

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-504427

(P2008-504427A)

(43) 公表日 平成20年2月14日(2008.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C I O L 5/00 (2006.01)	C I O L 5/00	4 H O 1 5
C I O L 10/00 (2006.01)	C I O L 10/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-519196 (P2007-519196) (86) (22) 出願日 平成17年4月8日 (2005.4.8) (85) 翻訳文提出日 平成19年2月27日 (2007.2.27) (86) 国際出願番号 PCT/US2005/011881 (87) 国際公開番号 W02006/006978 (87) 国際公開日 平成18年1月19日 (2006.1.19) (31) 優先権主張番号 60/583,420 (32) 優先日 平成16年6月28日 (2004.6.28) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 507002343 ノックス・ツー・インターナショナル・リミテッド NOX II INTERNATIONAL, LTD. アメリカ合衆国44224オハイオ州ストウ、メドローーク・トレイル4281番 (74) 代理人 100081422 弁理士 田中 光雄 (74) 代理人 100101454 弁理士 山田 卓二 (74) 代理人 100083356 弁理士 柴田 康夫 (74) 代理人 100104592 弁理士 森住 憲一
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素質燃料の燃焼から生じる硫黄ガスの放出の低減

## (57) 【要約】

燃焼相後に硫黄および他の所望されない化合物を捕捉し、および非反応性セラミック様形態で保持する、石炭または他の炭素質燃料を燃焼させる方法。該方法は、好ましくは酸化性陰イオン(例えば、硝酸イオンおよび亜硝酸イオン、好ましくはカルシウムを塩基とする)を含有する、多元素アルカリ粉末および/または吸着剤を添加することを含む。種々の実施態様において、改善材料は、多元素を含有する複合粉末および/または液体中に付与される場合、そうではなく材料の個々のものに基づいて達成されるよりも、高い硫黄捕捉をもたらす。好ましい実施態様において、吸着剤は、灰の融点を最小化または低減する元素を含有する。これは、灰の凝集性および靱性を低下させるので、ボイラー上の灰の蓄積の低減およびより良好な熱電導が得られる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硫黄含有炭素質燃料の燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄ガスの量を低減する方法であって、

硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウムまたはその両方を含んでなる吸着剤組成物を、炭素質燃料上に付与する工程と、

炭素質燃料を燃焼させる工程と

を含む、方法。

## 【請求項 2】

吸着剤組成物は、亜硝酸カルシウムと硝酸カルシウムとを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

吸着剤組成物は、臭化カルシウムをさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

硝酸カルシウムと亜硝酸カルシウムとを含んでなる水溶液を、燃料上に付与することを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

6 乾燥重量 % までの吸着剤組成物を、燃料上に添加することを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

3 乾燥重量 % までの吸着剤組成物を、燃料上に付与することを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

1.5 乾燥重量 % までの吸着剤組成物を、燃料上に付与することを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

吸着剤組成物は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウムおよび酸化鉄をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

吸着剤は、酸化マグネシウムをさらに含んでなる、請求項 8 に記載の方法。

30

## 【請求項 10】

酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウムおよび酸化鉄を含んでなる粉末組成物を、炭素質燃料上に添加することを含む、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 11】

粉末組成物は、ポルトランドセメントを含んでなる、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

粉末組成物は、ドロマイトおよび焼成ドロマイトからなる群から選択されるドロマイト物質を含んでなる、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 13】

硝酸カルシウムと亜硝酸カルシウムとを含んでなる水溶液を、粒状炭素質燃料上に付与する工程と、

40

粉末組成物を、該湿った燃料上に添加する工程と

を含む、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 14】

燃料は、褐炭を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

燃料は、瀝青炭を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 16】

燃料は、無煙炭を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 17】

50

硫黄含有炭素質燃料の燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄ガスの量を低減する方法であって、

20～50重量%のポルトランドセメントと、

20～40重量%の酸化カルシウムと、

15～25重量%のドロマイトおよび焼成ドロマイトからなる群から選択されるドロマイト物質と、

5～15重量%のアルミノケイ酸塩粘土と

を含んでなる吸着剤組成物を、炭素質燃料上に付与する工程と、

炭素質燃料を燃焼させる工程と

を含む、方法。

10

【請求項18】

粘土は、カルシウムモンモリロナイト、カオリンまたはそれらの組合せを含んでなる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

吸着剤組成物は、約30重量%のポルトランドセメントと、約40重量%の酸化カルシウムと、約20重量%のドロマイトと、約10重量%の粘土とを含んでなる、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

吸着剤組成物は、硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一つの酸化性塩をさらに含んでなる、請求項17に記載の方法。

20

【請求項21】

水溶液中に、少なくとも一つの酸化性塩を付与することを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

炭素質燃料は、石炭を含んでなる、請求項17に記載の方法。

【請求項23】

石炭は、4重量%未満の硫黄を含んでなる、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

石炭は、3重量%未満の硫黄を含んでなる、請求項22に記載の方法。

【請求項25】

石炭は、2重量%未満の硫黄を含んでなる、請求項22に記載の方法。

30

【請求項26】

石炭は、4重量%超の硫黄を含んでなる、請求項22に記載の方法。

【請求項27】

6重量%までの吸着剤組成物を、燃料上に付与することを含む、請求項17に記載の方法。

【請求項28】

硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムの少なくとも一つを含んでなる固体と、水とを含んでなる液体吸着剤を、さらに付与することを含む、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

炭素質燃料の重量に基づいて、3重量%までの粉末組成物と、1.5重量%までの液体吸着剤中の固体とを付与することを含む、請求項28に記載の方法。

40

【請求項30】

硫黄および/または水銀を含有する石炭の燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄ガスおよび/または水銀を低減する方法であって、

ポルトランドセメントと、

少なくとも一つの水溶性塩素含有無機化合物と、

酸化カルシウムと、

必要に応じてアルミノケイ酸塩粘土と、

ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化ナトリウ

50

ムおよび酸化カリウムからなる群から選択されるアルカリ金属塩と  
を含んでなる粉末吸着剤組成物を、炭素質燃料上に付与する工程と、  
炭素質燃料を燃焼させる工程と  
を含む、方法。

【請求項 3 1】

少なくとも一つの塩素含有無機化合物は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩素酸ナトリウムおよび塩素酸カリウムからなる群から選択される可溶性塩を含んでなる、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

粘土は、メタカオリンを含んでなる、請求項 3 0 に記載の方法。

10

【請求項 3 3】

粉末組成物は、

20 ~ 30 重量 % のポルトランドセメントと、

2 ~ 5 重量 % の水溶性塩素含有無機化合物と、

20 ~ 40 重量 % の酸化カルシウムと、

20 ~ 30 重量 % の粘土と、

1 ~ 9 重量 % のアルカリ金属塩と

を含んでなる、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 4】

吸着剤組成物は、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩およびアルカリ土類金属亜硝酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの酸化性塩をさらに含んでなる、請求項 3 0 に記載の方法。

20

【請求項 3 5】

酸化性塩は、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウムまたはそれらの組合せを含んでなる、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩およびアルカリ土類金属亜硝酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの酸化性塩を含んでなる液体吸着剤を、炭素質燃料上にさらに付与することを含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 7】

酸化性塩は、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウムおよびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 3 6 に記載の方法。

30

【請求項 3 8】

ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属塩と、水とを含んでなる液体吸着剤を、炭素質燃料上にさらに付与することを含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 9】

炭素質燃料の重量に基づいて、6 重量 % までの粉末組成物を付与することを含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 4 0】

炭素質燃料は、石炭を含んでなる、請求項 3 0 に記載の方法。

40

【請求項 4 1】

石炭は、褐炭を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 2】

石炭は、瀝青炭を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 3】

石炭は、無煙炭を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 4】

石炭は、2 重量 % 以上の硫黄を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 5】

50

石炭は、3重量%以上の硫黄を含んでなる、請求項40に記載の方法。

【請求項46】

石炭は、4重量%以上の硫黄を含んでなる、請求項40に記載の方法。

【請求項47】

硫黄含有石炭の燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄ガスを低減する方法であって、可溶性金属硝酸塩および可溶性金属亜硝酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの可溶性塩を含んでなる固体と、水とを含んでなる液体吸着剤を、石炭上に付与する工程と、  
カルシウムを含んでなる粉末吸着剤組成物を、石炭上に付与する工程とを含み、  
ここで貯蔵エネルギーを放出するための石炭の燃焼に際して、液体吸着剤および粉末吸着剤を付与することなく石炭を燃焼した場合に製造される量に比べて、燃焼生成物中の硫黄ガスの量は低減し、および灰中の硫黄の量は増大する、  
方法。

【請求項48】

液体吸着剤は、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩またはそれらの組合せを含んでなる、請求項47に記載の方法。

【請求項49】

液体吸着剤は、硝酸カルシウムと亜硝酸カルシウムとを含んでなる、請求項47に記載の方法。

【請求項50】

6重量%までの固体と、6重量%までの粉末吸着剤とを付与することを含む、請求項47に記載の方法。

【請求項51】

3重量%までの固体と、3重量%までの粉末吸着剤とを付与することを含む、請求項47に記載の方法。

【請求項52】

粉末吸着剤組成物は、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄およびマグネシウムを含んでなる、請求項47に記載の方法。

【請求項53】

粉末吸着剤組成物は、  
ポルトランドセメントと、  
酸化カルシウムと、  
必要に応じてアルミノケイ酸塩粘土と、  
ドロマイトおよび焼成ドロマイトからなる群から選択されるドロマイト物質と  
を含んでなる、請求項47に記載の方法。

【請求項54】

粉末吸着剤組成物は、  
ポルトランドセメントと、  
酸化カルシウムと、  
少なくとも一つの水溶性塩素含有無機化合物と、  
アルミノケイ酸塩粘土と、  
ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酸化カリウム  
および酸化ナトリウムからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属塩と  
を含んでなる、請求項47に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素質材料の燃焼の際の硫黄ガスの放出を低減するための方法および組成物に関する。特に、粉末および液体吸着剤組成物を、石炭に添加して硫黄を灰中に捕捉し、および雰囲気中への酸化硫黄の放出を防止する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

経済成長および国民の幸福を維持するのに必要な費用効果の高いエネルギー源は、同定および開発が困難になってきている。燃料(例えば、油、ガスおよびプロパン)の費用の増大により、他の利用可能なエネルギー源が広範囲に調べられている。最も費用効果の高いエネルギー源の2つは、原子力発電および石炭発電である。核エネルギーおよびその長期間廃棄の難問に関する国民一般の懸念を考えると、石炭発電がより重要視される。

## 【0003】

かなりの石炭資源が米国および他の場所に存在する。ある推定によれば、既知の埋蔵量は、次の二世紀に必要とされる我々のエネルギーの大部分を満たすことができる。米国において、低いBTU値の石炭は、ワイオミング州/モンタナ州のパウダーリバーベイスンで発見されており、褐炭は中北部(ノースおよびサウスダコタ州)に埋蔵されており、亜瀝青炭はペンシルベニア州、オハイオ州およびウェストバージニア州のイーストピッツバーグの境界に埋蔵されており、および瀝青炭はイリノイベイスンで発見されている。パウダーリバーベイスンの石炭を除いて、米国の石炭は、高い硫黄含量を有することを特徴とする傾向がある。低硫黄石炭は、他の場所に輸送されて比較的きれいな燃焼用燃料を与えるけれども、現地生産の石炭を燃焼することは、設備にとって、より費用効果が高い。このことは、ほぼ世界中において、高硫黄石炭を燃焼して社会のエネルギー需要を満足させることを意味する。

## 【0004】

高硫黄石炭の燃焼は、かなりの量の硫黄含有ガスを放出する。硫黄含有ガスは、石炭燃焼施設から漏れ出す場合、酸性雨および他の有害な効果を生じさせ得る。設備および他の石炭消費者は、労働者および顧客の環境および健康を保護するため、発電所および石炭発電ボイラーから放出される硫黄の量を低減し、または排除するための努力を常にしている。一つの有効な戦略は、古い石炭燃焼施設に硫黄捕捉用ウェットスクラバーを後から取り付けることを含む。この設備は、典型的にサイズが大きく、および工場から生じたエネルギーの5%までを消費する。この設備は、広く使用されているが、その費用は、大抵、非常に高く、結局、消費者または地方税納付者が分担しなければならない料金の値上げを導く。

## 【0005】

ウェットスクラビングに代わる硫黄除去手段は、硫黄吸着材料および硫黄固定材料の石炭への付与である。適用が容易であるため、およびウェットスクラビング操作に必要な設備の高い資本費用を削除するため、この領域で多くの研究がなされてきた。硫黄吸着剤を直接的に石炭に付与することは、炉ガスの長い保持時間の利点を有することになるので、より大きい硫黄捕捉を可能にする。

## 【0006】

Kindigによる米国特許第4,824,441号は、硫黄捕捉を改善する試みにおいて試験した幾つかの方法を議論している。Kellyらは、硫黄吸着剤は、燃焼ゾーンの高いピーク温度を避けるために、下流で注入すべきであると結論付けた(乾燥 $\text{SO}_2$ および同時に存在する $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ の制御技術に関する最初の合同シンポジウム、EPA 600/9-85-020a、書類番号14、1985年7月)。カルシウム系吸着剤の滞留時間は、炉の1800~2250°F。ゾーンにおいて最大化すべきであることが提案された。Dykemaにより行われた研究(米国特許4,807,542)は、改善剤として、 $\text{CaO}$ と組み合わせた場合に硫黄捕捉の最適化を支援するため、ケイ素の使用を提案する。Steinbergは、米国特許第4,602,918号および同第4,555,392号において、石炭用吸着剤としてポルトランドセメントの使用を提案している。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

これらの参考文献が示しているように、石炭の燃焼から生じる硫黄、窒素、水銀および

10

20

30

40

50

塩素の費用効果の高い改善が必要とされている。高硫黄石炭資源を効果的に開発し、利用するために、より効率的な、かつ、より費用が低い除去技術が、なお必要とされる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

種々の実施態様において、本発明は、硫黄および他の所望されない化合物が燃焼相の後に捕捉され、非反応性セラミック様形態で保持される、石炭または他の炭素質燃料の燃焼方法を提供する。種々の実施態様において、種々の液体および粉末吸着剤を燃焼前に石炭に添加して、揮発性燃焼生成物からの硫黄および他の所望されない要素を除去する。

【0009】

種々の実施態様において、本発明の方法は、多元素アルカリ粉末を利用するカルシウムおよびセラミック系マトリックスおよび/または強酸化性カルシウムおよび臭化物系硝酸塩および亜硝酸塩中に硫黄を捕捉することを含む。これらの改善材料が多元素を含有する複合粉末で付与される場合、そうではなくこれらの元素の個々のものに基づいて達成されるよりも、優れた硫黄捕捉をもたらす。幾つかの実施態様において、材料はベントナイトおよびメタカオリンを含有する。これらは、灰の融点の上昇を支援し、かくして酸化を最小限にし、および灰の靱性、粘着性、およびスラッシングを低減させる。

【0010】

粉末吸着剤組成物は、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄、およびマグネシウムの供給源を与える無機材料を含有する。好ましい実施態様において、粉末吸着剤は、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、必要に応じて粘土、およびドロマイト物質を含有する。燃焼前の石炭への粉末吸着剤の添加は、石炭の燃焼の間に生じる硫黄ガスの量を軽減もしくは低減するか、または、同時に燃焼後の灰中に含有される硫黄の量を増大させることを見出した。有利には、吸着剤は、石炭に6重量%までのレベルで添加することができ、これにより燃焼の間の灰の大きな蓄積を避けることができる。

【0011】

種々の実施態様において、硫黄の量ばかりでなく、燃焼ガス中の水銀および/または塩素の量を低減する粉末吸着剤が与えられる。水銀の軽減または低減のための好ましい粉末吸着剤は、上記の金属に加えて、水溶性塩素含有無機化合物を含んでなる成分を含有する。さらに、水銀吸着剤は、好ましくはケイ酸カリウムおよびナトリウム、水酸化カリウムおよびナトリウム、および酸化カリウムおよびナトリウムからなる群から選択されるさらなる成分を含有する。好ましい実施態様において、水銀吸着剤は、ポルトランドセメント、塩化ナトリウム、酸化カルシウム、メタカオリン、およびケイ酸塩、水酸化物および酸化物からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属塩を含有する。

【0012】

好ましい実施態様において、各々の粉末吸着剤は、酸化性陰イオンを吸着剤組成物に与える成分をさらに含んでなる。好ましい酸化性陰イオンとしては、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンが挙げられる。酸化性陰イオンは、硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムの形態で、または他の酸化性陰イオン塩として、そうではなく吸着剤組成物および他の因子中に与えられたカルシウムのレベルに応じて、添加することができる。

【0013】

酸化性陰イオンは、粉末吸着剤組成物に、固体無機塩の形態で添加することができる。好ましい実施態様において、酸化性陰イオン、例えば、亜硝酸イオンおよび硝酸イオンは、石炭に別々の工程で付与される。好ましい実施態様において、酸化性陰イオンを含んでなる無機塩を約20%~80%含んでなる水溶液が石炭に付与される。好ましくは、該溶液は、粉末吸着剤が付与される前に、石炭に付与される。

【0014】

好ましい実施態様において、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンのカルシウム塩または他の塩を含んでなる液体吸着剤を、石炭に付与する。その後、上記粉末吸着剤系を、湿った石炭に付与して、可燃性石炭組成物を形成させる。あるいは、硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムを含有する液体または固体吸着剤組成物を、石炭に添加し、そして、雰囲気中

10

20

30

40

50

に放出される硫黄ガスの量の低減が観察され、同時に灰中の硫黄の量の増加が観察されるのを伴いつつ、石炭をさらに燃焼してもよい。

【0015】

吸着剤は、未処理の石炭または破碎および粉碎した燃料に直接添加することができる。液体吸着剤は、燃料がベルトまたは他の輸送系によって送られるときに、スプレーバー系を通じて燃料に直接添加することができる。あるいは、該液体は、燃焼前に燃料が液体吸着剤と混合される混合機中に添加してもよい。粉末吸着剤は、好ましくは燃焼前に混合機系中の破碎または粉碎した燃料に添加する。議論したように、好ましい実施態様において、粉末吸着剤は、予め液体吸着剤系で湿らせた石炭に添加する。吸着剤は、燃焼の間に吸着剤と燃料との間の接触時間が最大となるように添加することが好ましい。また、このことによって、ボイラー中のカルシウムおよび硫黄元素の焼成が好ましい程度になる。都合のよいことには、液体硫黄吸着剤は、通常、1と2との間の吸着剤と硫黄との比率で添加する。このような添加レベルは、通常、硫黄および約2%～約4.5%の範囲の硫黄含量を有する燃料を吸着するのに十分である。典型的な添加は、供給した未処理燃料の重量に対して、約6重量%の吸着剤を添加することを含む。

10

【0016】

種々の実施態様において、本発明の方法は、多元素アルカリ粉末を、必要に応じて酸性陰イオン(例えば、硝酸イオンおよび亜硝酸イオン、好ましくはカルシウムを塩基とする)と共に利用する、カルシウムおよびセラミック系マトリックス中への硫黄の捕捉を含む。改善材料が多元素を含有する複合粉末で付与される場合、そうではなく材料の個々のものに基づいて達成されるよりも、高い硫黄捕捉をもたらす。好ましい実施態様において、粉末吸着剤は、鉄および他の元素と結合した粘土を含有する。存在するこれらの元素は、灰の融点を最小化または低下させる役割を果たすと考えられている。これは、灰の凝集性および靱性を低下させるので、その結果、ボイラー上のより小さい灰の蓄積およびより良好な熱伝導が得られる。この燃焼の間のボイラー上の灰のスラッシングまたは蓄積の最小化は、本発明の組成物および方法の使用の利点を与える。

20

【0017】

本発明が適用可能なさらなる分野は、以下の詳細な説明から明らかとなる。詳細な説明および特定の実施例は、幾つかの本発明の好ましい実施態様を示しているけれども、例示のみの目的を意図しており、本発明の範囲を限定することを意図しないことを理解すべきである。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下の好ましい実施態様の説明は、単なる例示に過ぎず、本発明、その用途またはその使用を限定することを意図したものではない。

【0019】

種々の実施態様において、本発明は、液体および粉末吸着剤組成物、およびそれらの炭素質燃料への付与方法を提供する。石炭は、本発明の実施態様における使用に好ましい炭素質燃料である。硫黄を含有する石炭または他の炭素質燃料が燃焼する場合、硫黄ガスが雰囲気中に放出される。同様に、石炭または他の炭素質燃料が塩素または水銀を含有する場合、それらの元素は雰囲気中に放出され得る。かくして放出される硫黄、塩素、および水銀は、そうでなければ雰囲気を汚染するので、本発明の液体および粉末吸着剤を使用することによって、その放出を防止または低減することが望ましい。

40

【0020】

本発明の方法および組成物の実施態様の幾つかを用いることによって、貯蔵エネルギーを放出するための炭素質燃料の燃焼に際して、本発明の液体および/または粉末吸着剤組成物を付与することなく炭素質燃料を燃焼させることによって生成される硫黄ガスおよび灰の硫黄の量に対して、それぞれ、燃焼生成物中の硫黄ガスの量は低減し、および灰中の硫黄の量は増大する。

【0021】

50

本発明の液体および吸着剤組成物は、組成物中の活性元素および化合物の供給源である種々の無機成分を含有する。該成分の幾つかは、水溶性であり、および好都合には、液体吸着剤組成物の一部として付与される。本発明の吸着剤組成物の他の成分は、水不溶性であり、したがって、混合を含む種々の物理的方法によって、好ましくは固体として、またはいわゆる粉末組成物の一部として、炭素質燃料に添加される。種々の実施態様において、液体および粉末吸着剤組成物の両方を炭素質燃料に添加して、以下に議論する本発明の利点を達成することが好ましい。

#### 【0022】

他の実施態様において、炭素質燃料上への種々の粉末および/または液体吸着剤組成物の付与または添加生成物である可燃性炭素質燃料組成物が提供される。本発明の可燃性炭素質燃料組成物の実施において、炭素質燃料に付与されて該組成物を与える無機材料は、本発明の種々の液体および粉末吸着剤の付与を含む種々の方法で添加することができることが適当である。

#### 【0023】

種々の好ましい実施態様において、本発明の組成物および方法は、炭素質燃料の燃焼に際して雰囲気中に放出される水銀および他の有害な元素の量を改善または軽減するために使用することができる。以下にさらに議論されるように、放出される水銀または塩素の量を低減する組成物および方法が創作され、および、より直接的に硫黄ガスの改善をもたらす組成物についてと本質的に同じ方法で実施される。

#### 【0024】

一実施態様において、本発明は、吸着剤組成物を炭素質燃料上に付与し、そして炭素質燃料を燃焼させて貯蔵されたエネルギーを放出させる方法を提供する。吸着剤組成物は、カルシウムイオン源および酸化性陰イオン源を含有する。酸化性陰イオンは、最終的に燃焼した炭素質燃料の灰になるスルフェートおよび他の不揮発性成分への、炭素質燃料中の硫黄の酸化を促進させるものである。酸化性陰イオンの限定されない例としては、硝酸陰イオンおよび亜硝酸陰イオンが挙げられる。好ましい実施態様において、吸着剤組成物は、亜硝酸カルシウムおよび/または硝酸カルシウムを含有する。種々の実施態様において、吸着剤組成物は、臭化カルシウムをさらに含んでなる。

#### 【0025】

本発明の一実施態様において、吸着剤組成物を、カルシウムおよび酸化性陰イオンを含有する水溶液を炭素質燃料上に付与することによって、炭素質燃料上に付与する。有効量の吸着剤組成物を炭素質燃料上に付与して、燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄ガスの量を低減させる。種々の実施態様において、6%までの吸着剤組成物を燃料上に添加する。種々の他の実施態様において、3%までのまたは1.5%までの吸着剤組成物を燃料に付与する(百分率は燃料の乾燥重量に基づく)。同様に、より高い量の吸着剤を付与することもできる。

#### 【0026】

種々の他の好ましい実施態様において、吸着剤組成物は、燃焼の間に放出される硫黄ガスの量を低減するのに役立つことが示される種々の元素の無機供給源をさらに含有する。好ましい実施態様において、吸着剤組成物は、ケイ素の無機供給源、アルミニウムの無機供給源、および鉄の無機供給源をさらに含有する。好ましくは、吸着剤は、マグネシウムの無機供給源をさらに含んでなる。吸着剤は、さらなるカルシウムの不溶性無機供給源、例えば、酸化カルシウムを含有し得る。限定されない例において、方法は、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄、およびマグネシウムを含有する粉末組成物を、炭素質燃料上に添加することを含んでなる。元素は、成分の形態、例えば、ポルトランドセメント、ドロマイトおよび焼成ドロマイトの形態で与えることができる。特に好ましい実施態様において、方法は、硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムを含有する水溶液を、粒状炭素質燃料(例えば、石炭)上に付与する工程と、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄およびマグネシウムを含有する粉末組成物を、該湿った燃料上に添加する工程を含んでなる。

#### 【0027】

別の実施態様において、吸着剤組成物は、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、ドロマイトおよび焼成ドロマイトからなる群から選択されるドロマイト物質を含有し、好ましくはアルミノケイ酸塩粘土を含有する。好ましくは、吸着剤組成物および燃料の乾燥重量に基づいて、6重量%までの、3重量%までの、または1.5重量%までの吸着剤組成物を、燃料上に添加する。

#### 【0028】

粘土は、広範な材料から選択することができる。好ましい粘土としては、カルシウムモンモリロナイト、ナトリウムモンモリロナイト、カオリン、およびそれらの組合せが挙げられる。限定されない例において、吸着剤組成物は、約20%～約50重量%のポルトランドセメント、約20%～約40重量%の酸化カルシウム、約15%～約25重量%のドロマイト物質、および約5～約15重量%の粘土を含んでなる。典型的な吸着剤組成物は、約30重量%のポルトランドセメント、約40重量%の酸化カルシウム、約20重量%のドロマイト物質、および約10重量%の粘土を含んでなる。

10

#### 【0029】

吸着剤組成物は、可溶性金属硝酸塩、可溶性金属亜硝酸塩、およびそれらの組合せからなる群から選択される酸化性塩をさらに含んでなり得る。好ましい可溶性金属硝酸塩および亜硝酸塩としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のものが挙げられる。硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウム、ならびにそれらの組合せが特に好ましい酸化性塩である。

#### 【0030】

吸着剤組成物が酸化性塩を含有する場合、酸化性塩は、上記で議論した可溶性金属硝酸塩および亜硝酸塩を含有する水溶液の状態では燃料に付与することができる。したがって、好ましい実施態様において、硝酸塩および/または亜硝酸塩(例えば、硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウム)の溶液は、水溶液の状態では燃料に付与することができ、続いて、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、上記のようなドロマイト物質、および好ましくは上記のような粘土を含有する固体または粉末吸着剤組成物を付与することができる。好ましくは、6重量%までの吸着剤組成物が燃料に付与される。種々の実施態様において、3重量%までの上記のような粉末組成物および3重量%までの液体吸着剤組成物を付与することができる。特に好ましい実施態様において、炭素質燃料の重量に基づいて、3重量%までの粉末組成物を燃料に付与することができ、ならびに1.5重量%までの液体吸着剤中の固体を付与することができる。

20

30

#### 【0031】

粉末吸着剤組成物を炭素質燃料上に付与し、そして燃料を燃焼させる別の実施態様において、燃料に付与される吸着剤組成物は、ポルトランドセメント、少なくとも一つの水溶性塩素含有無機化合物、酸化カルシウム、必要に応じておよび好ましくは粘土、およびケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化ナトリウムおよび酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属塩を含有する。幾つかの実施態様において、このような粉末吸着剤組成物の添加は、燃焼生成物中の水銀の量ならびに硫黄の量を低減させることが見出された。

#### 【0032】

水溶性塩素含有無機化合物は、石炭からの水銀と相互作用して不揮発性燃焼生成物を形成する形態で塩素を与えられている。塩素含有化合物の水溶性は、燃焼前の石炭上へのその吸着、および水銀含有燃料との完全な混合を支援すると考えられている。広範な水溶性塩素含有無機化合物が既知である。限定されない例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩素酸ナトリウム、および塩素酸カリウムが挙げられる。

40

#### 【0033】

水銀および硫黄を改善するために付与される吸着剤組成物は、燃焼工程から放出される硫黄および水銀の量を効果的に排除または低減するのに十分な量で個々の成分を含有する。限定されない典型的な実施態様において、吸着剤組成物は、約20～約30重量%のポルトランドセメント、約2～約5重量%の無機塩素化合物、約20～約40重量%の酸化

50

カルシウム、約 20 ~ 約 30 重量 % の粘土、および約 1 ~ 約 9 重量 % のアルカリ金属塩を含んでなる。吸着剤組成物は、少なくとも一つの上記のような酸化性塩をさらに含んでなり得る。好ましい酸化性塩としては、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、およびそれらの組合せが挙げられる。上記のように、好ましい実施態様は、少なくとも一つの酸化性塩を含有する液体吸着剤を、炭素質燃料上に付与することを含む。液体吸着剤の添加前または添加後、好ましくは添加後、上記粉末吸着剤組成物を燃料と混合することができる。

【0034】

別の好ましい実施態様において、炭素質燃料に添加される液体吸着剤は、上記で議論した酸化性塩または陰イオンではなく、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化ナトリウムからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属塩を含有する。液体吸着剤は、粉末組成物が付与される前または後のいずれかで、炭素質燃料に添加することができる。

【0035】

幾つかの実施態様において、液体吸着剤のみを、さらなる粉末組成物の添加を必要とすることなく、燃焼前に石炭上に付与する。好ましい実施態様において、該液体は、水および溶解した固体から構成される。溶解した固体は、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウムおよびそれらの組合せからなる群から選択されるカルシウム塩、ならびに他の任意の水溶性成分から構成される。好ましい実施態様において、6 重量 % までの液体吸着剤中の固体を石炭上に付与する。6 重量 % を超えて付与することもできるが、しかしながら、固体の添加を最小限に保ち、費用が高い燃焼後の灰の処理の必要性を排除することが望ましい。別の好ましい実施態様において、3 重量 % のまでの液体吸着剤中の固体を石炭上に付与する。好ましい実施態様において、液体吸着剤は、硝酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムの両方を含んでなる。硝酸カルシウムおよび / または亜硝酸カルシウムを含有する液体吸着剤は、通常、約 30 % ~ 約 79 重量 % の水を含有する。水の下限は塩の溶解性によって決定されるが、水の上限は比較的自由である。しかしながら、吸着剤組成物中の水の上限は、噴霧および他の手段によって固体を炭素質燃料上に効率的に添加する要求によって決定される。炭素質燃料の湿潤を支援する他の無機化合物を、液体吸着剤に添加することができることを見出された。例えば、臭化カルシウムを、液体吸着剤に添加して湿潤性を増大させることができる。

【0036】

本発明の方法のさらに別の実施態様において、液体吸着剤を石炭上に付与し、続いて粉末吸着剤組成物を付与する。液体吸着剤は、カルシウムを含有していてもよく、また、含有しなくてもよいが、可溶性金属硝酸塩および可溶性金属亜硝酸塩からなる群から選択される固体の群と水とを含んでなる；臭化カルシウムを、液体吸着剤に添加して湿潤性を増大させることができる。

【0037】

本発明の方法のさらに別の実施態様において、液体吸着剤を石炭上に付与し、続いて粉末吸着剤組成物を付与する。液体吸着剤は、カルシウムを含有していてもよく、また、含有しなくてもよいが、可溶性金属硝酸塩、可溶性金属亜硝酸塩およびそれらの組合せからなる群から選択される固体の群と水とを含んでなる。他の実施態様の場合、好ましい硝酸塩および亜硝酸塩としては、カルシウム塩が挙げられる。本実施態様において、粉末吸着剤組成物は、少なくともカルシウムを含有するものである。好ましい実施態様において、粉末吸着剤組成物は、ケイ素、アルミニウム、鉄、およびマグネシウムをさらに含んでなる。典型的な組成物において、粉末吸着剤は、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、好ましくはアルミノケイ酸塩粘土、およびドロマイトおよび焼成ドロマイトからなる群から選択されるドロマイト物質を含んでなる。別の実施態様において、粉末吸着剤組成物は、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、少なくとも一つの水溶性塩素含有無機化合物、好ましくはアルミノケイ酸塩粘土、およびケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酸化カリウム、および酸化ナトリウムからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属塩を含んでなる。粉末吸着剤組成物が塩素含有無機

化合物を含んでなる場合、該組成物は、燃料の燃焼生成物中の水銀を低減するのに特に適当である。

【 0 0 3 8 】

本発明の方法に加えて、本発明は、種々の可燃性炭素質燃料組成物も提供する。該組成物は、可燃性炭素質燃料組成物の総重量に基づいて、99重量%までの粒状炭素質燃料、および10重量%までの無機材料を含有する。第一の別の実施態様において、無機材料としては、酸化カルシウム、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウムおよびそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも一つのカルシウム化合物；ケイ素の無機供給源；アルミニウムの無機供給源；鉄の無機供給源；および好ましくはマグネシウムの無機供給源が挙げられる。無機材料は、臭化カルシウムをさらに含んでなり得る。典型的な実施態様において、無機材料は、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、好ましくはアルミノケイ酸塩粘土、およびドロマイトおよび焼成ドロマイトからなる群から選択されるドロマイト物質を含んでなる。

10

【 0 0 3 9 】

本発明の一面において、無機材料は、上記液体および/または粉末吸着剤の堆積または付与の結果物である。

【 0 0 4 0 】

別の実施態様において、無機材料としては、ポルトランドセメント、少なくとも一つの水溶性塩素含有無機化合物、アルミノケイ酸塩粘土、およびケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化ナトリウムおよび酸化カリウムからなる群から選択されるアルカリ金属粘土が挙げられる。典型的な実施態様において、無機材料は、

20

約20%～約40重量%のポルトランドセメント、

約20%～約40重量%の酸化カルシウム、

約2%～約5重量%の少なくとも一つの水溶性塩素含有無機化合物、

約20%～約30重量%の粘土、および

約1%～約9重量%のアルカリ金属塩

を含んでなる。

【 0 0 4 1 】

種々の典型的な実施態様において、水溶性塩素含有無機化合物およびアルミノケイ酸塩粘土は、上記の通りである。この実施態様および上記の他の実施態様において、粘土は、多くの適当な無機材料から選択することができる。適当な粘土の限定されない例としては、カルシウムモンモリロナイト、ナトリウムモンモリロナイト、ヘクトライト、スメクタイト、イライト、カオリン、およびメタカオリンが挙げられる。

30

【 0 0 4 2 】

本発明における使用のための炭素質燃料は、供給されたように使用することができ、または本発明の液体および粉末吸着剤組成物を付与するために調製することができる。好ましい実施態様において、石炭を、吸着剤組成物の付与前に均一な大きさ(例えば、-1/4インチ)に粉砕する。液体吸着剤は、粉砕したまたは粉にした燃料に直接添加することができる。液体吸着剤に関して、添加は、燃料がベルトまたは他の輸送系によって送られるときに、スプレーバー系を通じて燃料に直接行うことができる。あるいは、液体吸着剤は、混合機中の粒状燃料に添加することができる。本発明の粉末吸着剤組成物は、通常、粒状石炭に直接付与する。好ましい実施態様において、粒状石炭および固体吸着剤組成物を、混合機または同様の装置中で互いに混合する。あるいは、または加えて、吸着剤組成物を、注入前に、石炭を粉砕する粉砕機中に添加する。

40

【 0 0 4 3 】

石炭は、本発明における使用に好ましい炭素質燃料である。本発明における使用に適当な石炭としては、瀝青炭、無煙炭、および褐炭が挙げられる。他の炭素質燃料としては、限定されないが、種々のタイプの燃料油、石炭油混合物、石炭油水混合物、および石炭水混合物が挙げられる。炭素質燃料が上記のような粒状石炭または他の燃料以外である場合

50

、上記の液体および固体吸着剤の添加方法は、当該分野で既知の原理にしたがって、液体燃料による使用に適応させることができる。

【0044】

ポルトランドセメントは、商品であり、ASTM規格にしたがって、タイプI、II、III、IV、またはVとして例示される。ポルトランドセメントは、ケイ酸ジ-およびトリ-カルシウムから主としてなる。幾つかの実施態様において、それは、高温の窯中で石灰岩を砂と共に燃焼させることによって製造される。得られるクリンカーを、破碎および粉碎してセメント生成物を形成する。

【0045】

ポルトランドセメントの組成は、種々の金属酸化物の重量%によって報告される。特にポルトランドセメントは、約60重量%を超える酸化カルシウム、約20～30重量%の二酸化ケイ素、および約2～6重量%の三酸化アルミニウム、ならびに、通常、より少ない量の酸化鉄(III)および酸化マグネシウム等価物を含む。幾つかの実施態様において、ポルトランドセメントタイプIIIが好ましい。なぜなら、それは、一貫して最も高い酸化カルシウム含量を有するからである。本明細書で議論した種々の実施態様において、かくして記載されたポルトランドセメントは、酸化カルシウム、二酸化ケイ素、二酸化アルミニウム、酸化鉄、および酸化マグネシウムを含むか、または含んでなる。このような表し方は、ポルトランドセメントの組成(これは、上記のように、ASTM規格において定義される)を説明する簡略法であることを理解すべきである。あるいは、ポルトランドセメントおよび本発明の種々の吸着剤組成物の他の無機成分は、カルシウムの供給源、ケイ素の供給源、アルミニウムの供給源、鉄の供給源、およびマグネシウムの供給源を含むと説明される。

【0046】

アルミノケイ酸塩粘土は、本発明の多くの粉末吸着剤組成物において、任意のおよび好ましい成分である。存在する場合、それらは、上記で議論したような広範な材料から選択することができる。種々の実施態様において、好ましい粘土としては、カルシウムモンモリロナイト、ナトリウムモンモリロナイト、カオリンおよびメタカオリンが挙げられる。

【0047】

種々の実施態様において、吸着剤組成物は、水溶性塩素含有無機材料を含む。可溶性塩素含有無機材料の限定されない例としては、可溶性塩化物、亜塩素酸塩、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、および過塩素酸塩が挙げられる。好ましい実施態様において、可溶性塩素含有無機材料は、上記陰イオンを含むアルカリ土類金属塩および上記陰イオンを含むアルカリ金属塩からなる群から選択される。特に好ましくは、ナトリウムおよびカリウム塩である。種々の実施態様において、塩素含有無機材料は、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩素酸カリウムおよび塩素酸ナトリウムからなる群から選択される。塩素含有無機化合物の混合物または組合せも使用することができる。

【0048】

幾つかの実施態様において、本発明の液体吸着剤は、酸化性塩、例えば、カルシウムまたは他のアルカリ土類金属またはアルカリ金属の硝酸塩および亜硝酸塩を含む。好ましい実施態様において、酸化性塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩および亜硝酸塩の両方を含んでなる。亜硝酸塩および硝酸塩の両方が存在する場合、それらの相対比率は、約5:95～95:5の範囲であり得る。好ましい実施態様において、比率は約1:1または50:50である。酸化性塩が硝酸カルシウムまたは亜硝酸カルシウムを含む場合、液体吸着剤は、さらに好ましくは、硝酸カルシウムおよび溶液中の硝酸カルシウムの湿潤力を改善する無機塩を含むし得る。この目的に好ましい湿潤剤は、臭化カルシウムである。10～30重量%の硝酸カルシウム、10～30重量%の亜硝酸カルシウム、および1～10重量%の臭化カルシウムを含むし、残りは水である溶液は、コンクリート用低温硬化助剤として市販されている。

【0049】

液体吸着剤および粉末吸着剤の両方を添加する場合、粉末吸着剤と液体吸着剤との相対

10

20

30

40

50

比率は、約 5 : 95 ~ 95 : 5 であり得る。好ましい実施態様において、本発明の粉末吸着剤組成物と液体吸着剤組成物とを、炭素質燃料に約 1 : 1 の比率で添加する。使用する比率は、二つの吸着剤中の成分の相対濃度、ならびに、二つの吸着剤の各々の成分の可燃性燃料組成物中への導入の所望のレベルに依存する。

#### 【0050】

粉末組成物および液体組成物は、燃料に有効レベルで添加される。可能であれば大量の灰の処理または廃棄の必要性を避けるために、吸着剤組成物の添加を最小限にすることが望ましいことに留意する。好都合には、粉末および/または液体吸着剤組成物中への約 6 重量%まで(すなわち、約 6 重量%以下)の固体材料の添加は、許容可能な結果を導き得ることが分かった。好ましい実施態様において、3 重量%までの粉末組成物および 3 重量%までの液体吸着剤組成物中の固体を、炭素質燃料に添加する。幾つかの実施態様において、3 重量%の粉末組成物および 3 重量%の液体組成物を、燃焼前に燃料に付与する。これは、液体組成物が 50%の固体からなる場合、1.5 重量%の液体組成物の固体を炭素質燃料上に添加することに対応する。

10

#### 【0051】

両方が添加される場合、液体吸着剤組成物および粉末吸着剤組成物の添加順序は、所望の結果を達成するために変えることができる。多くの実施態様において、粉末吸着剤組成物を添加する前に、液体吸着剤組成物を燃料に添加することが好ましい。これは、該湿った燃料上に付与される、粉末成分の付着性を改善する傾向を示す。

20

#### 【0052】

本発明に使用されるドロマイト物質は、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウム材料である。これは、ドロマイトとして、または、別の実施態様において、いわゆる焼成ドロマイトとして市販されている。焼成ドロマイトは、ドロマイト材料の加熱または焼成生成物である。焼成ドロマイトは、酸化マグネシウムと酸化カルシウムとの組合せの材料と考えられている。種々の実施態様において、ドロマイトマグネシウムの添加は、硫黄吸着性を改善するために、ケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩材料のセル構造を開放(open)に保つと考えられている。好ましい実施態様において、ポルトランドセメント中に与えられるマグネシウムに加えて、ドロマイトマグネシウムが与えられる。

#### 【0053】

本発明の方法および組成物を使用することで、燃焼の際の雰囲気中への揮発性硫黄ガスまたは有害な化合物の放出が低減された、石炭および他の炭素質燃料の燃焼がもたらされる。放出される硫黄ガスの有害な健康および環境効果に加えて、施設および他の石炭消費者に対する別の重要な懸案事項は、硫黄酸化物の放出を取り巻く規制計画である。詳細には、米国における現在の規制は、燃焼される石炭 100 万 BTU 当たり 1.2 ポンド(約 550 g)より多くの二酸化硫黄が雰囲気中に放出される場合、石炭施設運営者は、いわゆる汚染クレジットを購入するか、または硫黄ガスの放出をそれ未満のレベルに軽減しなければならないことを要求する。石炭中の硫黄の量に応じて、このような汚染クレジットは、操作の主要な経費となり得る。したがって、硫黄放出をそれ未満のレベルに低減することは利点となるだろう。発電所および他の施設において 100 万 BTU 当たり 1.2 lbs 未満の二酸化硫黄の付随した放出を伴い燃焼され得る石炭は、米国において、コンプライアント石炭と呼ばれる。種々の実施態様において、本発明の組成物および方法は、環境を害することなく、または汚染規制費用の負債を負うことなく、電力を発生させるために、および他の用途のために、燃焼させることができるコンプライアント石炭の製造をもたらす。

30

40

#### 【0054】

本発明を種々の好ましい実施態様に関して説明してきた。さらなる限定されない実施態様を以下の実施例に示す。

#### 【0055】

本発明の上記説明は、それ自体単なる例示であり、したがって、本発明の主旨から逸脱することがない変形は、本発明の範囲内であることが意図される。このような変形は、本

50

発明の精神および範囲から逸脱するとみなされない。

【実施例】

【0056】

実施例 1 粉末組成物 1

30重量%のポルトランドセメント、40重量%の酸化カルシウム、20重量%のドロマイト、および10重量%のカルシウムモンモリロナイトを含有する粉末組成物を混合する。

【0057】

実施例 2

約2.0重量%の生の硫黄含量、約16重量%の灰分、および約30%の含水量を有するMinkota褐炭を、-1/4インチに粉砕し、そして、吸着剤なし(比較例1)、ポルトランドセメントのみからなる吸着剤(比較例2)、または実施例1の粉末吸着剤1からなる吸着剤のいずれかと混合する。石炭への吸着剤材料は、6重量%である。

【0058】

吸着剤を含有する組成物について、各々の吸着剤組成物および石炭を、垂直パドルを有するHobart Mixer中で60~90RPMにて2分間混合する。次いで、石炭試料を燃焼させる。試料中の総硫黄をASTM D-4239にしたがって決定し、灰中に吸着される総硫黄を、ASTM D-5016にしたがって決定する。表中のデータによれば、未処理の石炭(比較例1)の燃焼は、61%の灰中に吸着される硫黄という結果となり、一方、吸着剤としてポルトランドセメントを添加したものの(比較例2)は、吸着%が71%まで増大する。実施例1の粉末吸着剤を有する石炭試料(実施例2として示す)は、79.9%の灰中に吸着される硫黄を示す。

【0059】

【表1】

	試料中の硫黄%	灰中に吸着される硫黄%
比較例1	2.07	61.0
比較例2	2.00	71.0
実施例2	1.95	79.9

【0060】

実施例 3 a 粉末組成物 2

30重量%のポルトランドセメント、3重量%の塩化ナトリウム、33重量%の酸化カルシウム、25重量%のメタカオリン、4.5重量%の無水ケイ酸カリウム、および4.5重量%の水酸化カリウム粉末を含有する粉末吸着剤組成物を混合する。

【0061】

実施例 3 b 液体吸着剤組成物 1

液体吸着剤組成物1は、Grace Chemicalから商品名DCIのもと市販されており、10~15%の亜硝酸カルシウム、10~25%の硝酸カルシウム、1~3%の臭化カルシウムを含有し、残りは水である。

【0062】

実施例 4 Illinois Crown III瀝青炭

実施例4の石炭は、約4重量%の硫黄、10.6重量%の灰分、および15.6重量%の水分を含有するIllinois Crown III瀝青炭である。石炭を-1/4インチに粉砕し、表中に示す種々の吸着剤と組み合わせる。石炭を調製し、吸着剤を実施例2のように付与する。試料中の硫黄%をASTM D-4239にしたがって決定し、灰に報告される総硫黄をASTM D-5016によって決定する。放出物中の総硫黄%を、差により決定する。

【0063】

この高硫黄石炭について、如何なる吸着剤もなく燃焼した際に、3.4%のみの総硫黄が灰に報告される(比較例3)。ポルトランドセメントを吸着剤組成物として単独で使用する

る場合、１３％のみの総硫黄が灰に報告される(比較例４)。複合粉末２を６重量％のレベルで添加する場合、灰に報告される総硫黄％は、４４．９％まで増大する(実施例４ａ)。実施例３ａおよび３ｂからの３重量％の粉末組成物２および３重量％の液体吸着剤１を、それぞれ吸着剤として石炭に添加する場合、灰に報告される総硫黄％は、５０．５％まで増大する。

【００６４】

【表２】

	試料中の総硫黄％	放出物中の硫黄％	灰に報告される総硫黄％
比較例３	４．１７	９６．５１	３．４
比較例４	４．０６	８７．０	１３．０
実施例４ａ	３．８４	５５．１５	４４．９
実施例４ｂ	３．８４	４９．５	５０．５

10

【００６５】

実施例５

Freeman Crown III石炭を実施例４のように使用する。非処理石炭を燃焼させ、および雰囲気中に放出される塩素の量を０．１９％と決定する(比較例５)。３重量％の粉末組成物１および３重量％の液体組成物１で処理された石炭が燃焼する場合(実施例５)、雰囲気中に放出される塩素の量は０．１３％である。

20

【００６６】

実施例６

Freeman Crown III石炭を再度使用する。非処理石炭を燃焼する場合、燃焼後に残る灰は、０．００１重量％の水銀を含有する(比較例６)。石炭を３重量％の各粉末組成物２および液体組成物１で処理し、燃焼する場合、燃焼後に残る灰は、０．００４％の水銀を含有する。

【００６７】

種々の好ましい実施態様に関して本発明を上記で説明してきたが、本発明は、開示された実施態様に限定されることを意図しないことを理解すべきである。むしろ、当業者が該開示を読むことで生じる変形および改変もまた、添付した請求項によってのみ限定および定義される本発明の範囲内であることが意図される。

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/11881

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : C10L 5/00 US CL : 44/620,621,622,624,626,627 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 44/620,621,622,624,626,627  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPAT, US-PGPUB, USOCR, EPO, JPO, DERWENT, IBM_TDB		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4,377,599 A (Willard, Sr.) 22 March 1983 (22.03.1983), column 3, lines 44-47, column 4, lines 17-22, column 12, lines 58-65, column 13, lines 26-29, column 13, lines 20-68, column 19, lines 47-55.	1-2, 4-7 and 14
X	US 4,272,250 A (Burk, Jr. et al.) 9 June 1981 (09.06.1981), column 3, lines 43-44, column 5, lines 4-7, column 5, lines 21-28, column 5, lines 52-68, column 6, lines 1-68, column 7, lines 1-56, column 7, lines 57-58, column 9, lines 3-4, column 8, lines 51-57, column 13, lines 46-51.	1, 4-9 and 14-16
Y	US 4,824,441 A (Kindig) 25 April 1989 (25.04.1989), abstract, column 7, lines 26-33.	3, 10-13, 17-54
Y	US 4,387,653 A (Voss) 14 June 1983 (14.06.1983), column 3, lines 1-5.	10-13 and 30-54
A	US 5,379,902 A (Wen et al.) 10 January 1995 (10.01.1995)	3
A	US 4,305,726 A (Brown, Jr.) 15 December 1981 (15.12.1981)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 10 June 2005 (10.06.2005)		Date of mailing of the international search report <b>30 JUN 2005</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Shruti S. Costales Telephone No. (571) 272-1300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ダグラス・シー・コムリー

アメリカ合衆国 4 4 2 2 4 オハイオ州ストウ、メドラーク・トレイル 4 2 8 1 番

(72)発明者 ビンセント・エイ・ベレラ

アメリカ合衆国 1 5 1 0 8 - 3 2 2 5 ペンシルベニア州コラオボリス、エセックス・ノール・ドライブ 2 0 7 番

Fターム(参考) 4H015 AA10 AA24 AA25 AA26 AA27 AA28 AB08 BB01 CA07 CB01