化会变得不充分,其结果可能会导致性能下降。因此,优选在进行上述防水处理工序及成形工序后,实施将上述碳系催化剂的细孔内堵塞的工序,接着进行碘或溴的添加、离子交换或负载工序。

[0044] 但是,在进行上述防水化处理后,如要实施将上述碳系催化剂细孔内堵塞的工序,该碳系催化剂防水。因此,作为前处理对碳系催化剂实施防水化处理的情形中,特别优选使用减压浸渍法或蒸气添加法。

[0045] 进而,考虑到上述碳系催化剂本身就具有高的防水性,即使在使用减压浸渍法中,为了用水充分堵塞上述细孔内,也需要相应的时间。因此,更适合使用蒸气添加法。此时,向碳系催化剂通入混合气体的方法考虑到气体的分散时优选升流。

[0046] 另外,将上述碘或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂以碘计限定在 0.020wt%~60wt%的范围,另外,将上述溴或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂以溴计限定在 0.010wt%~60wt%的范围,其理由如后面

所述为：如果碘或溴偏离上述范围，则脱硫活性比均下降。

[0047] 进而，根据本发明，提供汞吸附材料，其用于从含有金属汞、二氧化硫气体、氧气及水分的排气将金属汞吸附除去，其特征在于，在碳系材料的表面负载汞除去化学制剂、特别是碘或溴或它们的化合物，对该碳系材料实施防水化处理。本发明的汞吸附材料按照以下来形成：通过实施防水处理防止水分及雾引起的汞吸附容量的降低，通过负载碘或溴或它们的化合物使汞吸附容量增大，进而促进排气中氧气的吸收，使汞吸附范围保持为氧化性气氛，通过这些综合作用将排气中的金属汞高效地除去。

[0048] 本发明的汞吸附材料中使用的碳系材料优选由微粒状的活性碳形成。为了增大表面积，优选微细的活性碳。但是，考虑到会增加用于进行微细粉碎的动力及工序，自然存在限制，另外，存在过于微细的活性碳难以处理的缺点。对此，如果在将活性碳粉碎成平均粒径 20 ~ 200  $\mu\text{m}$  后二次成形为规定的形状例如粒状、丸粒状、片状、蜂窝状等形状，则将上述缺点消除。这种情形下，各活性碳微粒的平均粒径不足 20  $\mu\text{m}$  时，在粒子间保持有水分及硫酸而阻碍气液接触，平均粒径超过 200  $\mu\text{m}$  时，气液接触面积变小，不能提高活性。

[0049] 本发明的汞吸附材料中使用的碘或溴的化合物优选为碘或溴的碱金属盐、碱土系金属盐、过渡金属盐、氢化物、含氧酸或有机化合物。在碳系材料的表面负载碘或溴或它们的化合物（以下称为“碘等”）时，例如用常规方法，在这些水溶液或有机溶剂（乙醇等）溶液中浸渍已微粉碎的活性碳等碳系材料使之干燥即可。这种情形下，使碘等以离子交换、物理吸附等形态负载于碳系材料。

[0050] 碘等优选每 1g 碳系材料负载按碘或溴原子换算为 0.001 ~ 0.8mg 的原子。如果每 1g 碳系材料为 0.001mg 原子以下，则几乎没有负载效果，另一方面，负载 0.8mg 原子以上时，则碘等向液体中的流出变显著。

[0051] 本发明人在粉碎成微粒状的活性碳（商品名：クラレコール、平均粒径：约 50  $\mu\text{m}$ ）25g 中加入其中添加并溶解有规定量碘化钾的 20% 硫酸 625ml（液固比：25ml/g），为想要发生氧气吸收而在大气开放下搅拌 24 小时来进行吸附，由液体中残留的碘化物浓度求得活性碳的碘吸附量。其结果示于图 9。已知，当碘吸附量为每 1g 活性碳 0.5mg 原子的程度时，活性碳的碘吸附率达到 90% 以上，而碘吸附量为每 1g 活性碳 0.8mg 原子左右（此时碘添加量为每 1g 活性碳 1.5mg 原子左右）时，活性碳的碘吸附率降低到约 60%。

[0052] 如果碘吸附量进一步上升为每 1g 活性碳超过 0.8mg 原子时，则碘吸附率渐渐降低，液体中存在的碘的平衡浓度变高。其结果是，用于汞除去时，脱离到来自吸附材料的生成液或循环液中而含有的碘变多，另外，活性碳的碘负载量随着碘的脱离而逐渐降低，因此，即使大幅提高碘的负载量，也不能保持最初的高负载量。并且，对于溴也发现和碘相同的倾向。从这些方面考虑，碘等的负载量应该限制为每 1g 活性碳 0.8mg 原子左右。

[0053] 进而，从防止碘向体系外排出的观点考虑也不太优选碘向循环液中的脱离。根据本发明人的实验研究，作为吸附材料使每 1g 活性碳负载 0.13mg 原子的碘的情形中，在循环液中几乎不含有碘，而使每 1g 活性碳负载 0.8mg 原子的碘的情形中，在循环液中含有碘 30mg/L 左右。因此，为了确实防止碘向体系外排出，可以在将循环液供给湿式排烟脱硫装置前使其与活性碳及离子交换树脂接触以除去碘。进行从排烟脱硫装置的排水处理时，通过用活性碳吸附或离子交换除去碘也是有效的。除去的碘可回收再利用。并且，使碘负载量比每 1g 活性碳 0.8mg 原子更高的情形中，发现了循环液中的碘浓度存在指数函数式地上升

的倾向。

[0054] 本发明的汞吸附材料中的碳系材料的防水化处理,优选通过使碳系材料含有对水的接触角为 90 度以上的树脂、或在碘负载前对碳系材料实施热处理而除去表面的亲水基团来实施。或者,也可以将它们组合来进行防水化处理。通过这样来实施防水化处理,提供具有高脱硫性能、且可高效除去汞的吸附材料。并且,使防水处理后的碳系材料负载碘化钾等碘化合物的情形中,也优选在负载时添加过氧化氢、次氯酸类等氧化剂或进行空气起泡。

[0055] 进而,根据本发明,提供排烟处理方法,其特征在于,将含有金属汞、二氧化硫、氧气及水分的排气与在已实施防水化处理的碳系材料的表面负载有碘或溴或它们的化合物(以下称为“碘等”)的汞吸附材料在保持该汞吸附材料的湿润状态的同时接触。优选使排气通过填充有上述汞吸附材料的吸附塔内即可。填充层可以作为固定床、也可以作为移动床进行半连续操作。根据该方法,该吸附材料在除去汞的同时发挥脱硫效果,因此,可降低另外设置的排烟脱硫装置的负荷,整体上取得节能效果。

[0056] 上述排气优选为湿式排烟脱硫装置的出口气体。由于将排气中的 2 价汞及二氧化硫在湿式排烟脱硫装置中除去,因此可以有效利用本发明的汞吸附材料的金属汞吸附容量。湿式排烟脱硫装置的出口气体含有的水分多,但由于本发明的汞吸附材料实施了防水处理,因此难以润湿,不会因水分的存而大幅损害汞除去效果。此外,由于汞吸附材料的周围为湿润状态,因此也有效地除去出口气体中残留的二氧化硫气体。作为湿式排烟脱硫装置中的二氧化硫气体吸收剂,一般是使用石灰石,但并不一定限定于它,也可以使用氢氧化钠等其它碱性剂。并且,本发明的汞吸附材料即使在湿润气氛中也能发挥汞除去效果,因此不仅在处理湿式排烟脱硫装置的出口气体的情形中,在处理水洗塔的出口气体的情形中也优选使用。

[0057] 优选通过对汞吸附材料喷雾工业用水或稀硫酸溶液以保持湿润状态,将从所述汞吸附材料中流出的流出液供给该湿式排烟脱硫装置。此时,可以在工业用水或稀硫酸溶液中导入空气、或者也可以添加氧化剂。这种情形下,在填充有汞吸附材料的吸附塔的入口及出口对排气进行取样以测定汞浓度,汞吸附材料的汞除去性能变为规定的值以下时,优选通过增加导入的空气量或添加的氧化剂量使汞吸附材料的汞除去性能恢复。通过在上述工业用水或稀硫酸溶液中添加碘等,可以恢复甚至补全降低的汞除去性能。

[0058] 上述排气中的氧气的摩尔浓度优选为二氧化硫气体的摩尔浓度的 10 倍(氧气和二氧化硫气体的摩尔比为 10) 以上。例如将碘负载于活性碳时,则其将排气中的金属汞氧化并作为碘化汞固定化,但和氧气相比二氧化硫气体的存在比率变多时,变成还原性气氛,将通过排气中的氧气稳定化的碘和生成的碘化汞还原,汞吸附容量降低、或者排出暂时吸附的汞,进而碘共存在吸附材料的循环液中并被排出到体系外,会带来二次公害。因此,测定排气中的氧气浓度及二氧化硫气体浓度,可以在排气中导入空气使氧气的摩尔浓度在二氧化硫气体的摩尔浓度的 10 倍以上。但是,通过在排气中导入空气而使处理的排气的量变多时,汞除去率也可能降低,因此,优选将氧气和二氧化硫气体的摩尔比控制在 5000 以下。

#### 附图说明

[0059] 图 1 为表示在第 1 实施例中使用本发明的碳系催化剂的实施例 1 和 2 与使用以往的碳系催化剂的比较例 1 的脱硫试验结果的图。

[0060] 图 2 为表示在第 2 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 3 和 4 与使用以往的碳系催化剂的比较例 1 的脱硫试验结果的图。

[0061] 图 3 为表示在第 3 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 5 和 6 的脱硫试验结果的图。

[0062] 图 4 为表示在第 4 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 7 的脱硫试验结果的图。

[0063] 图 5 为表示在第 5 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 8 与使用以往的碳系催化剂的比较例 1 的长时间脱硫试验结果的图。

[0064] 图 6 为表示在第 6 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 2 与使用以往的碳系催化剂的比较例 1、2 和 3 的脱硫试验结果的图。

[0065] 图 7 为将在第 7 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 2、9、10 和 11 中防水化处理所需要的时间与脱硫性能的对比表示图。

[0066] 图 8 为表示在第 7 实施例中本发明使用的碳系催化剂的实施例 2、9、10 和 11 的防水化处理条件与脱硫活性比的图。

[0067] 图 9 表示碘向液体中的添加量与活性碳的碘吸附量的关系。

[0068] 图 10 表示实施使用本发明的汞吸附材料的排烟处理方法的一例装置。

[0069] 图 11 表示模拟排气中的氧气 / 二氧化硫气体的摩尔比与汞除去率的关系。

## 具体实施方式

[0070] 首先,说明本发明的排烟脱硫用碳系催化剂的实施方式。

[0071] 上述排烟脱硫用碳系催化剂最终成形为粒状、丸粒状、蜂窝状结构等可以使含有二氧化硫气体、氧气及水蒸气的排气及伴随着该排气的微尘通过的形状。并且,作为成为其主体的碳系催化剂,可使用热分解碳或富勒烯煤等碳原料,特别优选使用活性炭或活性炭纤维。此处,作为上述活性炭,优选粒状、纤维状、以焦炭作为原料加工而得到的活性炭等。另外,也可使用将上述活性炭等热处理而提高了脱硫活性的活性炭。

[0072] 并且,通过对水的接触角为 90 度以上的聚四氟乙烯等氟树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂等防水性树脂对上述碳类化合物的表面实施防水化处理。进而,在该碳系催化剂的表面添加、离子交换或负载碘、溴或它们的化合物。上述碘、溴或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂优选以碘计为 0.020wt%~60wt% 的范围。另外,上述溴或其化合物的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂优选以溴计为 0.010wt%~60wt% 的范围。进而,如后面所述,碘、溴或它们的化合物的更优选的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂以碘或溴计在 0.1wt%~10wt% 的范围,最优选在 0.1wt%~5wt% 的范围。

[0073] 作为上述碘或溴的化合物,可以适用碘或溴的碱金属盐、碱土类金属盐、过渡金属盐、氢化物、含氧酸及有机化合物中的任一种。更具体地,作为上述碘化合物,可以使用碘化铅、碘化镍、碘化镁、碘化铁、碘化磷等碘化物,碘酸及碘酸盐,碘甲烷、碘乙烷、碘丙烷等卤代烷,烯丙基碘、二碘甲烷等。另外,作为溴化合物,可以使用溴化磷、溴化碘、溴化镁、溴化铁等溴化物,溴酸及溴酸盐,溴甲烷、溴乙烷等卤代烷,烯丙基溴、二溴甲烷或二溴乙烷等。

[0074] 接下来,说明上述排烟脱硫用碳系催化剂的制备方法的实施方式时,首先,作为前

处理,对上述碳系催化剂进行防水处理工序而成形为规定形状后,将上述碳系催化剂浸渍在水等的水溶液中等,由此,使该碳系催化剂的细孔内润湿,预先用上述水溶液填充。接着,进行碘或溴的添加、离子交换或负载工序。并且,这3个工序的实施顺序可适当选择。

[0075] 首先,作为对上述碳系催化剂的表面实施防水化处理的材料,使用对水的接触角在90度以上的防水性树脂。具体为聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等树脂或聚氯三氟乙烯、聚三氟乙烯、聚四氟乙烯等氟树脂。

[0076] 另外,作为对上述碳系催化剂的表面实施防水化处理的方法,可使用方法:将上述碳系催化剂和氟树脂等防水性树脂的分散液或粉末混合的方法;或通过施加剪切力的同时将碳系催化剂和防水性树脂混炼,使该防水性树脂添加或负载在碳系催化剂表面的方法等。另外,特别是氟树脂的情形,通过施加剪切力在该碳系催化剂的表面上纤维化,所述纤维交错重叠而形成网格状,因此,可以在不必用氟树脂完全堵塞催化剂表面下利用少量的氟树脂实施防水化处理。

[0077] 接着,上述成形工序通过将碳系催化剂和一般的有机类粘合剂(热塑性树脂、热固化性树脂)混炼并加压成形,可简单地形成上述粒状、丸粒状、蜂窝状结构等。此时,通过使用上述氟树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂等防水性树脂或混合含有它们的耐酸性树脂的粘合剂,也可同时进行上述防水化处理。另外,如果加入含有上述耐酸性树脂的芯材片或无纺布等,也可期望上述碳系催化剂的原料减少及强度的提高。

[0078] 进而,为用上述水将经上述工序所得的碳系催化剂的细孔内堵塞,可适合使用减压浸渍法或蒸气添加法。该减压浸渍法中,在容器内加入上述碳系催化剂的同时,进一步加入水,接着将上述容器内控制在规定温度,同时,通过排气用泵排出内部的空气,以减压到0.05大气压以下,将该状态保持一定时间后,将上述容器内的压力恢复到大气压。另一方面,蒸气添加法中,在空气中添加有水蒸气的混合气体中,暴露上述碳系催化剂,由此用水将在上述细孔内填满。此时,空气中的水蒸气压越高越好,另外,例如将135℃的水蒸气和空气混合后,优选调节水蒸气量和空气量使温度降低到100℃时,上述混合气体中的水蒸气凝聚。

[0079] 另外,作为下一工序为使上述碳系催化剂的表面添加或负载碘或其化合物的方法,可以适用方法:将它们溶解、分散于亲水性溶剂(例如,水或醇类)中,并喷雾、散布、含浸、浸渍于上述碳系催化剂的方法;或将碘或其化合物以微粉末或其溶液的形式和上述碳系催化剂混合的方法。另外,作为添加或负载溴或其化合物的方法,同样可以适用溶解·分散于亲水性溶剂,喷雾在述碳系催化剂上等的方法;或使气体状的溴和上述碳系催化剂接触的方法。

[0080] 本发明的汞吸附材料以碳系材料为基础,在其表面负载碘(I<sub>2</sub>)或溴(Br<sub>2</sub>)或它们的化合物(以下称为“碘等”)的同时,对该碳系材料实施防水化处理。作为本发明中可使用的碳系材料,有活性炭、碳纤维、炭黑、石墨等,考虑碘等的负载及防水化处理时,优选活性炭。活性炭根据原料或形态是有多种,任一种均可优选使用。但是,煤系、椰子壳系等粒状活性炭其本身粒径过大不能增大和排气的有效接触面积,并且防水化处理也困难,因此,优选粉碎成平均粒径(50%通过粒径)20~200 μm使用。

[0081] 为在活性炭等碳系材料中负载碘等,使其含浸已将碘等溶解于水或醇等挥发性有机溶剂中的溶液,接着使该溶剂挥发即可。作为负载在碳系材料上的碘等,可使用:I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>

等单质, KI、KBr、NaI、NaBr 等碱金属盐,  $\text{CaI}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$  等碱土类金属盐, 碘化铅、碘化镍、碘化铁、溴化铁等过渡金属盐, HI、HBr 等氢化物, 碘酸、溴酸等含氧酸及其盐, 碘甲烷、烯丙基碘、二碘甲烷、溴乙烷、烯丙基溴等有机化合物, 此外的溴化磷或溴化碘等。优选在氧气氛围下使碳系材料含浸 KI、KBr 等碘或溴的碱金属盐水溶液。为使碳系材料含浸碘等溶液, 在溶液中浸渍碳系材料、或将溶液喷雾在碳系材料即可。但是, 碳系材料通常具有一定程度的防水性, 因此以水或亲水性有机溶剂作为溶剂时存在溶液的含浸需要长时间的情形。这样的情形中, 如果使用减压浸渍法, 则可在短时间进行含浸。

[0082] 为了对碳系材料实施防水处理, 在将防水性树脂和碳系材料良好地混合后, 使用捏合机等混炼即可。作为防水性树脂, 优选对水的接触角为 90 度以上的树脂。作为这样的树脂, 最优选使用聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚三氟乙烯等氟系树脂, 也可使用聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等其它树脂。这种情形下, 使用微粒状的树脂分散在水中的形态的分散液时, 则可容易地和同样为微粒状形态的碳系材料混合, 另外, 混合后也容易通过捏合机等混炼, 故优选。使用氟系树脂的情形下, 特别优选不仅只混合防水性树脂和碳系材料, 而且在之后进行混合操作。其理由是, 微粒状的树脂受到剪切力而变形, 并被拉伸成纤维状, 以网格状覆盖在碳系材料的表面, 由此, 在保留碳系材料表面活性的同时, 得到极大的防水效果。

[0083] 或者, 也可以通过对碳系材料进行热处理以除去表面的亲水性基团从而实施防水处理。使碳系材料负载碘等后, 在高温下进行热处理时, 已负载的碘等具有挥发的可能性, 因此, 优选在热处理后进行碘等的负载。或者, 在负载碘等后进行热处理的情形中, 优选在较低温度下进行热处理。

[0084] 负载有碘等并已实施防水处理的碳系材料也可作为微粒状的吸附材料来使用, 但优选地, 为在排烟处理用的汞吸附塔中填充并使用, 成形为尺寸更大的粒状、丸粒状、蜂窝状等。和防水性树脂混合、混炼的碳系材料为可塑性的块状物形态, 因此, 可直接或根据需要进一步加入粘合剂并用辊等加压成形为平板状。将得到的平板状成形物的一部分进一步成形为波形, 如果和平板状成形物交替层叠, 可制作蜂窝状的成形物。另一方面, 如果为微粒状的形态, 可以加入适当的粘合剂成形为丸粒状, 也可和块状情形同样地成形为蜂窝状。

[0085] 接下来, 说明本发明的排烟处理用汞吸附材料的实施方式。

[0086] 为了使用本发明的汞吸附材料而将排气中的金属汞除去, 例如可以使用如图 10 中所示的实验装置。在图 10 中, 从气体供给部 1 供给氮气、氧气、二氧化碳气体及二氧化硫气体组成的混合气体, 在气体加温加湿部 2 中用温水加温及加湿后, 在其中添加通过在汞产生部 3 使氮气和金属汞接触而产生的汞蒸气, 从而形成模拟排气。形成的模拟排气在气液接触部 4 与吸收液接触, 将此时模拟排气中的二氧化硫气体的 70 ~ 90% 左右吸收除去。气液接触部 4 相当于湿式排烟脱硫装置的二氧化硫气体吸收部, 在工业上使用石灰石作为二氧化硫气体吸收剂, 但在实验装置的情形中可以使用适当的碱性剂代替石灰石。在气液接触部 4 和模拟排气接触的吸收液在其与吸收液氧化部 5 之间循环, 在吸收液氧化部中通过空气通风调节氧化还原电位 (ORP), 另外, 通过从 pH 调节用液体供给部 6 添加的酸或碱来调节 pH。

[0087] 在由气液接触部 4 排出的出口气体中, 含有吸收液难以吸收的金属汞, 其在该气体通过填充有本发明的汞吸附材料的吸附塔 7 中时被吸附除去。汞吸附材料如为活性炭

基,由于原本就具有大的比表面积,则其作为和气体的接触界面有效地发挥作用。将本发明的汞吸附材料实施了防水化处理,因此,即使为湿润状态,少有因水膜而妨碍和气体的接触或堵塞细孔。进而由于在表面负载碘等,汞的捕集能力比未处理的活性炭高。这些因素综合作用,因此,本发明的汞吸附材料(特别是活性炭基的材料)具有大的汞吸附容量,具有气体中的汞除去率高的优点。如果通过在吸附塔的入口及出口对气体取样测定汞浓度,则可求得汞除去率。

[0088] 但是,在排气中也含有在气液接触部未吸收而残留的部分二氧化硫气体,将本发明的汞吸附材料保持湿润状态时,则排气通过吸附塔 7 时,二氧化硫气体在吸附材料表面由排气中的氧气而氧化成硫酸并被除去。这样从排气中除去的二氧化硫气体变为硫酸而在吸附材料表面流下,贮存在固定床用液体回收部 8 中。贮存在固定床用液体回收部中的液体通常为在工业用水中混有从吸附材料固定床落下的硫酸的稀硫酸溶液,其它部分在吸附塔 7 的上部循环而被再次喷雾在汞吸附材料,其另一部分被送到气液接触部以中和硫酸,将汞和通过排烟脱硫装置捕集的 2 价汞一起用排水处理装置等处理。在固定床用液回收部 8 中,欲提高喷雾在汞吸附材料的液体的 ORP 以增加除去率的情形下,根据需要可以导入空气,另外,可从添加剂液供给部 9 添加氧化剂等各种添加剂。并且,液体含量少的情形中,对液体回收部补给水即可。

[0089] 这样,若将作为二氧化硫气体的除去方法将高效的排烟脱硫装置设置在填充有本发明的汞吸附材料的汞除去装置的前段,可通过两者的组合高效地除去二氧化硫气体和汞。特别是在汞除去装置中,可在不受二氧化硫气体的影响下除去汞,并且也可除去残留的二氧化硫气体。

[0090] 从吸附塔 7 排出的排气中几乎不含有二氧化硫气体及汞,但由于图 10 的装置为实验装置,因此,作为比较例具有进行在各种条件下的试验的可能性,这种情形下因为有时可能在处理后的排气中含有汞等,为了不使这样的气体直接排出设置除害设备 10。另外,将汞产生部 3、气液接触部 4、吸收液氧化部 5、pH 调节用液体供给部 6、吸附塔 7、固定床用液体回收部 8 及添加剂液体供给部 9 容纳在空气恒温槽 11 内。

[0091] [ 排烟脱硫用碳系催化剂的实施例 ]

[0092] 作为基础碳系催化剂,准备以下的碘吸附量几乎相等的 3 种市售粒状活性炭和 2 种活性炭纤维。

[0093]	原料	碘吸附量 (mg/g)
[0094] 活性炭 A	煤系	1220
[0095] 活性炭 B	椰子壳系	1100
[0096] 活性炭 C	木炭系	1180
[0097] 活性炭纤维 E	沥青系	1250
[0098] 活性炭纤维 F	PAN 系	1130
[0099] (比较例 1)		

[0100] 首先,作为和以下的实施例 1、2、3、4、8 对比较例 1 的排烟脱硫用碳系催化剂,使用上述活性炭 A ~ C 及活性炭纤维 E、F,制备了仅对它们进行了防水化处理的排烟脱硫用碳系催化剂。即,相对于粉碎成平均粒径为 20 ~ 200  $\mu\text{m}$  的活性炭 A ~ C 及切断成 3mm 以下的活性炭纤维 E、F 90 重量份,按照以固体分浓度计为 10 重量份来混合聚四氟乙烯水分

散液（树脂固体分 60 重量%：ダイキン工业制），使用加压捏合机混炼后，用辊制作厚度为 0.8mm 的平板状片材。然后，将该平板状片材的一半通过齿轮状辊加工成波形，并和上述平板状片材交替层叠，由此得到蜂窝状的排烟脱硫用碳系催化剂。

[0101] 将得到的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂 0.001m<sup>3</sup> 填充在 50mm×50mm 的方形催化剂填充塔中，在该催化剂层中使包含二氧化硫气体 1000 容量 ppm、氧气浓度 5 容量%、二氧化碳气体 10 容量%及湿度 80%的温度 50℃的模拟排气 1m<sup>3</sup>/h 通过，求得各排烟脱硫用碳系催化剂的脱硫性能。脱硫性能的评价方法相对于排气中的二氧化硫气体浓度推定为一次反应，通过下式算出表观速度常数 K<sub>0</sub>。

[0102]  $K_0 = -(\text{气体量} / \text{催化剂量}) \times \text{Ln}(1 - \text{脱硫率})$

[0103] 脱硫率 = 1 - (出口二氧化硫气体浓度 ÷ 入口二氧化硫气体浓度)

[0104] 将在本条件下求得的脱硫性能作为各催化剂的基准值（=脱硫活性比 1.0）

[0105] （第一实施例）

[0106] （实施例 1）

[0107] 作为实施例 1 涉及的排烟脱硫用碳系催化剂，使用上述活性炭 A 及活性炭纤维 E，使它们负载作为碘化合物的 KI 的同时进行防水化处理，从而制备了本发明的排烟脱硫用碳系催化剂。

[0108] 首先，使粉碎成平均粒径为 20 ~ 200 μm 的活性炭 A 及切断成 3mm 以下的活性炭纤维 E 减压含浸并负载 KI 水溶液。此时，溶解负载的 KI 量来调节负载量。接着，相对于负载有 KI 的活性炭 C 及活性炭纤维 E 90 重量份，以固体分浓度计为 10 重量份来混合聚四氟乙烯水分散液（树脂固体分 60 质量%：ダイキン工业制），使用加压捏合机混炼后，用辊制作厚度为 0.8mm 的平板状片材。然后，由该平板状片材，使用与上述比较例 1 相同的方法得到了负载有以碘计为 5wt% 的 KI 的蜂窝状的排烟脱硫用碳系催化剂。

[0109] 并且，具体描述上述减压含浸法时，首先，在减压容器内加入活性炭 A，接着投入相对于该活性炭容量约 5 倍容量的水。接着，将上述容器内的温度控制在恒定 25℃的同时，将上述容器内的空气用排气用泵排气减压到 0.05 大气压以下。然后，保持该状态约 12 小时，之后将上述容器内的气压恢复到大气压（1 个大气压）。

[0110] 接着，对得到的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂，根据和上述比较例 1 相同的试验条件进行脱硫试验，求得它们的脱硫性能。

[0111] （实施例 2）

[0112] 作为实施例 2 涉及的排烟脱硫用碳系催化剂，使用上述活性炭 A 及活性炭纤维 E，预先使它们的细孔内含浸水后，负载作为碘化合物的 KI 的同时进行防水化处理，从而制备了本发明的排烟脱硫用碳系催化剂。

[0113] 首先，通过上述的减压含浸法使粉碎成平均粒径为 20 ~ 200 μm 的活性炭 A 及切断成 3mm 以下的活性炭纤维 E 含浸水，在活性炭 A 及活性炭纤维 E 的细孔内填满了水。接着，使上述活性炭减压含浸并负载 KI 水溶液。此时，溶解负载的 KI 量以调节负载量。接着，相对于负载有 KI 的活性炭 A 及活性炭纤维 E 90 重量份，按照以固体组分浓度计为 10 重量份混合聚四氟乙烯水分散液（树脂固体组分 60 重量%：ダイキン工业制），使用加压捏合机混炼后，用辊制作厚度为 0.8mm 的平板状片材。然后，由该平板状片材，使用与上述比较例 1 相同的方法得到负载有以碘计为 5wt% 的 KI 的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0114] 接着,对得到的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂,根据与上述比较例 1 及实施例 1 的排烟脱硫用活性炭催化剂相同的试验条件,进行脱硫试验求得它们的脱硫性能。

[0115] 图 1 将上述脱硫试验的结果得到的上述实施例 1 及实施例 2 所示的排烟脱硫用碳系催化剂与比较例 1 的排烟脱硫用碳系催化剂的脱硫活性对比示出。从该图可知,与仅对活性炭及活性炭纤维实施防水化处理的比较例 1 相比,对上述活性炭等实施防水化处理的同时负载有碘化合物 KI 的实施例 1 的催化剂可以得到 1.5 倍左右的高脱硫性能,同时,如果利用在事先用水堵塞上述活性炭等的细孔内的实施例 2 的催化剂,则得到 2 ~ 2.5 倍的更高的脱硫性能。

[0116] (第 2 实施例)

[0117] 接着,在使上述活性炭等负载有碘或其化合物的情形时和负载有溴或其化合物的情形时,为了验证脱硫性能的提高效果是否有差别,使用以下的实施例 3 及实施例 4 的排烟脱硫用活性炭催化剂进行了验证。

[0118] (实施例 3)

[0119] 首先,作为实施例 3 的排烟脱硫用活性炭催化剂,对上述活性炭 A ~ C 及活性炭纤维 E、F,根据和实施例 2 相同的制法,预先使它们的细孔中含浸水后,负载作为碘化合物的 KI 的同时进行防水化处理,由此制备了负载有以碘计为 5wt% 的 KI 的本发明涉及的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0120] (实施例 4)

[0121] 另外,同样地,作为实施例 4 的排烟脱硫用活性炭催化剂,对上述活性炭 A ~ C 及活性炭纤维 E、F,根据和实施例 2 相同的制法,预先在使它们的细孔中含浸水后,负载作为溴化合物的 KBr 的同时进行防水化处理,由此制备了负载有以溴计为 5wt% 的 KBr 的本发明涉及的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0122] 然后,对于上述实施例 3 及实施例 4 的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂,根据和上述比较例 1 相同的试验条件,进行脱硫试验求得它们的脱硫性能。

[0123] 图 2 将上述脱硫试验的结果得到的上述实施例 3 及实施例 4 所示的排烟脱硫用碳系催化剂与比较例 1 的排烟脱硫用碳系催化剂的脱硫活性对比示出。从这些图可知,负载有碘化合物 KI 的催化剂和负载有溴化合物 KBr 的催化剂相比于比较例 1,均表现几乎同等的脱硫效果的提高。

[0124] (第 3 实施例)

[0125] 接着,使用下述实施例 5 及实施例 6 的排烟脱硫用活性炭催化剂,对碘、溴或它们的化合物的负载量相对于活性炭对脱硫性能的提高给予如何的影响进行了验证。

[0126] (实施例 5)

[0127] 首先,作为实施例 5 的排烟脱硫用活性炭催化剂,对于上述活性炭 A,根据和实施例 2 相同的方法,预先使它们的细孔内含浸水后,改变作为碘化合物的 KI 的量,将其以碘计在 0.01wt% ~ 80wt% 范围内负载的同时进行防水化处理,从而制备了 20 种本发明涉及的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0128] (实施例 6)

[0129] 另外,同样地,作为实施例 6 的排烟脱硫用活性炭催化剂,对于上述活性炭 A,通过和实施例 2 相同的方法,预先使它们的细孔内含浸水后,改变作为溴化合物的 KBr 的量,将

其以溴计在 0.01wt%~80wt% 范围内负载的同时进行防水化处理,从而制备了 5 种本发明涉及的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0130] 然后,对于实施例 5 及实施例 6 的多种蜂窝状的排烟脱硫用活性炭系催化剂,根据和上述比较例 1 相同的试验条件进行了脱硫试验,求得它们的脱硫性能。

[0131] 图 3 示出使这些实施例 5 及实施例 6 的 KI 及 KBr 的负载量变化的多种催化剂的脱硫试验的结果。根据该图,碘和溴均得到相对于各自的负载量几乎同等的脱硫性能的提高效果,同时,通过进一步使活性炭 A 负载以碘计为 0.020wt%~60wt% 范围的作为碘化合物的 KI、或负载以溴计为 0.010wt%~60wt% 范围的作为溴化合物的 KBr,得到了脱硫性能的提高效果。

[0132] 此处,活性炭 A 中的碘、溴或其化合物的负载量在以碘或溴计超过 10wt% 时,可以得到期望的效果,但未得到和负载量的增加成比例的提高效果,反之,不足 0.1wt% 时,上述效果较为急剧地降低。另外,特别是在 5wt%~10wt% 范围中,不能说相对于负载量的增加率效果改善率大。因此可知,碘、溴或它们的化合物更优选的添加、离子交换或负载的量相对于上述碳系催化剂在 0.1wt%~10wt% 范围,最优选在 0.1wt%~5wt% 范围。

[0133] (第 4 实施例)

[0134] 接着,使述活性炭等负载碘化合物的情形中,根据该碘化合物的不同,对脱硫性能的提高效果是否产生差异,使用下述实施例 7 的排烟脱硫用活性炭催化剂进行了验证。

[0135] (实施例 7)

[0136] 作为实施例 7 的排烟脱硫用活性炭催化剂,使用上述活性炭 A,和实施例 2 同样地,预先使它们的细孔内含浸水后,负载各自以碘计为 0.5wt% 的碘化合物 KI、 $MgI_2$ 、 $AlI_3$ 、CuI 的同时进行防水化处理,制备了多种本发明的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0137] 然后,对于得到的负载有不同碘化合物的多种蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂,根据和上述比较例 1 相同的试验条件进行脱硫试验,求得它们的脱硫性能。

[0138] 图 4 示出该试验结果。由图 4 可知,即使碘化合物不同的情形中,相对于未负载有它们的比较例 1,可得到优异的脱硫性能的提高效果,同时,根据该化合物的不同,上述提高效果未产生大的差别。

[0139] (第 5 实施例)

[0140] 接着,使用下述实施例 8 的排烟脱硫用活性炭催化剂,验证了本发明涉及的排烟脱硫用活性炭催化剂可以保持多久时间的脱硫性能。

[0141] (实施例 8)

[0142] 作为实施例 8 的排烟脱硫用活性炭催化剂,使用上述活性炭 A,和实施例 2 同样地,预先使它们的细孔内含浸水后,负载以碘计为 5wt% 的作为碘化合物的 KI 的同时进行防水化处理,制备了本发明涉及的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。然后,在和上述比较例 1 相同的试验条件下,进行了经历长时间的脱硫试验。

[0143] 图 5 示出该试验结果。由图 5 可知,根据本发明的排烟脱硫用活性炭催化剂,可以保持至少 700 小时的脱硫性能,是比较例 1 的 2 倍以上。

[0144] (第 6 实施例)

[0145] 接着,在上述活性炭等中,预先使细孔内含浸水后,在负载碘等的同时进行防水化处理,由此得到本发明涉及的排烟脱硫用碳系催化剂,相对于使用防水性低的树脂作为粘

合剂的活性炭、仅使活性炭负载碘的催化剂以及对活性炭仅实施防水化处理的催化剂,验证了其显示更显著的脱硫性能。

[0146] (比较例 2)

[0147] 首先,作为比较例 2 涉及的排烟脱硫用碳系催化剂,相对于粉碎成平均粒径为 20 ~ 200  $\mu\text{m}$  的活性炭 A90 重量份,将作为成形助剂的酰胺系树脂以 10 质量份混合,使用加压捏合机混炼后,使用加热辊制作厚度为 0.8mm 的平板状片材,将该平板状片材的一半通过齿轮辊加工成波形,并和其它的平板状片材交替层叠,得到蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0148] (比较例 3)

[0149] 另外,作为比较例 3 涉及的排烟脱硫用碳系催化剂,使粉碎成平均粒径为 20 ~ 200  $\mu\text{m}$  的活性炭 A 减压含浸水,并用水填满活性炭 A 的细孔内后,减压含浸并负载 KI 水溶液。此时,溶解负载的 KI 量以调节负载量。接着,相对于负载有 KI 的活性炭 A90 质量份,将作为成形助剂的酰胺系树脂以 10 质量份混合,使用加压捏合机混炼。由该混炼物使用加热辊制作厚度为 0.8mm 的平板状片材,用该平板状片材,和上述比较例 2 同样地,得到负载有以碘计为 5wt% 的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0150] 然后,对于比较例 2 及比较例 3 的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂,根据和上述比较例 1 相同的试验条件,进行了脱硫试验求得它们的脱硫性能。

[0151] 图 6 将上述脱硫试验的结果得到的上述比较例 2 及比较例 3 所示的排烟脱硫用碳系催化剂与比较例 1 及实施例 2 的排烟脱硫用碳系催化剂的脱硫活性比对比示出。由该图可知,相对于未负载碘等、且也未进行防水化处理的比较例 2 的催化剂,虽然不进行防水化处理但用水堵塞细孔内的同时负载有碘化合物 KI 的比较例 3 的催化剂表现出脱硫性能提高约 1.5 倍,仅进行防水处理的比较例 1 的催化剂只表现出约 10 倍的脱硫性能的提高效果。

[0152] 与其相比,预先使它们的细孔内含浸水后,负载碘化合物 KI 的同时进行防水化处理的本发明涉及的实施例 2 的排烟脱硫用活性炭催化剂,通过事先向细孔内的含浸水的效果和碘化合物的负载效果、以及防水处理带来的效果的协同效应,相对于上述比较例 2 的催化剂,可得到约 26 倍的极高的脱硫性能提高效果。

[0153] (第 7 实施例)

[0154] 接着,对于将上述防水化处理作为上述碳系催化剂的细孔内润湿工序及上述碘等的添加、离子交换或负载工序的前处理来实施的情形及作为后处理来实施的情形,验证了该润湿工序分别通过减压含浸法进行的情形和通过蒸气添加法进行的情形时处理需要的时间及对脱硫活性比带来的影响。

[0155] (1) 通过减压含浸法进行润湿工序作为防水处理的前处理的情形

[0156] 作为该情形的排烟脱硫用活性炭催化剂,准备以下合计 4 种排烟脱硫用活性炭催化剂:上述实施例 2 的蜂窝状排烟脱硫用活性炭催化剂;除此以外的在容器内保持 6 小时减压状态的催化剂、保持 20 小时减压状态的催化剂;以及使上述容器内的温度不是升温到 25°C 而是升温到 60°C,并用排气用泵将上述容器内的空气排气减压到 0.05 大气压以下,并保持该状态 10 小时的催化剂。

[0157] (2) 通过蒸气添加法进行润湿工序作为防水处理的前处理的情形

[0158] (实施例 9)

[0159] 首先,将 135℃的水蒸气和空气混合后,调节蒸气量和空气量使在降温至 100℃时混合气体中的水蒸气凝聚。接着,以比活性炭的粒子尺寸更小的筛孔分隔通气管道,在其中填充粉碎成平均粒径为 20 ~ 200 μm 的上述活性炭 A。

[0160] 然后,作为实施例 9 的排烟脱硫用活性炭催化剂,准备以下合计 4 种催化剂:以 GHSV(=气体量(m<sup>3</sup>/h)÷活性炭(m<sup>3</sup>))为 5 ~ 10h<sup>-1</sup> 通入上述混合气体 2 小时的催化剂、通入上述混合气体 5 小时的催化剂;以及以 GHSV 为 15 ~ 20h<sup>-1</sup> 通入上述混合气体 1 小时的催化剂、通入上述混合气体 2 小时的催化剂。并且,此时通过调节水蒸气的添加位置,以在活性炭层入口的气体温度为 100℃进行控制。此时,向活性炭通入气体的方法通过升流方法进行。

[0161] 接着,使上述活性炭减压含浸并负载 KI 水溶液。此时,溶解负载的 KI 量以调节负载量。接着,相对于负载有 KI 的活性炭 A 及活性炭纤维 E 90 重量份,按照以固体分浓度计为 10 重量份混合聚四氟乙烯水分散液(树脂固体分 60 质量%:ダイキン工业制),使用加压捏合机混炼后,用辊制作厚度为 0.8mm 的平板状片材。然后,由该平板状片材,使用和上述比较例 1 相同的方法得到负载有以碘计为 5wt% 的 KI 的蜂窝状的 4 种实施例 9 的排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0162] (3) 通过减压含浸法进行润湿化工序作为防水处理的后处理的情形

[0163] (实施例 10)

[0164] 首先,在通过和比较例 1 相同的方法得到蜂窝状活性炭催化剂后,将该蜂窝状的活性炭催化剂加入减压容器内,进一步加入相对于该蜂窝状的活性炭催化剂的容积为约 5 倍容量的水。接着,对上述容器内的温度进行温度控制使其在恒定的 25℃,同时,用排气用泵将容器内的空气排气并同时减压到 0.05 气压以下。

[0165] 然后,准备以下合计 3 种蜂窝状的活性炭催化剂:保持该状态 12 小时后将容器内压力恢复到大气压(1 大气压)的催化剂;保持该状态 30 小时后将容器内压力恢复到大气压的催化剂;以及使上述容器内的温度不是升温到 25℃而是升温到 60℃,用排气用泵将上述容器内的空气排气并减压到 0.05 气压以下,保持该状态 25 小时后将容器内压力恢复到大气压的催化剂。

[0166] 接着,使上述蜂窝状的活性炭催化剂喷雾或减压浸渍、并负载 KI 水溶液。此时,溶解负载的 KI 量以调节负载量,得到负载有以碘计为 5wt% 的 KI 的蜂窝状的 3 种实施例 10 涉及的排烟脱硫活性炭催化剂。

[0167] (4) 通过蒸气添加法进行润湿化工序作为防水处理的后处理的情形

[0168] (实施例 11)

[0169] 首先,通过和比较例 1 相同的方法得到蜂窝状的活性炭催化剂后,将该蜂窝状的活性催化剂加入和上述实施例 9 相同的通气管道内,将 135℃的水蒸气和空气混合后,通过升流方法通入已按降温至 100℃时水蒸气凝聚的方式调节了水蒸气量和空气量的混合气体。此时,以活性炭层入口的温度为 100℃进行控制。

[0170] 然后,准备以下合计 4 种蜂窝状的活性炭系催化剂:以 GHSV 为 5 ~ 10h<sup>-1</sup> 通入上述混合气体 3 小时的催化剂、通入上述混合气体 5 小时的催化剂;以及以 GHSV 为 15 ~ 20h<sup>-1</sup> 通入上述混合气体 1 小时的催化剂、通入上述混合气体 2 小时的催化剂。

[0171] 接着,在上述蜂窝状的活性炭催化剂中,喷雾或减压浸渍并负载 KI 水溶液。此时,溶解负载的 KI 量以调节负载量,得到负载有以碘计为 5wt% 的 KI 的蜂窝状的 4 种实施例 11 涉及的排烟脱硫活性炭催化剂。

[0172] 使用这些实施例 2、9、10 及 11 的排烟脱硫用活性炭催化剂,根据和上述比较例 1 相同的试验条件,进行脱硫试验求得它们的脱硫性能。图 7 及图 8 将在制备这些排烟脱硫用活性炭催化剂时需要的润湿化工序的处理时间及脱硫性能的结果对比示出。

[0173] 由这些图可知,进行润湿化工序的情形中,不论该润湿化工序在防水处理前或后,也不论是利用减压含浸法还是利用蒸气添加法,均得到比没有进行润湿化工序的实施例 1 的排烟脱硫用活性炭催化剂(脱硫活性比 1.6)高的脱硫性能。

[0174] 另外,进行上述润湿化工序时,通过使用蒸气添加法,和使用减压含浸法的情形相比,可知,可以用更短的处理时间得到具有同等的脱硫性能的排烟脱硫用活性炭催化剂。

[0175] [ 排烟处理用汞吸附材料的实施例 ]

[0176] 将活性炭(商品名:クラレコール)使用振动磨粉碎至平均粒径约 50  $\mu\text{m}$ 。通过对得到的微粒状的活性炭减压含浸、风干含有碘化钾的 20% 硫酸水溶液,按碘负载量以碘原子换算为 0.5mg 原子/g- 活性炭来负载碘。相对于这样调制的负载有碘的活性炭 90 重量份,将聚四氟乙烯水分散液(ダイキン工业制 D-1E、树脂固体组分 60 质量%)以固体分浓度计为 10 重量份来混合,使用加压捏合机混炼后,使用辊成形为厚度 0.8mm 的平板状片材。将该平板状片材的一半通过齿轮辊加工成波形,将得到的波形片材和剩余的未加工的平板状片材交替层叠,制作蜂窝状的固定床用填充材料。

[0177] 使用图 10 的装置,进行除去模拟排气中的汞的实验。将按上述制作的蜂窝状填充材料 0.25L 填充在 50mm $\times$ 50mm 的方形催化剂填充塔中,使温度为 50 $^{\circ}\text{C}$  的模拟排气以 0.5m<sup>3</sup>/h 在其中通过。此时的模拟排气的组成为金属汞气体浓度 30 容量 ppb、二氧化硫气体浓度 1000 容量 ppm、氧气浓度 5 容量%、二氧化碳浓度 10 容量%、水分 12 容量%,其余为氮气。在气液接触部 4 的脱硫率为约 80%。将在固定床用液体回收部 8 中贮存的液体在固定床的上部以 0.5L/h 循环,从上方向蜂窝状填充材料喷雾。未向固定床用液体回收部导入空气。在从通气开始经过 300 小时、700 小时及 1000 小时的时刻,测定在固定床入口及出口的模拟排气中的汞浓度,计算汞除去率。结果示于表 1。二氧化硫气体在气液接触部及固定床中被除去,固定床出口中的亚硫酸气体除去率在经过 1000 小时的时刻仍保持在 98% 以上。

[0178] (比较例 4)

[0179] 除省略使微粒状活性炭含浸碘化钾水溶液的工序以外,和实施例 12 同样地,制作蜂窝状填充材料,在和实施例 12 同样的条件下进行除去模拟排气中的汞的实验。结果示于表 1。

[0180] (比较例 5)

[0181] 将活性炭(商品名:クラレコール)使用振动磨粉碎至平均粒径约 50  $\mu\text{m}$ 。通过使得到的微粒状的活性炭减压含浸含有碘化钾的 20% 硫酸水溶液,按碘负载量以碘原子换算为 0.5mg 原子/g- 活性炭来负载碘。相对于这样制作的负载有碘的活性炭 90 重量份,将作为成形助剂的酰胺类树脂及聚乙烯类树脂以合计为 10 重量份来进行混合,使用加压捏合机混炼混合后,使用辊成形为厚度 0.8mm 的平板状片材。将该平板状片材的一半通过齿轮辊加工成波浪形,通过将得到的波浪形片材和剩余的未加工的平板状片材交替层叠,制

作蜂窝状的固定床用填充材料。使用这样制作的蜂窝状填充材料,在和实施例 1 相同的条件下进行除去模拟排气中的汞的实验。结果示于表 1。

[0182] (比较例 6)

[0183] 除省略使微粒状的活性炭中含浸碘化钾水溶液的工序以外,和比较例 2 同样地,制作蜂窝状填充材料,在和实施例 1 同样的条件下进行除去模拟排气中的汞的实验。结果示于表 1。

[0184] 表 1

[0185]

	填充材料的处理内容	汞除去率(%)		
		300 小时后	700 小时后	1000 小时后
实施例 12	防水处理+KI 负载	100	98	95
比较例 4	防水处理(未负载 KI)	0	0	0
比较例 5	负载 KI(未进行防水处理)	70	35	20
比较例 6	未进行防水处理也未负载 KI	0	0	0

[0186] (实施例 13)

[0187] 和实施例 1 同样地,制作蜂窝状填充材料。将制作的蜂窝状填充材料 0.25L 填充在 50mm×50mm 的方形填充塔中,以 0.5m<sup>3</sup>/h 使温度为 50℃ 的模拟排气通过。此时模拟排气的组成为汞浓度 30 容量 ppb、二氧化硫气体浓度 1000 容量 ppm、氧气浓度 5 容量%、二氧化碳气体浓度 10 容量%、水分 12 容量%,其余为氮气。将在固定床用液体回收部中贮存的液体在固定床的上部以 0.5L/h 循环,并从上方向蜂窝状填充材料喷雾。未向固定床用液体回收部导入空气。在从通气开始经过 700 小时后,使填充塔入口的氧气浓度在 0~5 容量% 范围变化。此时使二氧化硫气体浓度一定,研究使氧气/二氧化硫气体的摩尔比变化给汞除去率带来的影响。结果示于图 11。由图 11 可知,如果氧气/二氧化硫气体的摩尔比在 10 以上则得到 85% 左右的高汞除去率,与此相比,如果在氧气/二氧化硫气体的摩尔比更小的条件,汞除去率降低。因此,流入吸附塔的排气中的氧气浓度极低的情形中,优选预先在排气中导入空气使氧气/二氧化硫气体的摩尔比在 10 以上。

[0188] (实施例 14)

[0189] 和实施例 12 同样地,制作蜂窝状填充材料,除以 30L/h 向固定床用液体回收部导入空气以外,在和实施例 12 同样的条件下进行除去模拟排气中的汞的实验。其结果是,在从通气开始时经过 700 小时时刻的汞除去率为 95%。由此可知,预先在喷雾在汞吸附材料的液体中导入空气以提高 ORP 是有效的。

[0190] 本申请要求在 2008 年 3 月 19 日申请的日本专利申请号 2008-071771 的优先权,并引用其内容作为本申请的一部分。

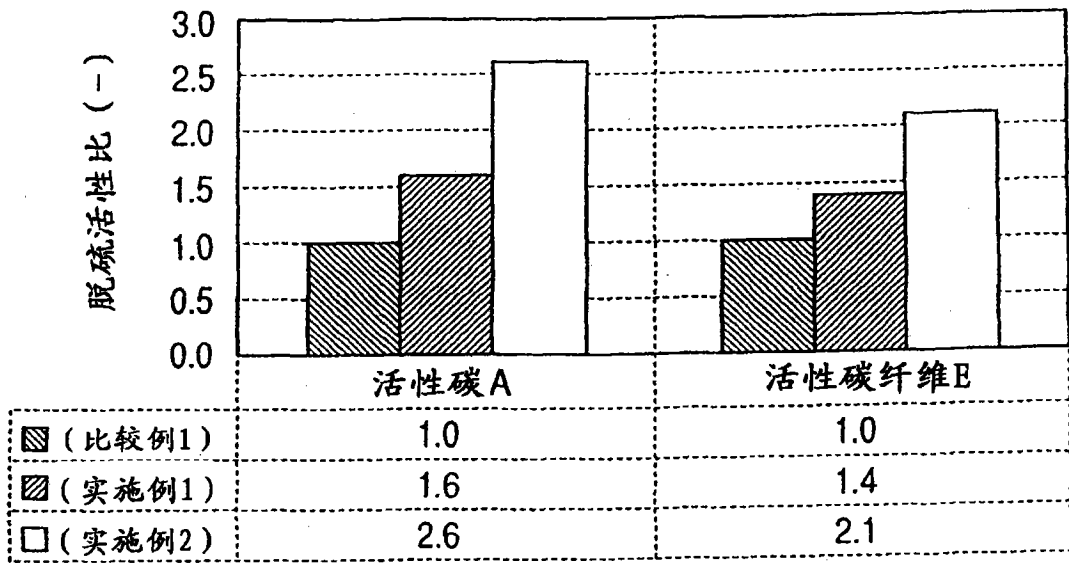


图 1

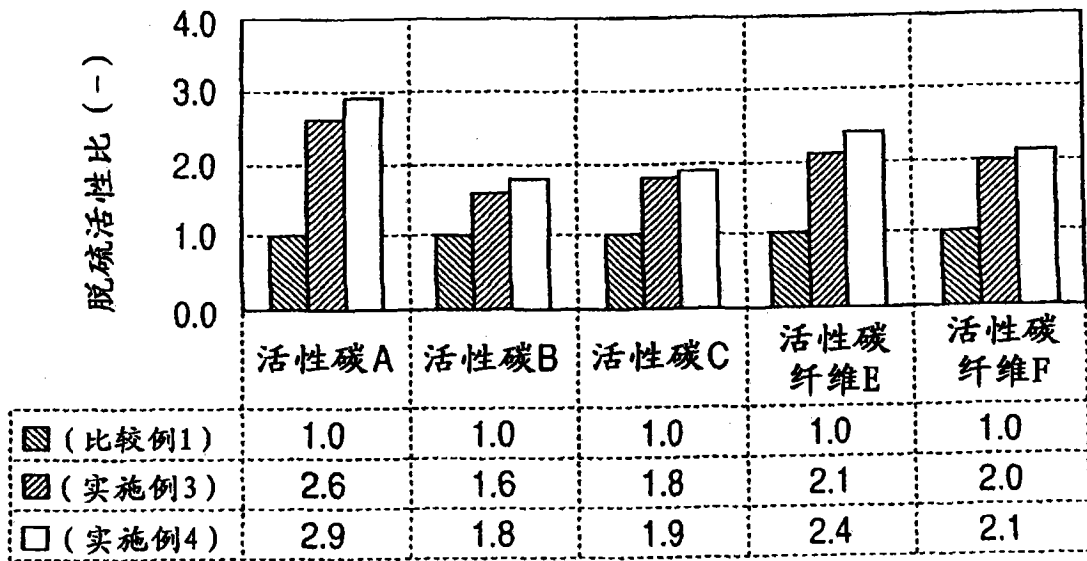


图 2

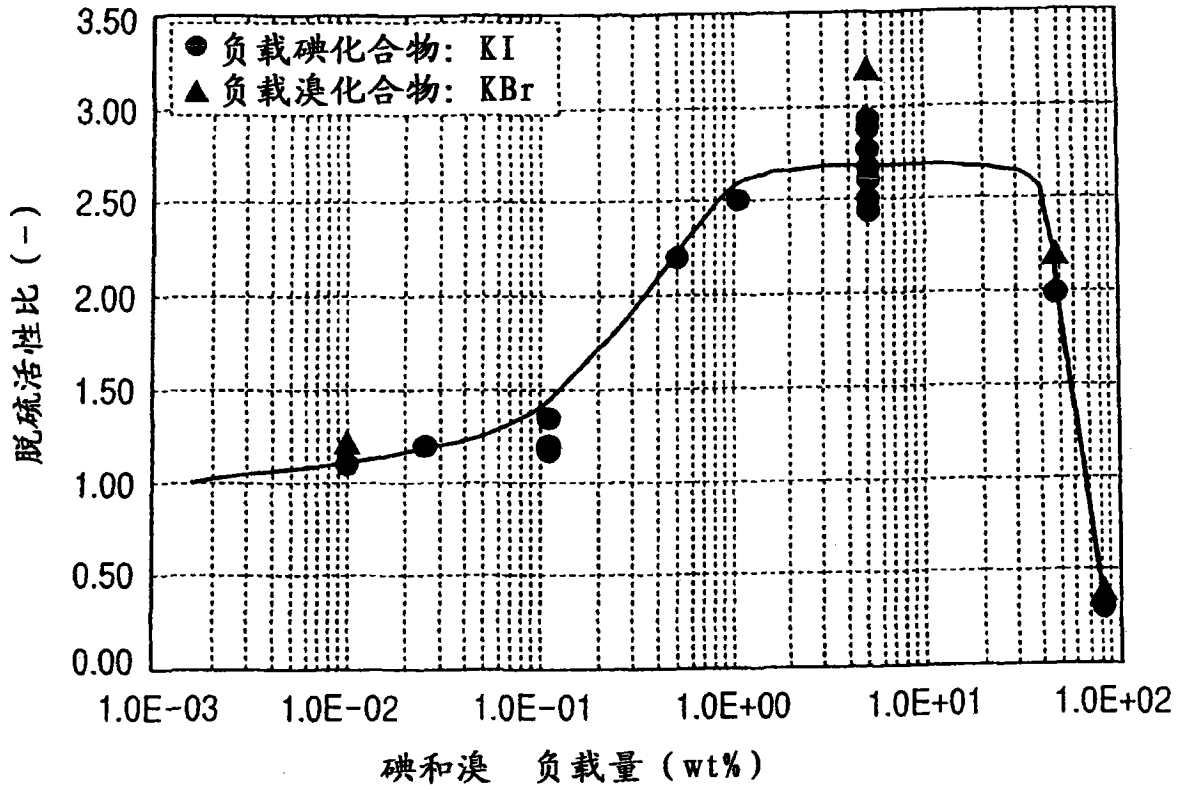


图 3

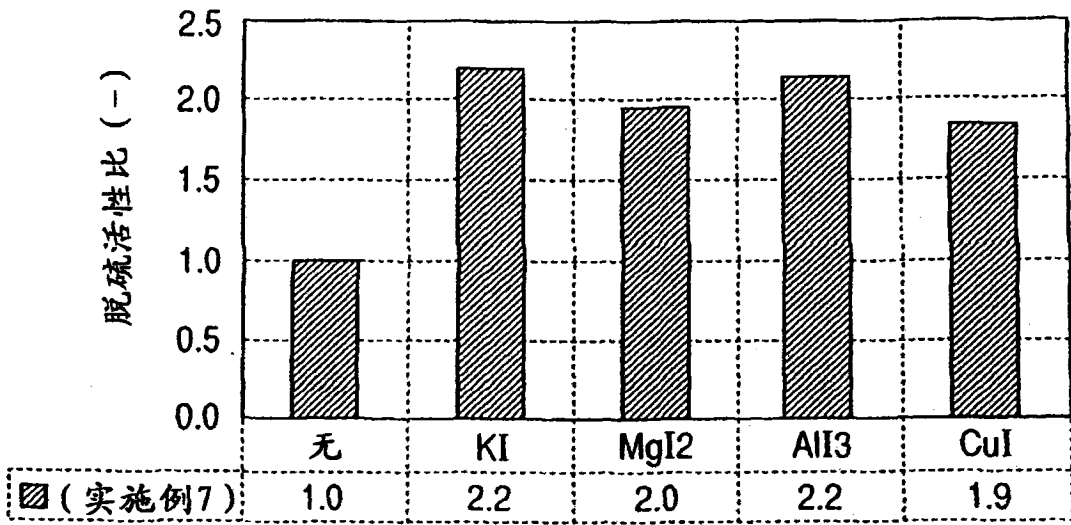


图 4

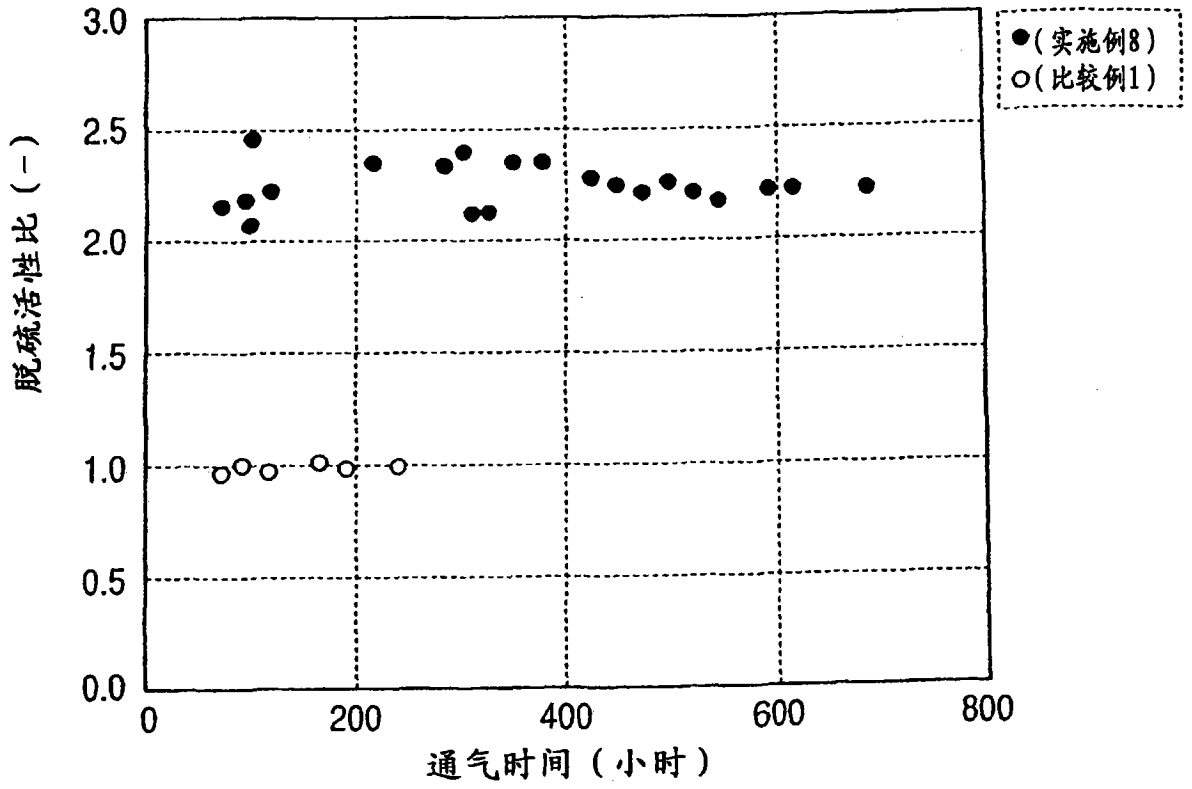


图 5

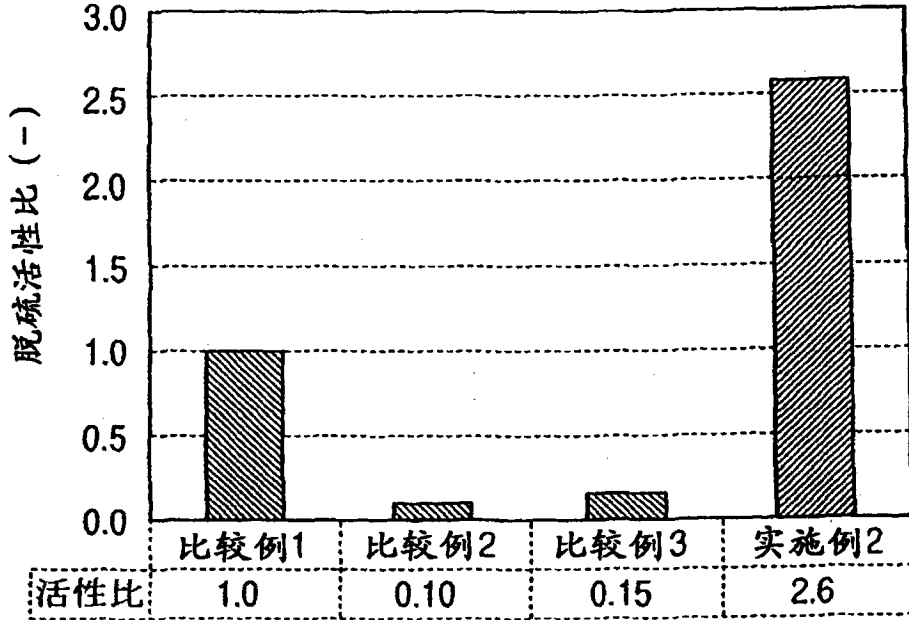


图 6

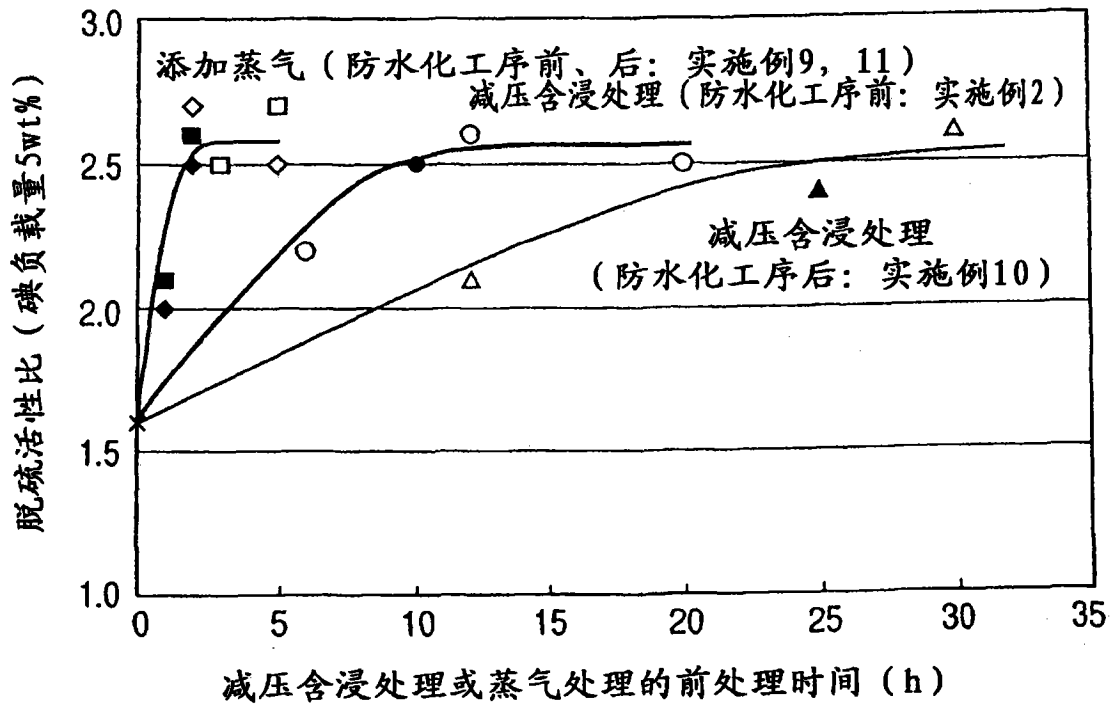


图 7

活性炭 催化剂	处理条件差别	图中标记	处理时间 (h)	碘负载量 (wt%)	脱硫活性比 (-)
实施例1	—	—	0	5	1.6
实施例2	25℃	○	6		2.2
			12		2.6
			20		2.5
	60℃	●	10		2.5
实施例9	GHSV=5-10h <sup>-1</sup>	◇	2		2.7
			5		2.5
	GHSV=15-20h <sup>-1</sup>	◆	1		2.0
			2		2.5
实施例10	25℃	△	12		2.1
			30		2.7
	60℃	▲	25		2.4
实施例11	GHSV=5-10h <sup>-1</sup>	□	3		2.5
			5		2.7
	GHSV=15-20h	■	1		2.1
			2		2.6

图 8

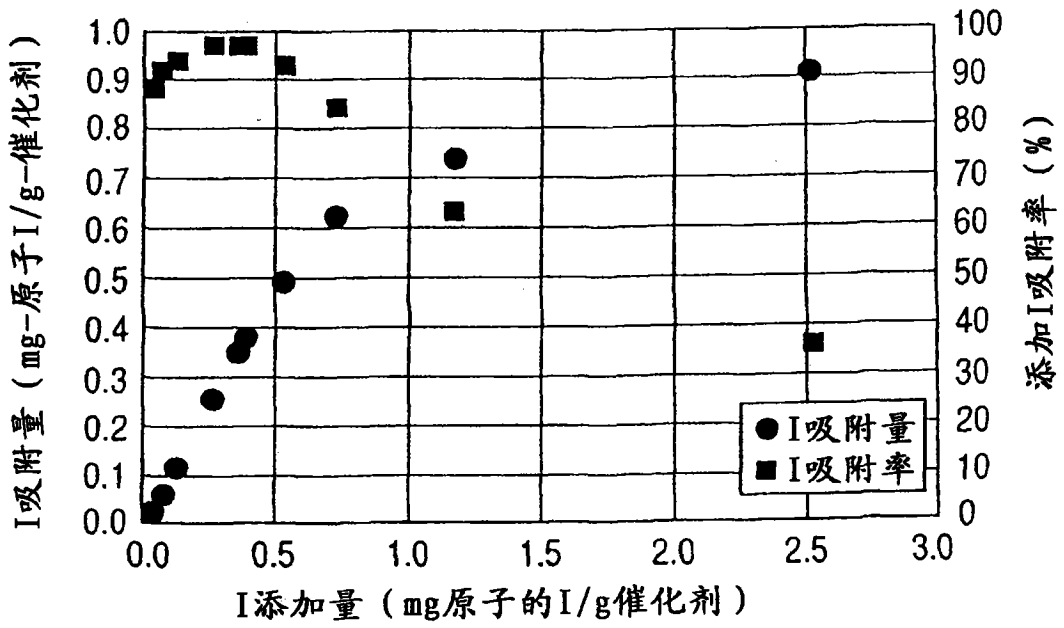


图9

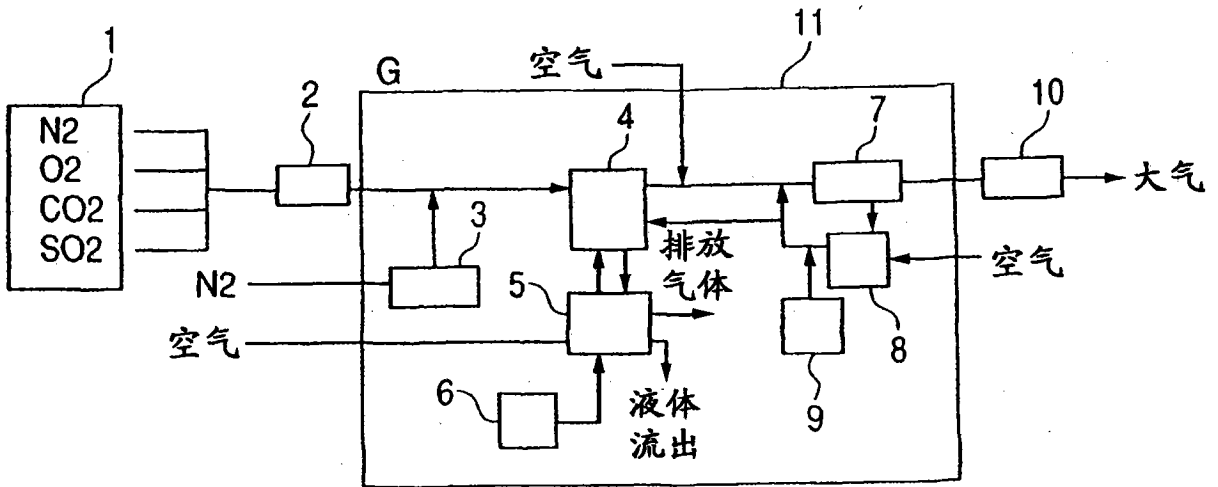


图10

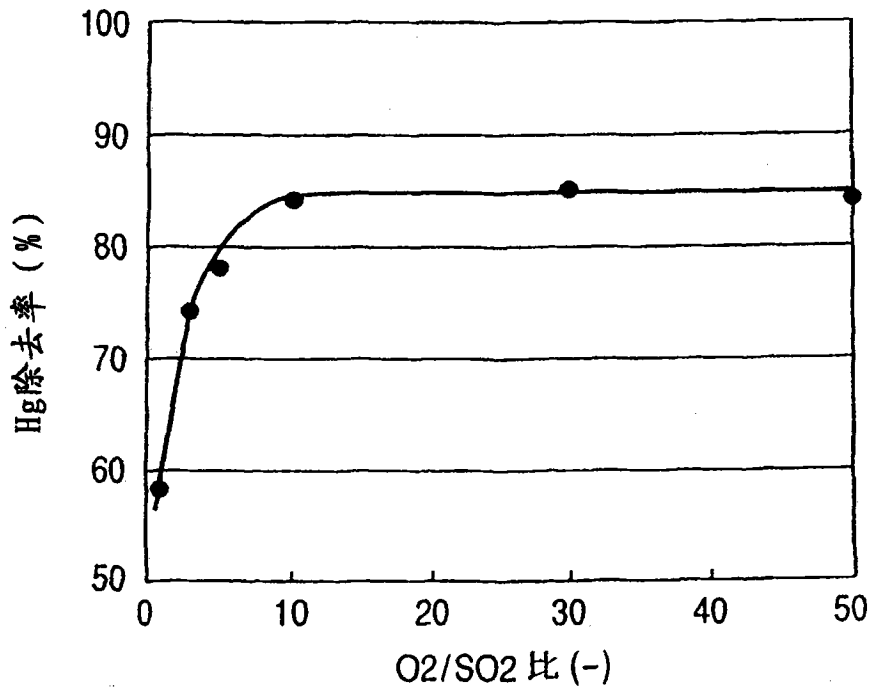


图 11