(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年 9 月 24 日(24.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/116183 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/08 (2006.01) *B01J 33/00* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 37/22* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060631

(22) 国際出願日: 2008 年 6 月 4 日(04.06.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-071771 2008 年 3 月 19 日(19.03.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 千代田化工建設株式会社 **(CHIYODA CORPORATION)** [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目１２番１号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川村和茂 **(KAWAMURA, Kazushige)** [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目１２番１号千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 武田大 **(TAKEDA, Dai)** [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目１２番１号千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 粟井英司 **(AWAI, Eiji)** [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目１２番１号千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 岡部正夫, 外 **(OKABE, Masao** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内３丁目２番３号富士ビル６０２号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

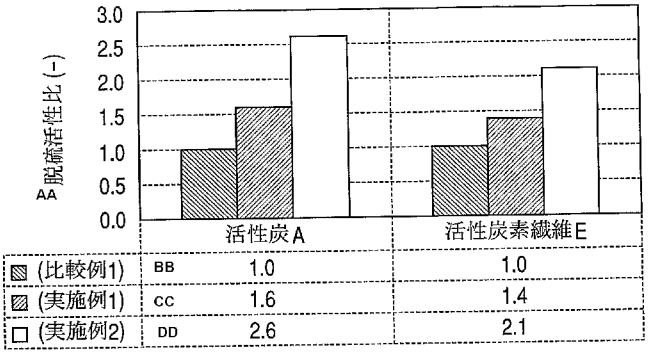
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: CARBONACEOUS CATALYST FOR FLUE GAS DESULFURIZATION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF FOR REMOVAL OF MERCURY FROM EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排煙脱硫用炭素系触媒とその製造方法ならびに排ガス中の水銀を除去するためのその使用

FIG. 1



▧ (比較例1)	BB	1.0	1.0
▨ (実施例1)	CC	1.6	1.4
□ (実施例2)	DD	2.6	2.1

A ACTIVE CHARCOAL
E ACTIVE CARBON FIBER
AA DESULFURIZATION ACTIVITY RATIO (-)
BB (COMP. EX. 1)
CC (EXAMPLE 1)
DD (EXAMPLE 2)

(57) **Abstract**: A carbonaceous catalyst for flue gas desulfurization that when brought into contact with an exhaust gas containing at least sulfur dioxide, oxygen and steam, causes the sulfur dioxide to react with the oxygen and steam into sulfuric acid, the sulfuric acid recovered. The carbonaceous catalyst on its surface is provided with iodine, bromine or a compound thereof by impregnation, ion exchange or bearing and is treated for water repellency. The carbonaceous catalyst can also be used as a mercury adsorbent for flue gas treatment capable of adsorption removal of metallic mercury from an exhaust gas containing metallic mercury, sulfur dioxide, oxygen and moisture.

(57) 要約: 少なくとも亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスと接触させることにより、上記亜硫酸ガスを上記酸素、水蒸気と反応させて硫酸とし、当該硫酸を回収する排煙脱硫用炭素系触媒は、炭素系触媒の表面に、ヨウ素、臭素或いはその化合物が添着、イオン交換または担持されるとともに撥水化処理が施されてなる。この炭素系触媒は、金属水銀、亜硫酸ガス、酸素および水分を含む排ガスから金属水銀を吸着除去するための排煙処理用水銀吸着材としても用いることができる。

WO 2009/116183 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

排煙脱硫用炭素系触媒とその製造方法
ならびに
排ガス中の水銀を除去するためのその使用

技術分野

本発明は、排ガス中に含まれる硫黄酸化物を、接触硫酸化反応によって硫酸として回収除去するための排煙脱硫用炭素系触媒、およびそのような炭素系触媒の製造方法に関するものである。

また本発明は、排ガス中に含まれる水銀、特に金属水銀を吸着除去する排煙処理用水銀吸着材、およびそのような水銀吸着材を用いた排煙処理方法に関するものである。

背景技術

一般に、排ガス中の亜硫酸ガス（SO_2）を除去する方法には、吸収液に吸収させて除去する湿式法と吸着材に吸着させて除去する乾式法とがあり、高濃度の亜硫酸ガスを含む多量の排ガスを処理する場合には湿式法が広く採用されているが、比較的低濃度または少量の排ガスを処理する場合には、構造がシンプルで維持管理が容易な乾式法が採用されることもある。

乾式法による排ガス処理方法としては、排ガス中に含まれる亜硫酸ガス等の硫黄酸化物を、低温で共存する酸素によって酸化することにより最終的に硫酸として回収する排煙脱硫プロセス（接触硫酸化反応）が知られている。このような、排ガス中の亜硫酸ガス等を酸化させる触媒として、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ゼオライトのようなセラミックス系担体を用いた場合には、それだけでは活性が不足するために、これに触媒種として金属或いは金属酸化物を加える必要がある。しかも、これらの触媒種は、生成する硫酸の攻撃を受

け、溶解または変質してしまうために、長時間にわたって安定した活性を維持することができないという欠点がある。このため、従来、上記触媒としては、耐酸性に優れ、よって長時間劣化せずに安定した活性が持続するという特長を有する活性炭が、最も好適に用いられている。

しかしながら、市販の活性炭を上記触媒としてそのまま用いた場合には、接触硫酸化反応における触媒活性が低く、かつ生成した硫酸の排出が円滑に行われない結果、所望の脱硫効果を得るためには、触媒充填量が大きくなるとともに、定期的に再生処理が必要となり、よって経済性に劣るという問題点があった。

そこで、例えば特開２００５－２８８３８０号公報においては、被処理ガスを、相対湿度１００％を越えるように調湿した後、活性炭含有ハニカム、または処理効率を著しく向上できるヨウ素、臭素、酸、白金属化合物などの薬品を担持した薬品担持活性炭含有ハニカムに接触させることにより、ガス中の臭気成分、大気汚染成分等を長時間にわたり、繰り返し処理できるガス処理方法が提案されている。

そして、上記ガス処理方法によれば、被処理ガスの相対湿度を過飽和状態、すなわち１００％を越えるように調湿することにより、活性炭含有ハニカムとの接触において活性炭含有ハニカムの表面に薄い水の被膜が均一に生じ、臭気成分および大気汚染成分が活性炭含有ハニカムの表面で酸化されて水に溶解する化合物を生成し、これらの水溶性反応生成物が活性炭含有ハニカムの表面から水の被膜を通して徐々に溶出して、活性炭含有ハニカムから脱離することにより、活性炭含有ハニカムが自己再生され、処理寿命が大幅に延長される、とされている。

しかしながら、上記ガス処理方法においては、別途、被処理ガスに水又は水溶液を散水や噴霧し、或いは水溶液の中に被処理ガスをバブリングし、さらには加湿装置を用いるなどして、被処理ガスの相対湿度が１００％を超えるように調湿する必要があるために、ガス処理に要するエネルギー消費量が大きくな

るという問題がある。

また、相対湿度が１００％を超えるように調湿するのは、活性炭含有ハニカムの表面に薄い水の皮膜を均一に生じさせるためのものであるために、逆に処理ガスと活性炭含有ハニカムとの直接接触が妨げられることになり、よって活性炭の触媒性能が発揮され難くなるために、所望の脱硫効果を得るために必要な活性炭含有ハニカムの量が多くなるという問題もある。

さらに、同文献に、長期間使用して処理性能が低下した活性炭含有ハニカムは、散水することで繰り返し処理が可能となる、と記載されているように、当該活性炭含有ハニカム自体は、依然として一定期間毎に散水による再生処理が必要になるという問題もあり、より高活性の触媒の開発が望まれている。

一方、脱硫活性の高い触媒に対する要請とは別に、次の要請がある。

すなわち、火力発電所のボイラなどから排出される燃焼排ガスには、一般に亜硫酸ガスが含まれるほか、燃焼する化石燃料（特に石炭）の種類によっては水銀が高濃度で含まれる場合がある。水銀は環境中に排出されると健康被害をもたらす有害物質なので、排ガスを大気に放出する前にこれを除去する必要がある。したがって、最近では亜硫酸ガスに加えて水銀の除去を義務付ける規制が始まっている。

排ガス中の水銀には、燃焼炉内や排煙脱硝装置の酸化触媒などで酸化されて２価の水銀化合物の形態で存在するHg^{2+}と、単体（０価）の金属水銀の形態で存在する$Hg^{(0)}$とがあり、Hg^{2+}は湿式法の排煙脱硫装置でほとんど除去されるが、$Hg^{(0)}$は吸収液に対する溶解度が小さいため除去効率が低く、その大部分が除去されずに大気中に放出されているのが現状である。

そこで、塩化水素や臭化カルシウムなどのハロゲン化合物を排ガスや燃料である石炭に添加したり、脱硝装置の酸化触媒を利用したりして、排ガス中の$Hg^{(0)}$をHg^{2+}により多く酸化する方法が提案されている（特開２００４－６６２２９号公報）。しかしながら、触媒寿命の問題があり、また排ガス中の$Hg^{(0)}$の拡散が律速となって高酸化率を達成するのが困難なため、Ｈｇ

（０）を安定的に長期にわたり高効率でHg^{2+}に酸化することは困難である。

また、湿式排煙脱硫装置の吸収液にキレート剤やヨウ化カリウム（ＫＩ）溶液などのＨｇ固定化剤を添加したり、次亜塩素酸や過酸化水素などの酸化剤を添加する方法も提案されている（特開平１０－２１６４７６号公報）。しかしながら、Ｈｇ固定化剤や酸化剤が他の金属との反応で分解されたり、排ガス中のSO_2の酸化に消費されたり、さらには揮発して煙突から放出されたりするため、これらの添加剤の投入量が増大するという問題がある。なお、キレート剤を添加する場合には、分解して硫化水素（H_2S）を生成し、悪臭を発生するという問題もある。

吸収液に各種添加剤を加える方法では、発電負荷の変動や排ガス組成の変動により吸収液の状態が変化したときに、一旦吸収液に吸収されたＨｇ（０）が再放出されたり、吸収液中のHg^{2+}がＨｇ（０）に還元されて放出されることも知られており、このためＨｇ（０）を再放出しないための技術開発も進められている（特開２００４－３１３８３３号公報）。さらに、次亜塩素酸、過酸化水素、クロム酸、塩素のような酸化剤を用いる方法では、酸化剤と排ガス中のSO_2との反応が避けられず、それによる酸化剤のロスが大きいことから、これらの酸化剤を排煙脱硫装置のガス下流側に噴霧することが提案されている（特開２００１－１６２１３５号公報）。

一方、湿式排煙脱硫装置の吸収液に吸収させるのではなく、別の方法でＨｇ（０）を除去するものとしては、温度１００～１５０℃付近のガス領域で活性炭の粉末を排ガス中に添加して分散させ、この活性炭粉末にＨｇ（０）を吸着させて除去する方法が知られている（特開平９－３０８８１７号公報）。また、臭化物などを担持させた活性炭が水銀除去に有効であることは以前から知られている（特開昭４９－５３５９０号公報および特開昭４３－５３５９１号公報）。しかしながら、活性炭の水銀吸着容量は一般に小さく、均一な接触を考慮すると、排ガス中への添加量を多くしないと効果が上がらないことから、排ガス中に多量に添加した活性炭を下流側でフライアッシュとともに捕集しな

ければならず、このための大きな電気集塵機の設置が必要となり、また、フライアッシュと混ざった状態で捕集された活性炭を処理する装置が必要となる。なお、これらの方法は、湿式排煙脱硫装置の上流側で実施したり、乾式または半乾式排煙脱硫装置と組み合わせて用いるものであり、ある程度高濃度でガス中に含まれる水銀を除去するものであって、湿式排煙脱硫装置の出口ガスに含まれるような低濃度の水銀を除去するためのものではない。

これに対し、湿式排煙脱硫装置の出口ガス、より詳細には、湿式排煙脱硫装置の下流側に設けた湿式電気集塵器の出口ガスに、ヨウ素などを担持させた活性炭を接触させることにより、ガス中の水銀を除去する方法が提案されている（特開平１０－２１６４７６号公報）。もっとも、この方法では、当該水銀除去装置の上流側に湿式電気集塵器が設けられているので、湿式排煙脱硫装置の出口ガスとはいっても、ガス中に液状のミストは存在しない。また、ガス再加熱器を用いて温度を７７℃以上に上昇させている。すなわち、温度を上げることで相対湿度を下げ、実質的には湿式排煙脱硫装置の上流側に近い条件を作り出した上で、ヨウ素担持活性炭による処理を行っている。

上に述べたように、排ガス中の水銀を湿式排煙脱硫装置の吸収液に吸収させて除去するという従来の方法は、高い水銀除去率を長期間にわたって安定に維持することが困難であるという問題を抱えている。また、水銀を酸化するための酸化剤が亜硫酸の酸化に消費されたり、或いは水銀を捕捉するためのキレート剤が他の金属と反応することによるロスが大きく、添加した酸化剤やキレート剤が効果的に使用されず、水銀の酸化が不十分で、Ｈｇ（０）が吸収液から再放出されるという問題もある。

一方、排ガス中に活性炭粉末を分散させて水銀を吸着除去する方法には、上に述べたように、活性炭の水銀吸着容量が小さいために添加量が多くなり、後処理の分も含めるとコストの点で不利であるという問題がある。さらに、排ガス中の水分や亜硫酸ガスの濃度が高いと、活性炭の水銀吸着容量が著しく低下し、臭素化合物等のハロゲン化合物が担持された活性炭を用いても十分な吸着

容量を示さないため、湿式排煙脱硫装置との組合せで用いる場合、その上流側で処理すれば亜硫酸ガスの影響が大きく、また下流側で処理すれば水分の影響が大きくなり、いずれの側で処理しても活性炭の吸着容量の大幅な低下が避けられないというジレンマがある。このため、活性炭による吸着処理は乾式排煙脱硫と組み合わせることが多く、脱硫効率の高い湿式排煙脱硫と組み合わせること、特に湿式排煙脱硫装置の下流側で用いることは、通常、想定されていない。

発明の開示

本発明は、以上に述べた事情に鑑みてなされたもので、その１つの目的は、長期間にわたり連続して安定した脱硫性能を維持することができ、かつ高活性であって排ガス処理に要する触媒量を大幅に減じさせることが可能となる排煙脱硫用炭素系触媒およびそのような炭素系触媒の製造方法を提供することである。

また本発明の別の目的は、湿式排煙脱硫装置の下流側で水分やミストを含む高湿度の排ガスを処理する場合であっても、排ガス中に残留する金属水銀を効率よく吸着除去することができる排煙処理用水銀吸着材およびそのような水銀吸着材を用いた排煙処理方法を提供することである。

上記目的を達成するため、本発明によれば、少なくとも亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスと接触させることにより、上記亜硫酸ガスを上記酸素、水蒸気と反応させて硫酸とし、当該硫酸を回収する排煙脱硫用炭素系触媒であって、炭素系触媒の表面に、ヨウ素、臭素或いはその化合物が添着、イオン交換または担持されるとともに撥水化処理が施されてなることを特徴とする炭素系触媒が提供される。

上記炭素系触媒は、活性炭または活性炭素繊維であることが好ましい。また、上記ヨウ素または臭素の化合物は、ヨウ素または臭素のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩、水素化物、オキソ酸および有機化合物のいず

れかであることが好ましい。

上記炭素系触媒に対する上記ヨウ素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量は、ヨウ素として０．０２０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲であることが好ましい。また、上記炭素系触媒に対する上記臭素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量は、臭素として０．０１０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲であることが好ましい。

上記撥水化処理は、上記炭素系触媒に水に対する接触角が９０度以上の樹脂を含有させること、または上記炭素系触媒に熱処理を施してその表面の親水基を除去することにより施されていることが好ましい。

本発明の排煙脱硫用炭素系触媒においては、炭素系触媒上に、ヨウ素、臭素或いはその化合物が添着、イオン交換または担持されている。このため、少なくとも亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスが接触した際に、上記炭素系触媒上において、例えばヨウ素について示すと以下のような反応が起きる。

$$4I^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O \qquad (式1)$$

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2I^- + H_2SO_4 \qquad (式2)$$

これにより、上記炭素系触媒上のヨウ素等が助触媒的に作用し、脱硫性能が向上する。加えて、炭素系触媒には撥水化処理が施されているために、上記式２において生成した硫酸が、連続的かつ円滑に当該炭素系触媒から排出されて行くために、長期間にわたって散水等の再生処理を行うことなく、連続して安定した脱硫性能を維持することができる。

すなわち、既述の特開２００５－２８８３８０号公報においては、触媒表面に水の皮膜を均一に生じさせることが重要であり、そのために排ガス中の相対湿度を１００％より高くなるように調湿しているのに対して、本発明の触媒では、撥水化処理が施されているために、触媒表面に水の皮膜が均一に形成されず、よって炭素系触媒の表面上にドライな部分が生じている。これにより、排ガス中の亜硫酸ガスを、水の皮膜を介せずに、炭素系触媒と直接接触させることができ、よって反応を促進させ、かつ生成した硫酸水溶液をスムーズに合一

させて、触媒から自然に脱離させることができる。

さらに、上記炭素系触媒上のドライな部分においては、ヨウ素および臭素の効果が大きく発現するので、高い脱硫性能を得ることができ、しかも排ガス中の相対湿度が１００％を超えない範囲においても、十分に高く、かつ経時的に劣化しない脱硫性能を得ることができる。この結果、上記特開２００５－２８３８０号公報においては、生成した硫酸が触媒に蓄積するため、長期間の使用によって処理性能が低下した際には、散水によって上記硫酸を除去する再生処理を繰り返して行う必要があるのに対して、本発明の触媒では、かかる性能の低下が無いため再生処理の必要がない。

上記特開２００５－２８８３８０号公報に見られる先行技術では水蒸気の存在が不可欠であり、かつその水蒸気の濃度が高い程、高性能である。ちなみに、相対湿度が８０％以下になると実用性がなくなる程、性能が低くなることが知られている。これに対し、本発明の触媒を用いた場合では、上記先行技術と異なり、相対湿度が３０％以上、好ましくは６０％以上あれば、実用性のある性能を確保できるため、上記調湿操作が不要であり、もしくは水スプレー等による簡単な冷却・加湿操作でよく、また散水による再生を実施することなく安定した高い脱硫性能を得ることができる。

また、本発明の炭素系触媒では、ヨウ素および臭素の添着、イオン交換または担持を行うとともに、撥水化処理を行っているので、長期間の使用においても当該炭素系触媒上の硫酸の蓄積量が少なく、蓄積量が一方的に増加することがないため、安定した脱硫性能が維持でき、再生処理を不要にすることができる。このように、上記炭素系触媒に撥水化処理が施されているため、当該触媒を工水や硫酸水溶液で常に湿潤状態にしても、ドライな部分を保持することができ、よって安定した性能が得られるために、例えば、上記炭素系触媒に、常時工水や硫酸水溶液等を散水しながら使用することもできる。

また、本発明によれば、少なくとも亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスと接触させることにより、上記亜硫酸ガスを上記酸素、水蒸気と反応させ

て硫酸とし、当該硫酸を回収する排煙脱硫用炭素系触媒の製造方法であって、炭素系触媒を湿潤させてその細孔内を塞いだ後に、当該炭素系触媒にヨウ素、臭素或いはその化合物を含有する溶液を噴霧または散布し、或いは上記炭素系触媒を上記溶液に浸漬させることにより、上記炭素系触媒の表面に、上記ヨウ素、臭素或いはその化合物を添着、イオン交換または担持させてなることを特徴とする方法が提供される。

上記方法において、上記炭素系触媒としては、活性炭または活性炭素繊維を用いることが好ましい。また、上記炭素系触媒には、ヨウ素として０．０２０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲の上記ヨウ素またはその化合物を添着、イオン交換または担持させることが好ましい。或いは、上記炭素系触媒には、臭素として０．０１０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲の上記臭素またはその化合物を添着、イオン交換または担持させることが好ましい。上記炭素系触媒には撥水化処理を施すことが好ましい。

上記方法において、上記炭素系触媒を湿潤させて細孔内を塞ぐには、容器内に炭素系触媒と水とを入れ、当該容器内を減圧して一定時間保持した後に大気圧に戻すことにより、細孔内に上記水を侵入させるようにすればよい。或いは、上記炭素系触媒に、水蒸気と空気との混合ガスを通気させて上記水蒸気を凝縮させることにより、上記炭素系触媒の細孔内を凝縮した水で塞ぐようにしてもよい。

本発明の製造方法により得られた排煙脱硫用炭素系触媒は、炭素系触媒の表面に、ヨウ素、臭素或いはその化合物が添着、イオン交換または担持されているため、亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスが接触した際に、上記式１および式２において示したように、上記炭素系触媒上のヨウ素等が助触媒的に作用することにより脱硫性能を向上させることができる。

ところで、単に炭素系触媒に上記ヨウ素等を添着、イオン交換または担持させた場合には、当該ヨウ素等は上記炭素系触媒のミクロ細孔内にまで添着、イオン交換または担持される。しかしながら、上記排ガスに対する脱硫の開始後

早期に、炭素系触媒の細孔内は生成した硫酸によって埋まってしまい、以降の反応には寄与しなくなる。

この点、本発明の製造方法においては、予め上記炭素系触媒を湿潤させてその細孔内を水等で埋めて塞いだ後に、上記ヨウ素等の添着、イオン交換または担持工程を行っているため、連続的に接触硫酸化反応が生じる炭素系触媒の表面近傍に、上記ヨウ素等を重点的に添着、イオン交換または担持させることができ、これらヨウ素等の添加物をより一層有効に利用することができる。

なお、本発明の製造方法において、炭素系触媒を湿潤させてその細孔内を塞ぐに際しては、炭素系触媒の細孔内の空気が抜け難く、しかも炭素系触媒自体ある程度の撥水性を有することから、上記炭素系触媒を、相当長い時間、液中に強制的に浸漬しておくか、或いは放置しておく必要がある。このため、例えば、いわゆる減圧含浸方法や、スチーム添加方法を用いることが好適である。

また、この場合においても、炭素系触媒に撥水化処理を施せば、生成した硫酸を早期に当該炭素系触媒上から排出させることが可能になる。この際に、上記炭素系触媒に対する撥水化処理工程は、上記炭素系触媒の細孔内の湿潤化工程および上記ヨウ素等の添着、イオン交換または担持工程の前処理として実施することもできるし、或いは、後処理として実施することもできる。

ただし、上記ヨウ素または臭素の添着、イオン交換または担持工程を行った後に、撥水化処理工程を行い、次いで上記炭素系触媒の細孔内を塞ぐ工程を採用した場合には、撥水処理工程や成形工程によっては過熱によるヨウ素の揮発や、ヨウ素の再溶解脱着が生じて効果的でなく、このため十分なヨウ素担持量を確保しようとすると撥水化が十分ではなくなって、結果として性能低下を招く虞がある。そこで、上記撥水化処理工程および成形工程を行った後に、上記炭素系触媒の細孔内を塞ぐ工程を実施し、次いでヨウ素または臭素の添着、イオン交換または担持工程を行うことが好ましい。

ところが、上記撥水化処理を行った後に、上記炭素系触媒の細孔内を塞ぐ工程を実施しようとすると、当該炭素系触媒が水を弾く。このため、前処理とし

て炭素系触媒に撥水化処理を施す場合には、特に、減圧含浸方法またはスチーム添加方法を用いることが好適である。

さらに、上記炭素系触媒自体が高い撥水性を有していることを考慮すると、減圧含浸方法を用いた場合においても、上記細孔内を水によって十分に塞ぐためには、相応の時間を要することになる。このため、スチーム添加方法を用いることがより一層好適である。この際に、炭素系触媒への混合ガスの通気方法は、ガスの分散を考慮するとアップフローが好ましい。

なお、上記炭素系触媒に対する上記ヨウ素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量を、ヨウ素として０．０２０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲に限定し、また、上記炭素系触媒に対する上記臭素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量を、臭素として０．０１０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲に限定した理由は、後述するように、ヨウ素または臭素が上記範囲を逸脱すると、いずれも脱硫活性比が低下するからである。

さらに、本発明によれば、金属水銀、亜硫酸ガス、酸素および水分を含む排ガスから金属水銀を吸着除去するための水銀吸着材であって、炭素系材料の表面に水銀除去薬剤、特にヨウ素もしくは臭素またはそれらの化合物が担持され、該炭素系材料に撥水化処理が施されていることを特徴とする水銀吸着材が提供される。本発明の水銀吸着材は、撥水処理を施すことにより水分やミストによる水銀吸着容量の低下を防止し、ヨウ素もしくは臭素またはそれらの化合物を担持させることにより水銀吸着容量を増大させ、さらに排ガス中の酸素の吸収を促進させて水銀吸着領域を酸化性雰囲気に保ち、これらの総合的作用により排ガス中の金属水銀を効率よく吸着除去するようにしたものである。

本発明の水銀吸着材に用いる炭素系材料は微粒子状の活性炭からなることが好ましい。表面積を大きくするために、活性炭は微細である方が好ましい。しかし、微細に粉砕するための動力や工程が増えることを考慮すると自ずと限界があり、また、あまりに微細な活性炭は取り扱いにくいという欠点もある。これに対し、活性炭を平均粒径２０～２００μｍに粉砕した後、所定の形状例

えば粒状、ペレット状、シート状、ハニカム状などの形状に二次成形すれば、そうした欠点は解消する。この場合、個々の活性炭微粒子の平均粒径が２０μｍに満たないと、粒子間に水分や硫酸が保持されて気液接触が阻害され、平均粒径が２００μｍを超えると、気液接触面積が小さくなり活性を高めることができない。

本発明の水銀吸着材に用いるヨウ素もしくは臭素の化合物は、ヨウ素もしくは臭素のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩、水素化物、オキソ酸または有機化合物であることが好ましい。ヨウ素もしくは臭素またはこれらの化合物（以下「ヨウ素等」という）を炭素系材料の表面に担持するには、例えば常法により、これらの水溶液または有機溶媒（アルコール等）溶液に、微粉砕した活性炭等の炭素系材料を浸漬して乾燥させればよい。この場合、ヨウ素等はイオン交換、物理吸着などの形態で炭素系材料に担持される。

ヨウ素等は、炭素系材料１ｇあたりヨウ素もしくは臭素原子換算で０．００１～０．８ミリグラム原子担持させることが好ましい。炭素系材料１ｇあたり０．００１ミリグラム原子以下では担持効果がほとんどなく、一方、０．８ミリグラム原子以上担持させると液中へのヨウ素等の流出が著しくなる。

本発明者らは、微粒子状に粉砕した活性炭（銘柄：クラレコール、平均粒径：約５０μｍ）２５ｇに、所定量のヨウ化カリウムを添加して溶解した２０％硫酸を６２５ｍＬ（液固比：２５ｍＬ／ｇ）加え、酸素吸収が起こるよう大気開放下で２４時間攪拌して吸着させ、液中に残留するヨウ化物濃度から活性炭のヨウ素吸着量を求めた。結果を、図９に示す。ヨウ素吸着量が活性炭１ｇあたり０．５ミリグラム原子程度のときは、活性炭のヨウ素吸着率は９０％以上に達するが、ヨウ素吸着量が活性炭１ｇあたり０．８ミリグラム原子程度（このときヨウ素添加量は活性炭１ｇあたり１．５ミリグラム原子程度）になると、活性炭のヨウ素吸着率は約６０％に低下することがわかる。

ヨウ素吸着量がさらに上がって活性炭１ｇあたり０．８ミリグラム原子を超えると、ヨウ素吸着率はますます低下して液中に存在するヨウ素の平衡濃度が

高くなる。その結果、水銀除去に供したときに吸着材からの生成液や循環液中に脱離して含まれてくるヨウ素が多くなり、また活性炭のヨウ素担持量がヨウ素の脱離により次第に低下することから、ヨウ素担持量をあまり高くしても当初の高い担持量を維持することはできない。なお、臭素についてもヨウ素と同様の傾向が見られる。これらの点から見て、ヨウ素等の担持量は活性炭１ｇあたり０．８ミリグラム原子程度を限度とすべきである。

さらに、循環液中へのヨウ素の脱離はヨウ素の系外放出の防止という点からもあまり好ましいことではない。本発明者らが実験的に検討したところによると、吸着材として活性炭１ｇ当たり０．１３ミリグラム原子のヨウ素を担持させた場合には、循環液中にヨウ素はほとんど含まれてこなかったが、活性炭１ｇ当たり０．８ミリグラム原子のヨウ素を担持させた場合には、循環液中にヨウ素が３０ｍｇ／Ｌ程度含まれていた。したがって、ヨウ素の系外放出を確実に防止するためには、循環液を湿式排煙脱硫装置に供給する前に活性炭やイオン交換樹脂と接触させてヨウ素を除去するとよい。排煙脱硫装置からの排水の処理に際しても、活性炭吸着やイオン交換によるヨウ素の除去は有効である。除去したヨウ素は回収して再利用することができる。なお、ヨウ素担持量を活性炭１ｇあたり０．８ミリグラム原子よりさらに上げた場合には、循環液中のヨウ素濃度は指数関数的に上昇する傾向が見られた。

本発明の水銀吸着材における炭素系材料の撥水化処理は、水に対する接触角が９０度以上の樹脂を炭素系材料に含有させるか、または、ヨウ素担持前に炭素系材料に熱処理を施して表面の親水基を除去することにより施されていることが好ましい。或いは、これらを組み合わせて撥水化処理を行ってもよい。このように撥水化処理を施すことによって、高い脱硫性能をもち水銀を効果的に除去できる吸着材が提供される。なお、撥水処理後の炭素系材料にヨウ化カリウム等のヨウ素化合物を担持させる場合には、担持の際に過酸化水素、次亜塩素酸類などの酸化剤を添加したり、空気バブリングを行うことも好ましい。

さらに、本発明によれば、金属水銀、亜硫酸ガス、酸素および水分を含む排

ガスを、撥水化処理が施された炭素系材料の表面にヨウ素もしくは臭素またはそれらの化合物（以下「ヨウ素等」という）が担持されている水銀吸着材を、その水銀吸着材の湿潤状態を維持しながら接触させることを特徴とする排煙処理方法が提供される。好ましくは、上記水銀吸着材を充填した吸着塔内に排ガスを通過させればよい。充填層は、固定床としてもよいし、移動床として半連続的操作を行ってもよい。この方法によれば、当該吸着材が、水銀を除去するとともに、脱硫効果をも発揮するので、別に設けた排煙脱硫装置の負荷を低減することができ、全体として省エネ効果が得られる。

上記排ガスは、湿式排煙脱硫装置の出口ガスであることが好ましい。排ガス中の２価水銀や亜硫酸ガスは湿式排煙脱硫装置で除去されるので、本発明の水銀吸着材の金属水銀吸着容量が有効に利用される。湿式排煙脱硫装置の出口ガスは水分を多く含んでいるが、本発明の水銀吸着材は撥水処理が施されているため、濡れ難く、水分の存在により水銀除去効果が大きく損なわれることはない。加えて、水銀吸着材の周りが湿潤状態にあることから、出口ガスに残留する亜硫酸ガスも効果的に除去される。湿式排煙脱硫装置における亜硫酸ガス吸収剤としては、石灰石を使用するのが一般的であるが、必ずしもそれに限定されるわけではなく、苛性ソーダなど他のアルカリ剤を使用してもよい。なお、本発明の水銀吸着材は、湿潤雰囲気中でも水銀除去効果を発揮できるので、湿式排煙脱硫装置の出口ガスのみならず、水洗塔の出口ガスを処理する場合にも好ましく用いることができる。

水銀吸着材に工業用水または希硫酸溶液を噴霧することにより湿潤状態を維持し、その水銀吸着材から流出する流出液を該湿式排煙脱硫装置に供給するようにすることが好ましい。その際、工業用水または希硫酸溶液に空気を導入するか、または酸化剤を添加するようにしてもよい。この場合、水銀吸着材を充填した吸着塔の入口及び出口で排ガスをサンプリングして水銀濃度を測定し、水銀吸着材の水銀除去性能が所定の値以下となったときには、導入する空気量或いは添加する酸化剤量を増加させることにより、水銀吸着材の水銀除去

性能を回復させるようにすることが好ましい。上記工業用水または希硫酸溶液にヨウ素等を添加することにより、低下した水銀除去性能を回復ないし補完してもよい。

上記排ガス中の酸素のモル濃度が亜硫酸ガスのモル濃度の１０倍（酸素と亜硫酸ガスのモル比が１０）以上であることが好ましい。例えば活性炭にヨウ素が担持されていると、これが排ガス中の金属水銀を酸化してヨウ化水銀として固定化するのであるが、酸素に比べて亜硫酸ガスの存在比率が多くなると還元性の雰囲気になり、排ガス中の酸素により安定化されていたヨウ素や生成したヨウ化水銀が還元されて、水銀吸着容量が低下したり、一旦吸着した水銀を放出したり、さらにはヨウ素が吸着材の循環液中に共存して系外に放出されることにより、二次公害を招くこともあるからである。このため、排ガスの酸素濃度および亜硫酸ガス濃度を測定し、酸素のモル濃度が亜硫酸ガスのモル濃度の１０倍以上になるように、排ガスに空気を導入するようにするとよい。ただし、排ガス中に空気を導入することにより、処理する排ガスの量が多くなると、水銀除去率が低下する惧れも出てくるので、酸素と亜硫酸ガスとのモル比は５０００以下に抑えるのが好ましい。

図面の簡単な説明

図１は、第１の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例１および２と従来の炭素系触媒を用いた比較例１との脱硫試験の結果を示すグラフである。

図２は、第２の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例３および４と従来の炭素系触媒を用いた比較例１との脱硫試験の結果を示すグラフである。

図３は、第３の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例５および６の脱硫試験の結果を示すグラフである。

図４は、第４の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例７の脱硫

試験の結果を示すグラフである。

図５は、第５の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例８と従来の炭素系触媒を用いた比較例１の長時間脱硫試験の結果を示すグラフである。

図６は、第６の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例２と従来の炭素系触媒を用いた比較例１、２および３の脱硫試験の結果を示すグラフである。

図７は、第７の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例２、９、１０および１１における撥水化処理の所要時間と脱硫性能とを対比して示すグラフである。

図８は、第７の実施例における本発明の炭素系触媒を用いた実施例２、９、１０および１１の撥水化処理条件および脱硫活性比を示す図表である。

図９は、液中へのヨウ素添加量と活性炭のヨウ素吸着量の関係を示す。

図１０は、本発明の水銀吸着材を用いた排煙処理方法を実施する装置の一例を示す。

図１１は、模擬排ガス中の酸素／亜硫酸ガスのモル比と水銀除去率の関係を示す。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の排煙脱硫用炭素系触媒の実施形態について説明する。

上記排煙脱硫用炭素系触媒は、最終的に粒状、ペレット状、ハニカム構造等の亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスおよび当該排ガスに同伴したダストが通過可能な形状に成形されたものである。そして、その主体となる炭素系触媒としては、熱分解炭素やフラーレン媒等の炭素原料を用いることができるが、特に活性炭または活性炭素繊維を用いることが好適である。ここで、上記活性炭としては、粒状、繊維状、コークスを原料として加工されたもの等が好適である。また、上記の活性炭などを熱処理して脱硫活性を高めたものを使用することもできる。

そして、上記炭素系触媒の表面は、水に対する接触角が９０度以上であるポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等の撥水性樹脂によって撥水化処理が施されている。さらに、当該炭素系触媒の表面には、ヨウ素、臭素或いはその化合物が添着、イオン交換または担持されている。上記炭素系触媒に対する上記ヨウ素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量は、ヨウ素として０．０２０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲であることが好ましい。また、上記炭素系触媒に対する上記臭素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量は、臭素として０．０１０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲であることが好ましい。さらに、後述するように、上記炭素系触媒に対するヨウ素、臭素またはこれらの化合物のより好ましい添着、イオン交換または担持量は、ヨウ素または臭素として０．１ｗｔ％～１０ｗｔ％の範囲であり、０．１ｗｔ％～５％の範囲であることが最適である。

上記ヨウ素または臭素の化合物としては、ヨウ素または臭素のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩、水素化物、オキソ酸および有機化合物のいずれかが適用可能である。より具体的に、上記ヨウ素化合物としては、ヨウ化鉛、ヨウ化ニッケル、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化鉄、ヨウ化リン等のヨウ化物、ヨウ素酸およびヨウ素塩、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル等のハロゲン化アルキル、ヨウ化アリル、ヨウ化メチレン等が使用可能である。また、臭素化合物としては、臭化リン、臭化ヨウ素、臭化マグネシウム、臭化鉄等の臭化物、臭素酸および臭素塩、臭化メチル、臭化エチル等のハロゲン化アルキル、臭化アリル、臭化メチレンや臭化エチレン等が使用可能である。

次いで、上記排煙脱硫用炭素系触媒の製造方法の実施形態について説明すると、先ず前処理として、上記炭素系触媒に対する撥水化処理工程を行って所定形状に成形した後に、上記炭素系触媒を水等の水溶液中に浸漬するなどして、当該炭素系触媒の細孔内を湿潤にし、上記水溶液で埋めておく。そして次に、

およびヨウ素または臭素の添着、イオン交換または担持工程を行う。なお、これらの３工程を実施する順序は、適宜選択することができる。

先ず、上記炭素系触媒の表面に対して撥水化処理を施す材料としては、水に対する接触角が９０度以上の撥水性樹脂を用いる。具体的には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂やポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂である。

なお、上記炭素系触媒の表面に撥水化処理を施す方法としては、上記炭素系触媒とフッ素樹脂等の撥水性樹脂の分散液や粉末と混合する方法や、炭素系触媒と撥水性樹脂とをせん断力を付加しながら混練することにより、当該撥水性樹脂を炭素系触媒の表面に添着または担持させる方法等を用いることができる。また特にフッ素樹脂の場合は、せん断力を付加することにより、当該炭素系触媒表面上で繊維化し、その繊維が折り重なり網目状になるため、触媒表面をフッ素樹脂で完全に塞ぐことなく、少量のフッ素樹脂によって撥水化処理を施すことができる。

次いで、上記成形工程は、炭素系触媒と一般的な有機系バインダー（熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等）とを混練して、加圧成形することにより、容易に上述した粒状、ペレット状、ハニカム構造等に成形することができる。この際に、上記フッ素樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等の撥水性樹脂やこれらを含む耐酸性樹脂を混合したバインダーを用いることにより、上記撥水化処理も同時に行うことができる。また、上記耐酸性樹脂を含む芯材シートや不織布等を加えれば、上記炭素系触媒の原料削減や強度向上を図ることもできる。

さらに、上記成形工程を経た炭素系触媒の細孔内を上記水で塞ぐには、減圧含浸方法やスチーム添加方法を好適に用いることができる。この減圧含浸方法は、容器内に上記炭素系触媒を入れるとともに、さらに水を入れ、次いで上記容器内を所定温度に制御しながら、内部の空気を排気用ポンプで排気して、０

．０５気圧以下に減圧し、この状態を一定時間保持した後に、上記容器内の圧力を大気圧に戻すものである。他方、スチーム添加方法は、空気に水蒸気を添加した混合ガス中に、上記炭素系触媒を曝すことにより上記細孔内を水で満たすものである。この際に、空気中の水蒸気圧は高いほど良く、また例えば１３５℃の水蒸気と空気を混合した後に、１００℃まで温度が低下したところで、上記混合ガス中の水蒸気が凝縮するように水蒸気量と空気量を調整することが好ましい。

また、次工程である上記炭素系触媒の表面に、ヨウ素またはその化合物を添着または担持させる方法としては、これらを親水性溶媒（例えば、水やアルコール類）に溶解・分散させて、上記炭素系触媒に噴霧・散布・含浸、浸漬する方法や、ヨウ素またはその化合物を微粉末やその溶液の形で、上記炭素系触媒と練合する方法が適用可能である。また、臭素またはその化合物を添着または担持させる方法としては、同様に親水性溶媒に溶解・分散させて上記炭素系触媒に噴霧等する方法や、気体状の臭素を上記炭素系触媒に接触させる方法も適用可能である。

本発明の水銀吸着材は、炭素系材料をベースとし、その表面にヨウ素（I_2）もしくは臭素（Br_2）またはそれらの化合物（以下「ヨウ素等」という）を担持するとともに、当該炭素系材料に撥水化処理が施されているものである。本発明で用いることができる炭素系材料としては、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイト等があるが、ヨウ素等の担持や撥水化処理を考慮すると活性炭が好ましい。活性炭には、原料や形態により各種のものがあるが、いずれも好ましく用いることができる。ただし、石炭系、椰子殻系等の粒状活性炭は、そのままでは粒径が大きすぎて排ガスとの有効な接触面積を大きくとることができず、また撥水化処理も困難なので、平均粒径（５０％通過径）２０～２００μmに粉砕して用いることが好ましい。

活性炭等の炭素系材料にヨウ素等を担持するには、ヨウ素等を水またはアルコール等の揮発性有機溶媒に溶かした溶液を含浸させ、次いで当該溶媒を揮発

させればよい。炭素系材料に担持させるヨウ素等としては、I_2、Br_2等の単体、ＫＩ、ＫＢｒ、ＮａＩ，ＮａＢｒ等のアルカリ金属塩、CaI_2、$CaBr_2$、MgI_2、$MgBr_2$等のアルカリ土類金属塩、ヨウ化鉛、ヨウ化ニッケル、ヨウ化鉄、臭化鉄等の遷移金属塩、ＨＩ、ＨＢｒ等の水素化物、ヨウ素酸、臭素酸等のオキソ酸やその塩、ヨウ化メチル、ヨウ化アリル、ヨウ化メチレン、臭化エチル、臭化アリル等の有機化合物、その他臭化リンや臭化ヨウ素等を用いることができる。好ましくは、ＫＩ、ＫＢｒ等、ヨウ素または臭素のアルカリ金属塩の水溶液を酸素雰囲気下で炭素系材料に含浸させる。ヨウ素等の溶液を炭素系材料に含浸させるには、溶液中に炭素系材料を浸漬するか、溶液を炭素系材料に噴霧すればよい。ただし、炭素系材料は一般にある程度撥水性を有するので、水や親水性有機溶媒を溶媒としたときは溶液の含浸に長時間を要する場合がある。そのような場合には、減圧含浸法を用いれば、短時間で含浸を行うことができる。

炭素系材料に撥水処理を施すには、撥水性樹脂と炭素系材料とをよく混合した後、ニーダ等を用いて混練すればよい。撥水性樹脂としては、水に対する接触角が９０度以上の樹脂が好ましい。そのような樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン等のフッ素系樹脂が最も好ましいが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン等といった他の樹脂を用いることもできる。この場合、微粒子状の樹脂が水に分散した形態の分散液を用いると、やはり微粒子状の形態である炭素系材料と容易に混合することができ、また、混合後にニーダ等で混練するのも容易なので好ましい。フッ素系樹脂を用いる場合、撥水性樹脂と炭素系材料とを単に混合するだけではなく、その後に混練操作を行うことが特に好ましい。その理由は、微粒子状の樹脂が剪断力を受けて変形し、繊維状に引き伸ばされて炭素系材料の表面を網目状に覆うことで、炭素系材料の表面活性を残しつつ、きわめて大きな撥水効果が得られるからである。

或いは、炭素系材料に熱処理を行って表面の親水性基を除去することにより、

撥水処理を施すこともできる。炭素系材料にヨウ素等を担持させた後に高温で熱処理を行うと、担持させたヨウ素等が揮散してしまう可能性があるので、熱処理後にヨウ素等の担持を行うことが好ましい。或いは、ヨウ素等を担持させた後に熱処理を行う場合には、比較的低温で熱処理を行うことが好ましい。

ヨウ素等を担持させ、撥水処理を施した炭素系材料は、微粒子状の吸着材として用いることもできるが、好ましくは、排煙処理用の水銀吸着塔に充填して用いるために、よりサイズの大きな粒状、ペレット状、ハニカム状等に成形する。撥水性樹脂と混合、混練した炭素系材料は可塑性の塊状物の形態をしているので、そのまま、或いは必要に応じてさらにバインダーを加え、ロール等で平板状に加圧成形することができる。得られた平板状成形物の一部をさらに波形に成形し、平板状成形物と交互に積層すればハニカム状の成形物を作製することができる。一方、微粒子状の形態であれば、適当なバインダーを加えてペレット状に成形してもよいし、塊状の場合と同様にしてハニカム状に成形することもできる。

次に、本発明に係る排煙処理用水銀吸着材の実施形態について説明する。

本発明の水銀吸着材を用いて排ガス中の金属水銀を除去するには、例えば図１０に示すような実験装置を用いればよい。図１０において、ガス供給部１より窒素、酸素、炭酸ガスおよび亜硫酸ガスからなる混合ガスが供給され、ガス加温・加湿部２で温水により加温および加湿された後、これに水銀発生部３で金属水銀に窒素ガスを接触させることにより発生させた水銀蒸気が添加されて模擬排ガスが形成される。形成された模擬排ガスは気液接触部４で吸収液と接触し、このとき模擬排ガス中の亜硫酸ガスの７０～９０％程度が吸収除去される。気液接触部４は、湿式排煙脱硫装置の亜硫酸ガス吸収部に相当し、工業的には亜硫酸ガス吸収剤として石灰石が使用されるが、実験装置の場合には石灰石に代えて適当なアルカリ剤を用いてよい。気液接触部４で模擬排ガスと接触する吸収液は吸収液酸化部５との間を循環しており、吸収液酸化部において空気曝気により酸化還元電位（ＯＲＰ）が調整され、また、ｐＨ調整用液供給

部６から添加される酸およびアルカリによりｐＨが調整される。

気液接触部４から排出された出口ガス中には、吸収液には吸収されにくい金属水銀が含まれており、これは、本発明の水銀吸着材が充填された吸着塔７を当該ガスが通過する際に吸着除去される。水銀吸着材が活性炭ベースであれば、もともと大きな比表面積をもっているため、それがガスとの接触界面として有効に機能する。本発明の水銀吸着材は、撥水化処理が施されているため、湿潤状態にあっても、水膜によってガスとの接触が妨げられたり細孔が塞がれたりすることが少ない。さらに表面にヨウ素等を担持しているため、水銀の捕捉能力は未処理の活性炭より高い。これらの要素が複合的に作用するため、本発明の水銀吸着材（特に活性炭ベースのもの）は大きな水銀吸着容量をもち、ガス中の水銀除去率が高いという特長がある。水銀除去率は、吸着塔の入口および出口でガスをサンプリングして水銀濃度を測定すれば、求めることができる。

ところで、排ガス中には気液接触部で吸収されずに残った一部の亜硫酸ガスも含まれているが、本発明の水銀吸着材が湿潤状態に維持されていると、排ガスが吸着塔７を通過する際に、亜硫酸ガスが吸着材表面で排ガス中の酸素により硫酸に酸化されて除去される。こうして排ガス中から除去された亜硫酸ガスは、硫酸となって吸着材表面を流下し、固定床用液回収部８に溜まる。固定床用液回収部に溜まった液は、一般には工業用水に吸着材固定床から落ちてきた硫酸が混入した希硫酸溶液であり、その一部は吸着塔７の上部に循環されて再び水銀吸着材に噴霧され、他の一部は気液接触部に送られて硫酸が中和され、水銀は排煙脱硫装置で捕捉された２価水銀と一緒に排水処理装置等で処理される。固定床用液回収部８には、水銀吸着材に噴霧される液のＯＲＰを高くして除去率を上げたいような場合に、必要に応じて空気を導入することが可能であり、また、添加剤液供給部９より、酸化剤等の各種添加剤を加えることができる。なお、液量が少ない場合には、液回収部に水を補給すればよい。

このように、亜硫酸ガスの除去方法として効率的な排煙脱硫装置を、本発明の水銀吸着材を充填した水銀除去装置の前段に設置すれば、この両者の組合せ

によって亜硫酸ガスと水銀とを効率的に除去することができる。特に水銀除去装置においては、亜硫酸ガスの影響を受けずに水銀を除去でき、かつ残留する亜硫酸ガスも除去できることになる。

吸着塔７から排出される排ガス中には亜硫酸ガスや水銀はほとんど含まれないが、図１０の装置は実験装置であるため、比較例として各種条件での試験を行う可能性があり、その場合には処理後の排ガス中に水銀等が含まれてくることがありうるので、そのような排ガスをそのまま放出しないために除害設備１０が設けられている。なお、水銀発生部３、気液接触部４、吸収液酸化部５、ｐＨ調整用液供給部６、吸着塔７、固定床用液回収部８および添加剤液供給部９は、空気恒温槽１１内に収容されている。

［排煙脱硫用炭素系触媒の実施例］

ベースとなる炭素系触媒として、以下のヨウ素吸着量がほぼ等しい３種の市販粒状活性炭ならびに２種の活性炭素繊維を用意した。

	原料	ヨウ素吸着量（ｍｇ／ｇ）
活性炭Ａ	石炭系	１２２０
活性炭Ｂ	椰子殻系	１１００
活性炭Ｃ	木炭系	１１８０
活性炭素繊維Ｅ	ピッチ系	１２５０
活性炭素繊維Ｆ	ＰＡＮ系	１１３０

（比較例１）

先ず、以下の実施例１、２、３，４、８と対比する比較例１の排煙脱硫用炭素系触媒として、上記活性炭Ａ～Ｃおよび活性炭素繊維Ｅ、Ｆを用いて、これらに撥水化処理のみを行った排煙脱硫用炭素系触媒を製造した。すなわち、平均粒子径２０～２００μｍに粉砕した活性炭Ａ～Ｃおよび３ｍｍ以下に裁断した活性炭素繊維Ｅ、Ｆの９０重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン水分散液（樹脂固形分６０重量％：ダイキン工業製）を固形分濃度で１０重量部になるように混合し、加圧ニーダを用いて混練した後、ロールを用いて厚さ０

．８mmの平板状シートを作成した。そして、この平板状シートの半量を歯車状ロールで波型に加工し、上記平板状シートと交互に積層することにより、ハニカム状の排煙脱硫用炭素系触媒を得た。

得られたハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒０．００１m^3を５０mm×５０mmの角型触媒充填塔に充填し、その触媒層に、亜硫酸ガス１０００容量ｐｐm、酸素濃度５容量%、炭酸ガス１０容量%および湿度８０%からなる温度５０℃の模擬排ガス１m^3／ｈを通過させ、各排煙脱硫用炭素系触媒の脱硫性能を求めた。脱硫性能の評価方法は、排ガス中の亜硫酸ガス濃度に対して１次の反応と推定し、以下の式で見かけの速度定数K_0を算出した。

K_0＝－（ガス量／触媒量）×Ｌｎ(１－脱硫率)

脱硫率＝１－（出口亜硫酸ガス濃度÷入口亜硫酸ガス濃度）

本条件で求めた脱硫性能を各触媒の基準値（＝脱硫活性比１．０）とした。

（第１の実施例）

（実施例１）

実施例１に係る排煙脱硫用炭素系触媒として、上記活性炭Ａおよび活性炭素繊維Ｅを用い、これらにヨウ素化合物であるＫＩを担持させるとともに撥水化処理を行って、本発明に係る排煙脱硫用炭素系触媒を製造した。

先ず、平均粒子径２０～２００μmに粉砕した活性炭Ａおよび3mm以下に裁断した活性炭素繊維Ｅに、ＫＩ水溶液を減圧含浸して担持させた。このとき、担持するＫＩ量を溶解し、担持量を調製した。次いで、ＫＩが担持された活性炭Ｃおよび活性炭素繊維Ｅの９０重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン水分散液（樹脂固形分６０重量%：ダイキン工業製）を固形分濃度で１０重量部になるように混合し、加圧ニーダを用いて混練した後、ロールを用いて厚さ０．８mmの平板状シートを作成した。そして、この平板状シートから、上記比較例１と同様の方法を用いてＫＩをヨウ素で５ｗｔ%担持したハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を得た。

なお、上記減圧含浸方法を具体的に述べると、先ず減圧容器内に活性炭Ａを

入れ、次にこの活性炭容量に対し、約５倍容量の水を投入した。次いで、上記容器内の温度を２５℃の一定となるように制御しながら、上記容器内の空気を排気用ポンプで排気して０．０５気圧以下に減圧した。そして、その状態を約１２時間保持し、その後上記容器内の圧力を大気圧（1 気圧）へ戻した。

次いで、得られたハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒に対して、上記比較例１と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。

（実施例２）

実施例２に係る排煙脱硫用炭素系触媒として、上記活性炭Ａおよび活性炭素繊維Ｅを用い、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素化合物であるＫＩを担持させるとともに撥水化処理を行って、本発明に係る排煙脱硫用炭素系触媒を製造した。

先ず、平均粒子径２０～２００μｍに粉砕した活性炭Ａおよび３mm以下に裁断した活性炭素繊維Ｅに、上に述べた減圧含浸方法によって水を含浸させ、活性炭Ａおよび活性炭素繊維Ｅの細孔内を水で満たした。次いで、上記活性炭にＫＩ水溶液を減圧含浸して担持させた。このとき、担持するＫＩ量を溶解し、担持量を調製した。次いで、ＫＩが担持された活性炭Ａおよび活性炭素繊維Ｅの９０重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン水分散液（樹脂固形分６０重量％：ダイキン工業製）を固形分濃度で１０重量部になるように混合し、加圧ニーダを用いて混練した後、ロールを用いて厚さ０．８mmの平板状シートを作成した。そして、この平板状シートから、上記比較例１と同様の方法を用いてＫＩをヨウ素で５ｗｔ％担持したハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を得た。

次いで、得られたハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒に対して、上記比較例１および実施例１の排煙脱硫用活性炭触媒と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。

図１は、上記脱硫試験の結果得られた、上記実施例１および実施例２に示した排煙脱硫用炭素系触媒と、比較例１の排煙脱硫用炭素系触媒との脱硫活性比

を対比して示すものである。同図から、単に活性炭や活性炭素繊維に撥水化処理のみを施した比較例１に比べ、上記活性炭等に撥水化処理を施すとともに、ヨウ素化合物ＫＩを担持させた実施例１の触媒の方が、１．５倍前後の高い脱硫性能が得られるとともに、事前に上記活性炭等の細孔内を水で塞いだ実施例２の触媒によれば、２～２．５倍強の一層高い脱硫性能が得られることが判る。

（第２の実施例）

次に、上記活性炭等にヨウ素またはその化合物を担持させた場合と、臭素またはその化合物を担持させた場合とにおいて、脱硫性能の向上効果に差異があるか否かを検証するために、以下の実施例３および実施例４の排煙脱硫用活性炭触媒を用いた検証を行った。

（実施例３）

先ず、実施例３の排煙脱硫用活性炭触媒として、上記活性炭Ａ～Ｃおよび活性炭素繊維Ｅ、Ｆについて、実施例２と同様の製法により、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素化合物であるＫＩを担持させるとともに撥水化処理を行うことにより、ＫＩをヨウ素で５ｗｔ％担持した本発明に係るハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を製造した。

（実施例４）

また、同様に実施例４の排煙脱硫用活性炭触媒として、上記活性炭Ａ～Ｃおよび活性炭素繊維Ｅ、Ｆについて、実施例２と同様の製法により、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、臭素化合物であるＫＢｒを担持させるとともに撥水化処理を行うことにより、ＫＢｒを臭素で５ｗｔ％担持した本発明に係るハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を製造した。

そして、上記実施例３および実施例４のハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒に対し、上記比較例１と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。

図２は、上記脱硫試験の結果得られた、上記実施例３および実施例４に示し

た排煙脱硫用炭素系触媒と、比較例１の排煙脱硫用炭素系触媒との脱硫活性比を対比して示すものである。これらの図から、ヨウ素化合物ＫＩを担持させた触媒と、臭素化合物ＫＢｒを担持させた触媒とは、いずれも比較例１に対して、ほぼ同等の脱硫効果の向上が見られることが判る。

（第３の実施例）

次に、活性炭に対するヨウ素、臭素またはこれらの化合物の担持量が、脱硫性能の向上にどのような影響を与えるかを、下記実施例５および実施例６の排煙脱硫用活性炭触媒を用いて検証した。

（実施例５）

先ず、実施例５の排煙脱硫用活性炭触媒として、上記活性炭Ａについて、実施例２と同様の製法により、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素化合物であるＫＩの量を変えて、ヨウ素で０．０１ｗｔ％～８０ｗｔ％の範囲で担持させるとともに撥水化処理を行った２０種類の本発明に係るハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を製造した。

（実施例６）

また、同様に実施例６の排煙脱硫用活性炭触媒として、上記活性炭Ａについて、実施例２と同様の製法により、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、臭素化合物であるＫＢｒの量を変えて、臭素で０．０１ｗｔ％～８０ｗｔ％担持させるとともに撥水化処理を行った５種類の本発明に係るハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を製造した。

そして、実施例５および実施例６の複数のハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒に対し、上記比較例１と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。

図３は、これら実施例５および実施例６のＫＩまたはＫＢｒの担持量を変化させた複数の触媒における脱硫試験の結果を示すものである。同図によれば、ヨウ素および臭素ともに、それぞれの担持量に対してほぼ同等の脱硫性能の向上効果が得られるとともに、さらに活性炭Ａに、ヨウ素として０．０２０ｗｔ

％～６０ｗｔ％の範囲のヨウ素化合物ＫＩを担持させるか、或いは臭素として０．０１０ｗｔ％～６０ｗｔ％の範囲の臭素化合物ＫＢｒを担持させることにより、脱硫性能の向上効果が得られることが判る。

ここで、活性炭Ａにおけるヨウ素、臭素或いはその化合物の担持量が、ヨウ素または臭素で１０ｗｔ％を超えた場合には、所望の効果を得ることができるものの、担持量の増加に比例した向上効果が得られず、逆に０．１ｗｔ％に満たないと、上記効果が比較的急激に低くなる。また、特に５ｗｔ％～１０ｗｔ％の範囲においては、担持量の増加率に対して、効果が向上する率は大きいとはいえない。したがって、上記炭素系触媒に対するヨウ素、臭素またはこれらの化合物のより好ましい添着、イオン交換または担持量は、０．１ｗｔ％～１０ｗｔ％の範囲であり、０．１ｗｔ％～５％の範囲であることが最適であることが判る。

（第４の実施例）

次に、上記活性炭等にヨウ素化合物を担持させる場合に、当該ヨウ素化合物の相違によって、脱硫性能の向上効果に差異が生じるか否かについて、下記実施例７の排煙脱硫用活性炭触媒を用いて検証を行った。

（実施例７）

実施例７の排煙脱硫用活性炭触媒として、上記活性炭Ａを用いて、実施例２と同様にして、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素化合物であるＫＩ、MgI_2、AlI_3、ＣｕＩをそれぞれヨウ素で０．５ｗｔ％担持させるとともに撥水化処理を行い、複数の本発明に係るハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を製造した。

そして、得られた異なるヨウ素化合物を担持した複数のハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒に対し、上記比較例１と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。

図４は、この試験結果を示すものである。図４から、ヨウ素化合物が異なる場合においても、これを担持させない比較例１に対して、優れた脱硫性能の向

上効果が得られるとともに、当該化合物の相違によっては、上記向上効果に大きな差異を生じないことが判る。

（第５の実施例）

次に、下記実施例８の排煙脱硫用活性炭触媒を用いて、本発明に係る排煙脱硫用活性炭触媒が、どの程度の期間にわたって脱硫性能を維持し得るかを検証した。

（実施例８）

実施例８の排煙脱硫用活性炭触媒として、上記活性炭Ａを用いて、実施例２と同様にして、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素化合物であるＫＩをヨウ素で０．５ｗｔ％担持させるとともに撥水化処理を行い、本発明に係るハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を製造した。そして、上記比較例１と同様の試験条件にて長時間にわたる脱硫試験を行った。

図５は、この試験結果を示すものである。図５から、本発明の排煙脱硫用活性炭触媒によれば、少なくとも７００時間まで、比較例１の２倍以上の脱硫性能を維持し得ることが判る。

（第６の実施例）

次いで、上記活性炭等に、予め細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素等を担持させるとともに撥水化処理を行った本発明に係る排煙脱硫用炭素系触媒が、撥水性の低い樹脂をバインダーとして用いた活性炭、単に活性炭にヨウ素を担持させた触媒、および活性炭に撥水化処理のみを施した触媒に対して、一層顕著な脱硫性能を示すことを検証した。

（比較例２）

先ず、比較例２に係る排煙脱硫用炭素系触媒として、平均粒子径２０～２００μｍに粉砕した活性炭Ａの９０重量部に対し、成形助剤としてアミド系樹脂を１０重量部になるように混合し、加圧ニーダを用いて混練した後、加熱ロールを用いて厚さ０．８ｍｍの平板状シートを作成し、この平板状シートの半量を歯車状ロールで波型に加工して、他の平板状シートと交互に積層することに

より、ハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を得た。

（比較例３）

また、比較例３に係る排煙脱硫用炭素系触媒として、平均粒子径２０～２００μｍに粉砕した活性炭Ａに水を減圧含浸し、活性炭Ａの細孔内を水で満たした後に、ＫＩ水溶液を減圧含浸して担持させた。このとき、担持するＫＩ量を溶解し、担持量を調製した。次いで、ＫＩが担持された活性炭Ａの９０重量部に対し、成形助剤としてアミド系樹脂を１０重量部になるように混合し、加圧ニーダを用いて混練した。この混練物から、加熱ロールを用いて厚さ０．８ｍｍの平板状シートを作成し、この平板状シートを用いて、上記比較例２と同様にしてＫＩをヨウ素で５ｗｔ％担持させたハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒を得た。

そして、比較例２および比較例３のハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒に対して、上記比較例１と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。

図６は、上記脱硫試験の結果得られた、上記比較例２および比較例３に示した排煙脱硫用炭素系触媒、ならびに比較例１および実施例２の排煙脱硫用炭素系触媒の脱硫活性比を対比して示すものである。同図から、ヨウ素等を担持せず、かつ撥水化処理も行っていない比較例２の触媒に対して、撥水化処理は行わないものの、細孔内を水で塞ぐとともにヨウ素化合物ＫＩを担持させた比較例３の触媒は、約１．５倍の脱硫性能の向上が見られ、撥水化処理のみを行った比較例１の触媒は、約１０倍の脱硫性能の向上効果が見られたのに過ぎないことが判る。

これに対して、予めこれらの細孔内に水を含浸させた後に、ヨウ素化合物であるＫＩを担持させるとともに撥水化処理を行った、本発明に係る実施例２の排煙脱硫用活性炭触媒は、事前の細孔内への水の含浸効果と、ヨウ素化合物の担持効果と、さらに撥水化処理による効果との相乗効果によって、上記比較例２の触媒に対して、約２６倍といった極めて高い脱硫性能の向上効果を得るこ

とができる。

（第７の実施例）

次に、上記撥水化処理を上記炭素系触媒の細孔内の湿潤化工程および上記ヨウ素等の添着、イオン交換または担持工程の前処理として実施した場合および後処理として実施した場合について、それぞれ当該湿潤化工程を減圧含浸方法によって行った場合とスチーム添加方法によって行った場合との、処理に要する時間および脱硫活性比に与える影響を検証した。

（１）湿潤化工程を減圧含浸方法により、撥水化処理の前処理として行った場合

この場合の排煙脱硫用活性炭触媒として、上述した実施例２のハニカム状の排煙脱硫用活性炭触媒と、これに加えて、容器内における減圧状態を６時間保持したもの、２０時間保持したもの、並びに上記容器内の温度を２５℃でなく、６０℃に昇温させて上記容器内の空気を排気用ポンプで排気して０．０５気圧以下に減圧し、その状態を１０時間保持したものの、合計４種類の排煙脱硫用活性炭触媒を準備した。

（２）湿潤化工程をスチーム添加方法により、撥水化処理の前処理として行った場合

（実施例９）

先ず、１３５℃の水蒸気と空気を混合した後、１００℃まで降温したところで混合ガス中の水蒸気が凝縮するようにスチーム量と空気量を調整した。次いで、通気ダクトを活性炭の粒子サイズより小さいメッシュで仕切り、その中へ平均粒子径２０～２００μｍに粉砕した上記活性炭Ａを充填した。

そして、実施例９の排煙脱硫用活性炭触媒として、ＧＨＳＶ（＝ガス量（m^3／ｈ）÷活性炭（m^3））が５～１０h^{-1}となるように上記混合ガスを２時間通気したもの、５時間通気したもの、およびＧＨＳＶが１５～２０h^{-1}となるように上記混合ガスを１時間通気したもの、２時間通気したものの合計４種類を準備した。なお、この時水蒸気の添加位置を調整することで、活性炭層入口

でのガス温度が１００℃となるように制御した。この際に、活性炭へのガスの通気方法は、アップフローによって行った。

次いで、上記活性炭にＫＩ水溶液を減圧含浸して担持させた。この時、担持するＫＩ量を溶解し、担持量を調製した。次いで、ＫＩが担持された活性炭Ａおよび活性炭素繊維Ｅの９０重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン水分散液（樹脂固形分６０重量％：ダイキン工業製）を固形分濃度で１０重量部になるように混合し、加圧ニーダを用いて混練した後、ロールを用いて厚さ０．８mmの平板状シートを作成した。そして、この平板状シートから、上記比較例１と同様の方法を用いてＫＩをヨウ素で５ｗｔ％担持したハニカム状の４種類の実施例９の排煙脱硫用活性炭触媒を得た。

（３）湿潤化工程を減圧含浸方法により、撥水化処理の後処理として行った場合

（実施例１０）

先ず、比較例１と同様な方法によってハニカム状の活性炭触媒を得た後に、当該ハニカム状の活性触媒を減圧容器内に入れ、さらに当該ハニカム状の活性炭触媒の容積に対して約５倍容量の水を投入した。次いで、上記容器内の温度を２５℃の一定となるように温度制御しつつ、容器内の空気を排気用ポンプで排気しながら０．０５気圧以下に減圧した。

そして、この状態を１２時間維持した後に容器内の圧力を大気圧（１気圧）へと戻したもの、３０時間保持した後に容器内の圧力を大気圧へと戻したもの、並びに上記容器内の温度を２５℃でなく、６０℃に昇温させて上記容器内の空気を排気用ポンプで排気して０．０５気圧以下に減圧し、その状態を２５時間保持した後に容器内の圧力を大気圧へと戻したもの、計３種類のハニカム状の活性炭触媒を準備した。

次いで、上記ハニカム状の活性炭触媒に、ＫＩ水溶液をスプレーもしくは減圧浸漬して担持させた。この時、担持するＫＩ量を溶解し、担持量を調整して、ＫＩをヨウ素で５ｗｔ％担持したハニカム状の３種類の実施例１０に係る排

煙脱硫活性炭触媒を得た。

（4）湿潤化工程をスチーム添加方法により、撥水化処理の後処理として行った場合

（実施例１１）

先ず、比較例１と同様な方法によってハニカム状の活性炭触媒を得た後に、当該ハニカム状の活性触媒を、上記実施例９と同様の通気ダクト内に収納し、１３５℃の水蒸気と空気を混合した後、１００℃まで降温したところで水蒸気が凝縮するようにスチーム量と空気量を調整した混合ガスをアップフローによって通気した。この際に、活性炭層入口でのガス温度が１００℃となるように制御した。

そして、ＧＨＳＶが５～１０h^{-1}となるように上記混合ガスを３時間通気したもの、５時間通気したもの、およびＧＨＳＶが１５～２０h^{-1}となるように上記混合ガスを１時間通気したもの、２時間通気したもの、計４種類のハニカム状の活性炭触媒を準備した。

次いで、上記ハニカム状の活性炭触媒に、ＫＩ水溶液をスプレーもしくは減圧浸漬して担持させた。この時、担持するＫＩ量を溶解し、担持量を調整して、ＫＩをヨウ素で５ｗｔ％担持したハニカム状の４種類の実施例１１に係る排煙脱硫活性炭触媒を得た。

これら実施例２、９、１０および１１の排煙脱硫用活性炭触媒を用いて、上記比較例１と同様の試験条件により、脱硫試験を行ってこれらの脱硫性能を求めた。図７および図８は、これらの排煙脱硫用活性炭触媒を製造するに際して要した湿潤化工程の処理時間および脱硫性能の結果を対比して示すものである。

これらの図から、湿潤化工程を行った場合には、当該湿潤化工程が撥水化処理の前後を問わず、また減圧含浸方法によるかスチーム添加方法によるかを問わず、いずれも湿潤化工程を行わなかった実施例１の排煙脱硫用活性炭触媒（脱硫活性比１．６）よりも高い脱硫性能が得られることが判る。

また、上記湿潤化工程を行うに際しては、スチーム添加方法を用いることにより、減圧含浸方法を用いた場合と比較して、より短い処理時間によって、同等の脱硫性能を有する排煙脱硫用活性炭触媒を得られることが判る。

[排煙処理用水銀吸着材の実施例]

（実施例１２）

活性炭（銘柄：クラレコール）を振動ミルを用いて平均粒径約５０μｍに粉砕した。得られた微粒子状の活性炭にヨウ化カリウムを含む２０％硫酸水溶液を減圧含浸・風乾することにより、ヨウ素担持量がヨウ素原子換算で０．５ミリグラム原子／ｇ－活性炭になるようにヨウ素を担持させた。こうして調製したヨウ素担持活性炭９０重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン水分散液（ダイキン工業製Ｄ－１Ｅ、樹脂固形分６０重量％）を固形分濃度が１０重量部になるように混合し、混合物を加圧ニーダを用いて混練した後、ロールを用いて厚さ０．８ｍｍの平板状シートに成形した。この平板状シートの半量を歯車状ロールで波形に加工し、得られた波形シートを残りの未加工平板状シートと交互に積層することにより、ハニカム状の固定床用を作製した。

図１０の装置を用い、模擬排ガス中の水銀を除去する実験を行った。上に述べたようにして作製したハニカム状充填材０．２５Ｌを５０ｍｍ×５０ｍｍの角型充填塔に充填し、これに温度５０℃の模擬排ガスを０．５m^3／時で通過させた。このときの模擬排ガスの組成は、金属水銀ガス濃度３０容量ｐｐｂ、亜硫酸ガス濃度１０００容量ｐｐｍ、酸素濃度５容量％、炭酸ガス濃度１０容量％、水分１２容量％、残部窒素である。気液接触部４での脱硫率は約８０％であった。固定床用液回収部８に溜まった液を固定床上部に０．５Ｌ／時で循環してハニカム状充填材に上から噴霧した。固定床用液回収部への空気導入は行わなかった。通ガス開始から３００時間、７００時間および１０００時間経過した時点で、固定床入口および出口における模擬排ガス中の水銀濃度を測定し、水銀除去率を計算した。結果を表１に示す。亜硫酸ガスは気液接触部および固定床で除去され、固定床出口における亜硫酸ガス除去率は１０００時間経

過時点でも９８％以上を維持していた。

（比較例４）

微粒子状の活性炭にヨウ化カリウム水溶液を含浸させる工程を省いた点を除き、実施例１２と同様にしてハニカム状充填材を作製し、実施例１２同様な条件で模擬排ガス中の水銀を除去する実験を行った。結果を表１に示す。

（比較例５）

活性炭（銘柄：クラレコール）を振動ミルを用いて平均粒径約５０μｍに粉砕した。得られた微粒子状の活性炭にヨウ化カリウムを含む２０％硫酸水溶液に減圧含浸することにより、ヨウ素担持量がヨウ素原子換算で０．５ミリグラム原子／ｇ－活性炭になるようにヨウ素を担持させた。こうして調製したヨウ素担持活性炭９０重量部に対し、成形助剤としてアミド系樹脂およびポリエチレン系樹脂を合計１０重量部になるように混合し、混合物を加圧ニーダを用いて混練した後、ロールを用いて厚さ０．８ｍｍの平板状シートに成形した。この平板状シートの半量を歯車状ロールで波形に加工し、得られた波形シートを残りの未加工平板状シートと交互に積層することにより、ハニカム状の固定床用を作製した。こうして作製したハニカム状充填材を用い、実施例１と同様な条件で模擬排ガス中の水銀を除去する実験を行った。結果を表１に示す。

（比較例６）

微粒子状の活性炭にヨウ化カリウム水溶液を含浸させる工程を省いた点を除き、比較例２と同様にしてハニカム状充填材を作製し、実施例１と同様な条件で模擬排ガス中の水銀を除去する実験を行った。結果を表１に示す。

表　1

	充填材の処理内容	水銀除去率（%）		
		300時間後	700時間後	1000時間後
実施例12	撥水処理＋ＫＩ担持	100	98	95
比較例4	撥水処理（ＫＩ担持なし）	0	0	0
比較例5	ＫＩ担持（撥水処理なし）	70	35	20
比較例6	ＫＩ担持も撥水処理もなし	0	0	0

（実施例１３）

実施例１と同様にしてハニカム状充填材を作製した。作製したハニカム状充填材０．２５Ｌを５０ｍｍ×５０ｍｍの角型充填塔に充填し、温度５０℃の模擬排ガスを０．５m^3／時で通過させた。このときの模擬排ガスの組成は、水銀濃度３０容量ｐｐｂ、亜硫酸ガス濃度１０００容量ｐｐｍ、酸素濃度５容量％、炭酸ガス濃度１０容量％、水分１２容量％、残部窒素であった。固定床用液回収部に溜まった液を固定床上部に０．５Ｌ／時で循環してハニカム状充填材に上から噴霧した。固定床用液回収部への空気導入は行わなかった。通ガス開始から７００時間経過した後、充填塔入口での酸素濃度を０～５容量％の範囲で変化させた。このとき亜硫酸ガス濃度は一定とし、酸素／亜硫酸ガスのモル比を変化させて水銀除去率に及ぼす影響を調べた。結果を図１１に示す。図１１からわかるように、酸素／亜硫酸ガスのモル比が１０以上であれば、８５％程度の高い水銀除去率が得られているのに対し、酸素／亜硫酸ガスのモル比がより小さい条件では、水銀除去率が低下する。したがって、吸着塔に流入する排ガス中の酸素濃度が極端に低い場合には、排ガス中に空気を導入して酸素／亜硫酸ガスのモル比を１０以上にしておくことが好ましい。

（実施例１４）

実施例１２と同様にしてハニカム状充填材を作製し、固定床用液回収部に３０Ｌ／時で空気を導入した点を除き、実施例１２と同様な条件で模擬排ガス中の水銀を除去する実験を行った。その結果、通ガス開始から７００時間経過した時点での水銀除去率は９５％であった。これから、水銀吸着材に噴霧する液

に空気を導入してＯＲＰを高めておくことが有効であることがわかる。

この出願は２００８年３月１９日に出願された日本国特許出願番号２００８－０７１７７１からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請 求 の 範 囲

1．少なくとも亜硫酸ガス、酸素および水蒸気を含む排ガスと接触させることにより、上記亜硫酸ガスを上記酸素、水蒸気と反応させて硫酸とし、当該硫酸を回収する排煙脱硫用炭素系触媒であって、

炭素系触媒の表面に、ヨウ素、臭素或いはその化合物が添着、イオン交換または担持されるとともに撥水化処理が施されてなることを特徴とする炭素系触媒。

2．上記炭素系触媒は、活性炭または活性炭素繊維であることを特徴とする請求項１に記載の炭素系触媒。

3．上記活性炭は、平均粒径２０～２００μmの微粒子状活性炭からなる成形体である請求項２に記載の炭素系触媒。

4．上記ヨウ素または臭素の化合物は、ヨウ素または臭素のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩、水素化物、オキソ酸および有機化合物のいずれかであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の炭素系触媒。

5．上記炭素系触媒に対する上記ヨウ素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量が、ヨウ素として０．０２０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の炭素系触媒。

6．上記炭素系触媒に対する上記臭素またはその化合物の添着、イオン交換または担持量が、臭素として０．０１０ｗｔ％以上、６０ｗｔ％以下の範囲であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の炭素系触媒。

7．上記ヨウ素もしくは臭素またはそれらの化合物の担持量が、上記該炭素系触媒１ｇあたりヨウ素もしくは臭素原子換算で０．００１～０．８ミリグラム原子である請求項１～４のいずれかに記載の炭素系触媒。

8．上記炭素系触媒に水に対する接触角が９０度以上の樹脂を含有さ

せることにより、上記炭素系触媒に撥水化処理が施されていることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の炭素系触媒。

９．上記炭素系触媒に熱処理を施してその表面の親水基を除去することにより、上記炭素系触媒に撥水化処理が施されていることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の炭素系触媒。

１０．請求項１～９のいずれかに記載した排煙脱硫用炭素系触媒の製造方法であって、炭素系触媒を湿潤させてその細孔内を塞いだ後に、当該炭素系触媒にヨウ素、臭素或いはその化合物を含有する溶液を噴霧または散布するか、或いは上記炭素系触媒を上記溶液に浸漬させることにより、上記炭素系触媒の表面に、上記ヨウ素、臭素或いはその化合物を添着、イオン交換または担持させてなることを特徴とする方法。

１１．容器内に上記炭素系触媒と水とを入れ、当該容器内を減圧して一定時間保持した後に大気圧に戻すことにより、上記炭素系触媒の細孔内を上記水で塞ぐことを特徴とする請求項１０に記載の方法。

１２．上記炭素系触媒に、水蒸気と空気との混合ガスを通気させて上記水蒸気を凝縮させることにより、上記炭素系触媒の細孔内を凝縮した水で塞ぐことを特徴とする請求項１０に記載の方法。

１３．少なくとも亜硫酸ガス、酸素および水分を含む排ガスを、請求項１～９のいずれかに記載した炭素系触媒に、該炭素系触媒の表面を湿潤状態を維持しながら接触させることを特徴とする排煙脱硫方法。

１４．上記排ガスがさらに水銀を含み、この排ガス中の水銀が同時に除去される請求項１３に記載の方法。

１５．上記ヨウ素もしくは臭素またはそれらの化合物の担持量が、上記炭素系材料１ｇあたりヨウ素もしくは臭素原子換算で０．００１～０．８ミリグラム原子である請求項１４に記載の方法。

１６．上記排ガスが、湿式排煙脱硫装置の出口ガスである請求項１３～１５のいずれかに記載の方法。

１７．上記炭素系触媒に工業用水または希硫酸溶液を連続的もしくは間欠的に噴霧することにより湿潤状態を維持し、該炭素系触媒から流出する流出液を上記湿式排煙脱硫装置に供給する請求項１６に記載の方法。

１８．上記炭素系触媒から流出する流出液を吸着またはイオン交換処理してヨウ素または臭素を除去した後に上記湿式排煙脱硫装置に供給する請求項１７に記載の方法。

１９．上記炭素系触媒から流出する流出液を一時滞留させ、その一部を該炭素系触媒に循環噴霧し、他の一部を上記湿式排煙脱硫装置に供給する請求項１７または１８に記載の方法。

２０．上記工業用水または希硫酸溶液に空気を導入するか、または酸化剤を添加したものを噴霧する請求項１７～１９のいずれかに記載の方法。

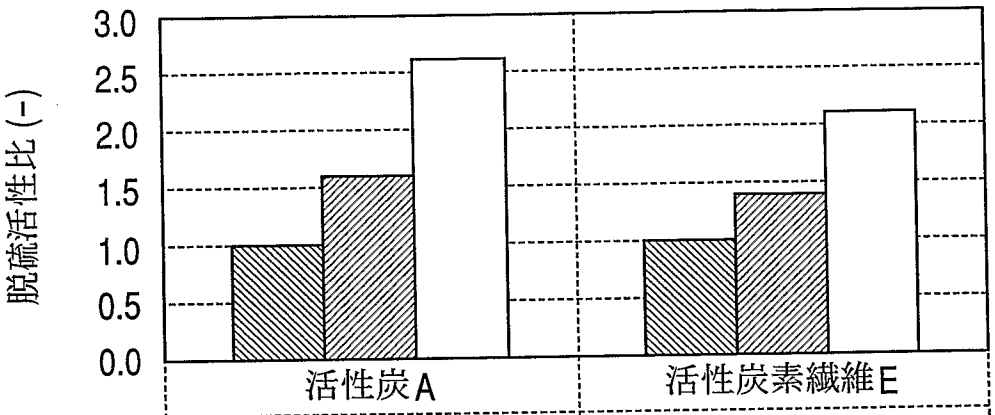
２１．上記炭素系触媒の金属水銀除去性能が所定の値以下になったときに、上記工業用水または希硫酸溶液への空気導入量または酸化剤添加量を増加させる請求項２０に記載の方法。

２２．上記炭素系触媒の金属水銀除去性能が所定の値以下になったときに、上記工業用水または希硫酸溶液にヨウ素もしくは臭素またはそれらの化合物を添加する請求項１７～１９のいずれかに記載の方法。

２３．上記排ガス中の酸素と亜硫酸ガスとのモル比が１０以上である請求項１３～２２のいずれかに記載の方法。

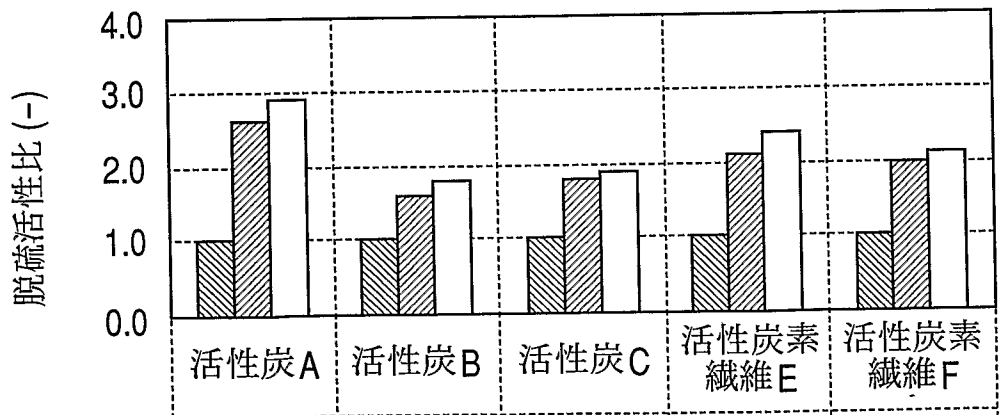
２４．上記排ガスの酸素および亜硫酸ガスのモル濃度を測定し、酸素と亜硫酸ガスとのモル比が１０以上になるように、該排ガスに空気を導入する請求項２３に記載の方法。

FIG. 1



	活性炭A	活性炭素繊維E
(比較例1)	1.0	1.0
(実施例1)	1.6	1.4
(実施例2)	2.6	2.1

FIG. 2



	活性炭A	活性炭B	活性炭C	活性炭素繊維E	活性炭素繊維F
(比較例1)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(実施例3)	2.6	1.6	1.8	2.1	2.0
(実施例4)	2.9	1.8	1.9	2.4	2.1

FIG. 3

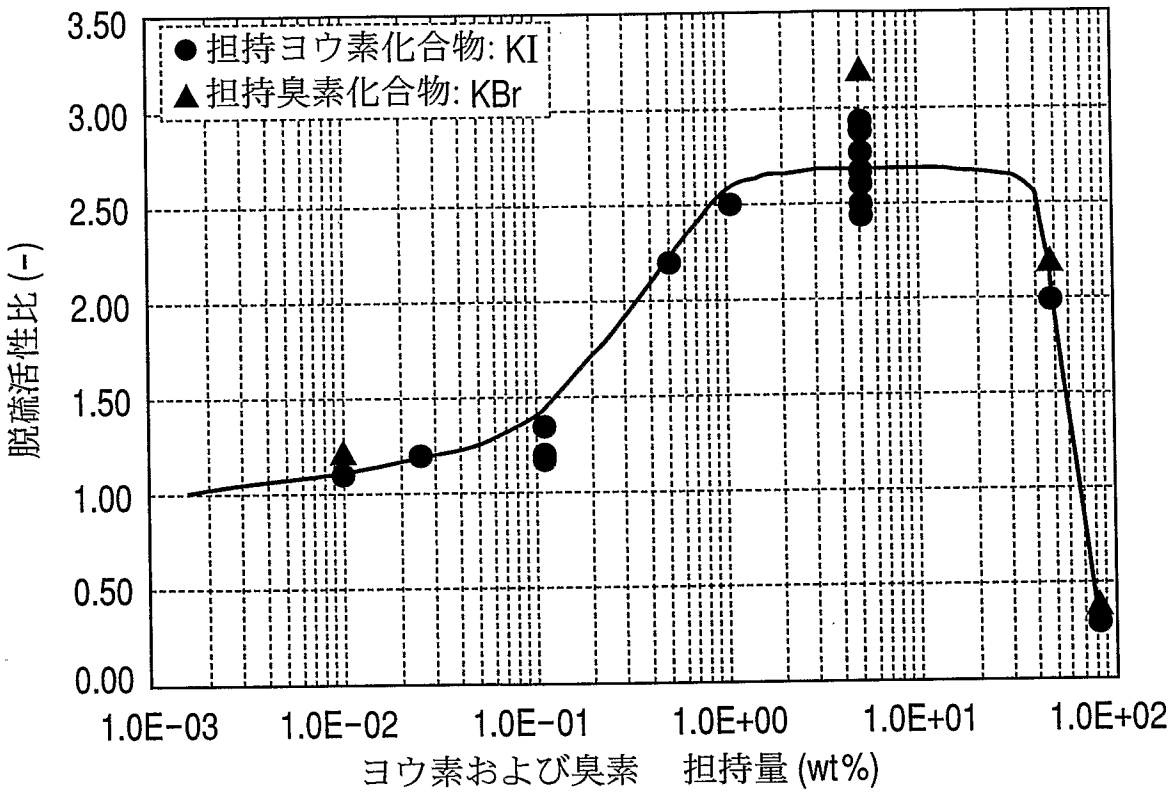

● 担持ヨウ素化合物: KI
▲ 担持臭素化合物: KBr
脱硫活性比 (-)
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
1.0E-03
1.0E-02
1.0E-01
1.0E+00
1.0E+01
1.0E+02
ヨウ素および臭素　担持量 (wt%)

FIG. 4

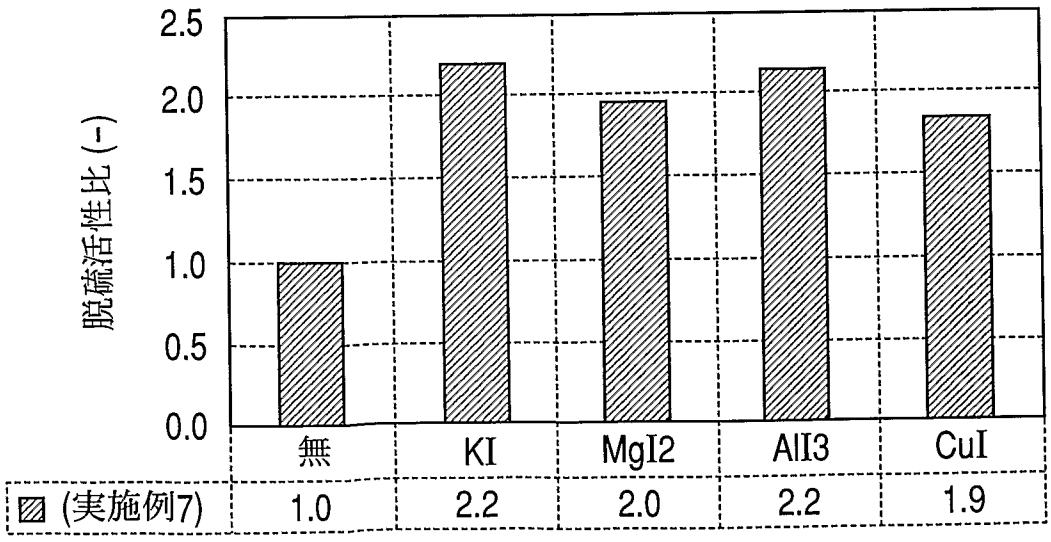

脱硫活性比 (-)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
無
KI
MgI2
AlI3
CuI
▨ (実施例7)
1.0
2.2
2.0
2.2
1.9

FIG. 5

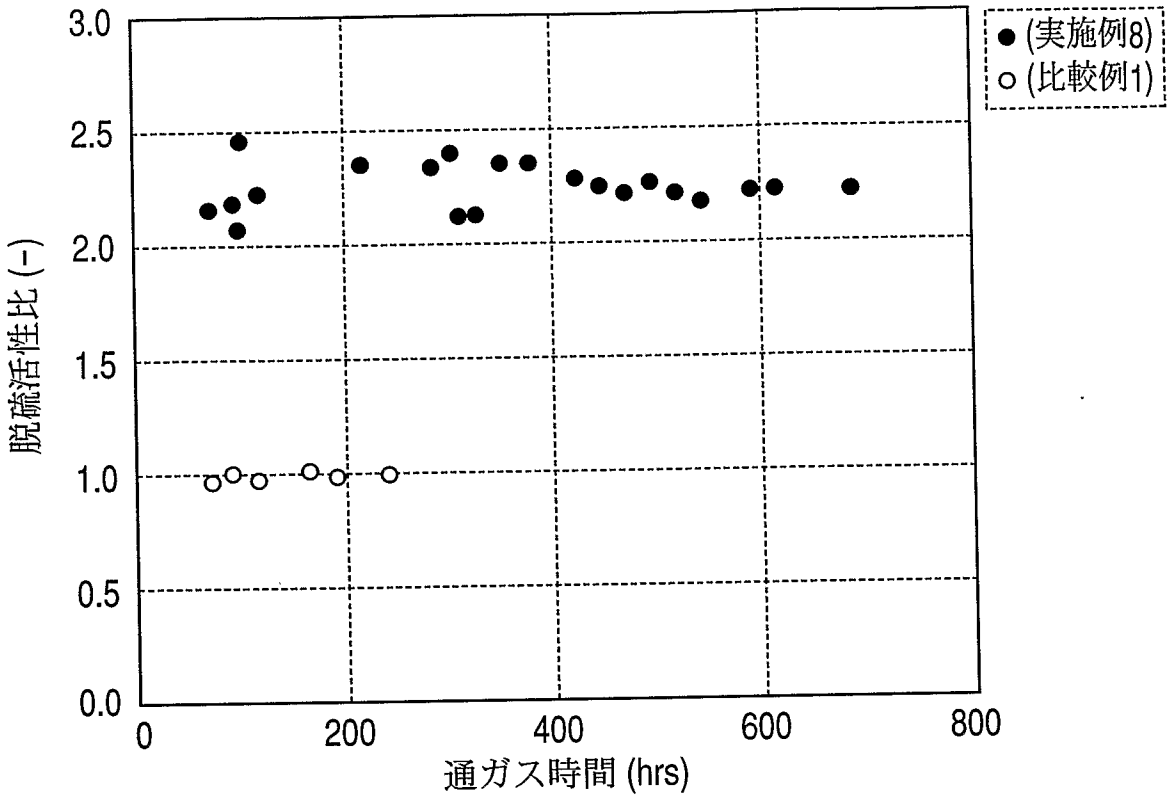

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
脱硫活性比 (-)
0
200
400
600
800
通ガス時間 (hrs)
● (実施例8)
○ (比較例1)

FIG. 6

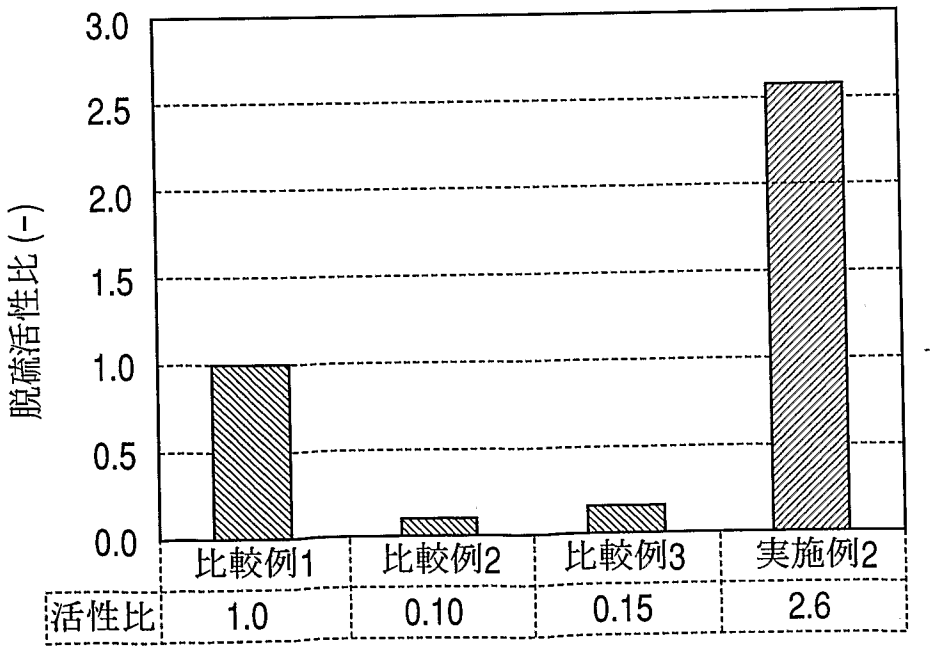

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
脱硫活性比 (-)
比較例1
比較例2
比較例3
実施例2
活性比
1.0
0.10
0.15
2.6

FIG. 7

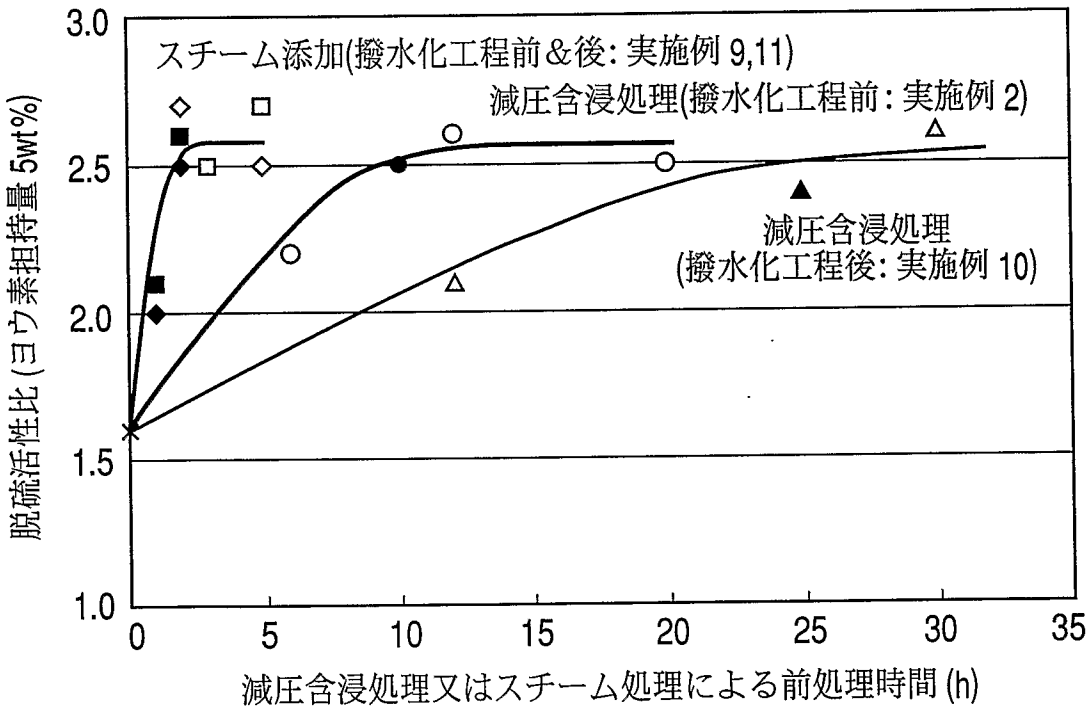

スチーム添加(撥水化工程前＆後: 実施例 9,11)
減圧含浸処理(撥水化工程前: 実施例 2)
減圧含浸処理
(撥水化工程後: 実施例 10)
脱硫活性比 (ヨウ素担持量 5wt%)
減圧含浸処理又はスチーム処理による前処理時間 (h)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
5
10
15
20
25
30
35

FIG. 8

活性炭触媒	処理条件差異	図中マーク	処理時間 (h)	ヨウ素担持量 (wt%)	脱硫活性比 (-)
実施例1	—	—	0	5	1.6
実施例2	25℃	○	6		2.2
			12		2.6
			20		2.5
	60℃	●	10		2.5
実施例9	GHSV=5-10h^{-1}	◇	2		2.7
			5		2.5
	GHSV=15-20h^{-1}	◆	1		2.0
			2		2.5
実施例10	25℃	△	12		2.1
			30		2.7
	60℃	▲	25		2.4
実施例11	GHSV=5-10h^{-1}	□	3		2.5
			5		2.7
	GHSV=15-20h	■	1		2.1
			2		2.6

FIG. 9

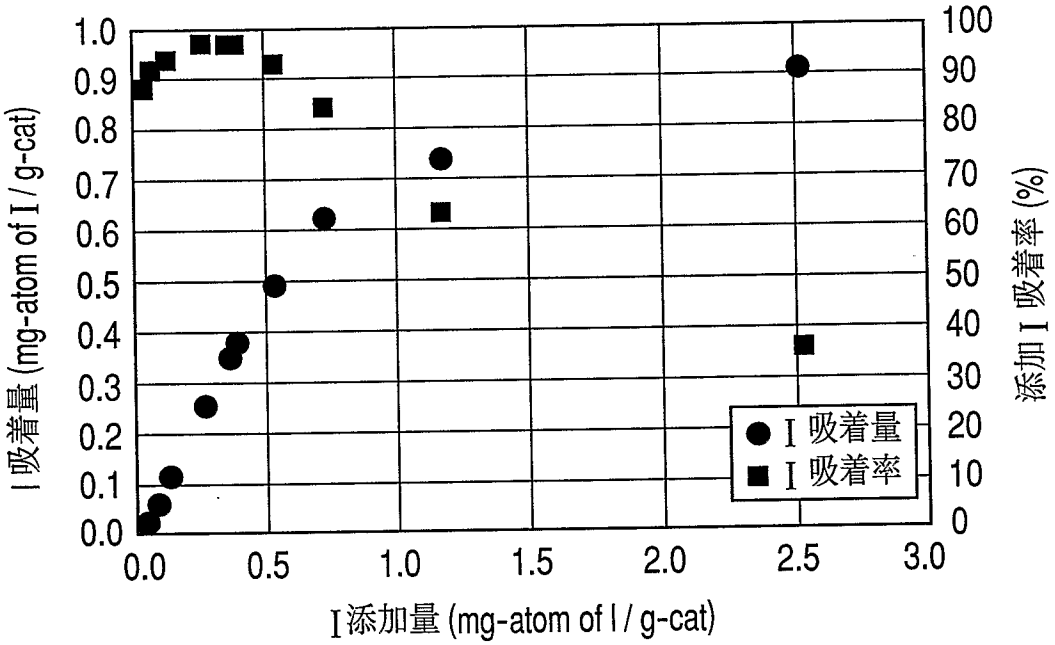

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
I吸着量 (mg-atom of I / g-cat)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
I添加量 (mg-atom of I / g-cat)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
添加I吸着率 (%)
I 吸着量
I 吸着率

FIG. 10

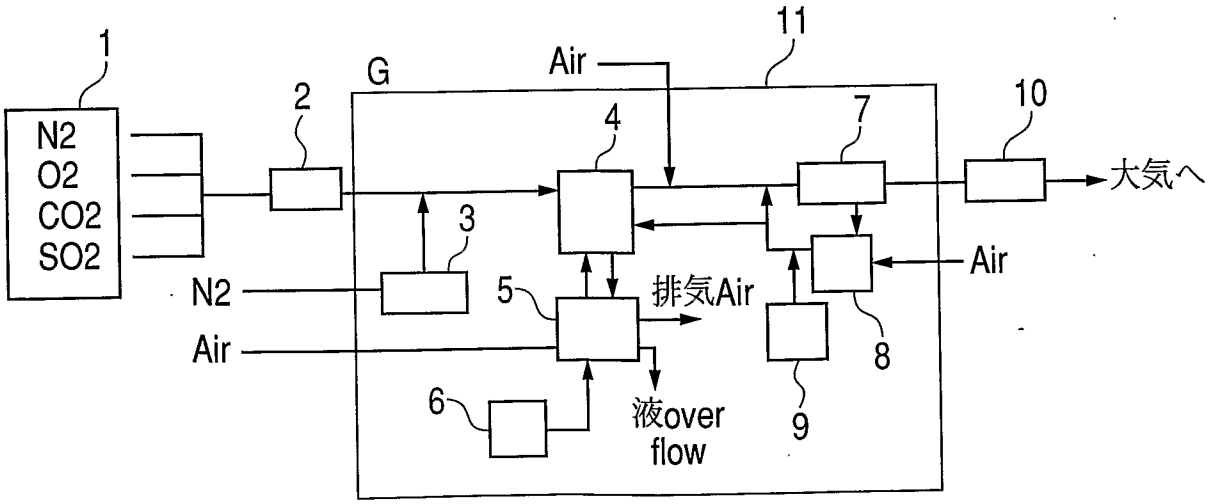
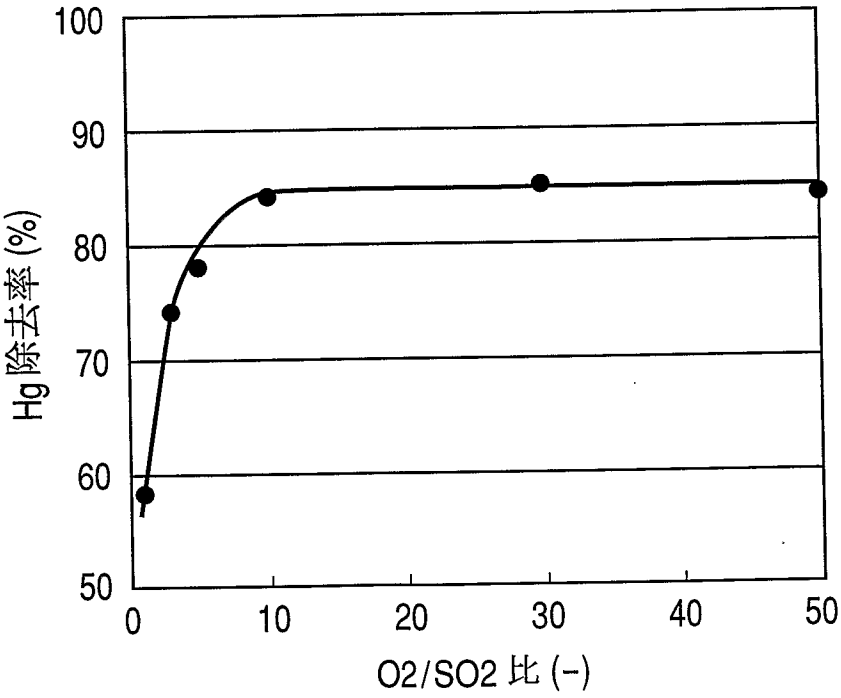

1
N2
O2
CO2
SO2
2
G
Air
11
4
7
10
大気へ
3
N2
Air
5
排気Air
Air
8
6
液over
flow
9

FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/060631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J27/08(2006.01)i, *B01D53/86*(2006.01)i, *B01J21/18*(2006.01)i, *B01J33/00*(2006.01)i, *B01J37/22*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J20/00-38/74, B01D53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-246252 A (Chiyoda Corp.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims 1, 3, 4, 11; Par. Nos. [0013], [0015], [0018], [0019], [0021]; examples (Family: none)	1-17,19-21, 23,24 18,22
Y A	JP 11-290688 A (Chiyoda Corp.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims 1 to 3, 5, 6; Par. Nos. [0018], [0021]; examples & US 6616905 B1 & WO 1999/051337 A1	1-17,19-21, 23,24 18,22
Y A	JP 2005-288380 A (Kabushiki Kaisha Eko Wakusu), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims 1, 4, 5, 7, 8; Par. Nos. [0016], [0017], [0022]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-17,19-21, 23,24 18,22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 July, 2008 (29.07.08)	12 August, 2008 (12.08.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/060631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-301335 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 15 October, 2002 (15.10.02), Claims 1, 2, 5, 10, 11, 14; Par. No. [0028] & US 2003/0190270 A1 & EP 1374977 A1 & WO 2002/081064 A1 & CA 2407923 A	9
Y	JP 11-347362 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Par. Nos. [0001], [0009] (Family: none)	9
Y	JP 49-053590 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 24 May, 1974 (24.05.74), Claims; page 1, lower right column, line 17 to page 2, upper left column, line 18; example 2; table 2 (Family: none)	14,15,20,21
Y	JP 2000-024461 A (Chiyoda Corp.), 25 January, 2000 (25.01.00), Par. Nos. [0041] to [0048]; Fig. 5 (Family: none)	16,17,19-21
Y	JP 2000-325746 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims 1 to 8 (Family: none)	20,21
Y	JP 2004-313833 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims 1, 2, 4 to 6, 8; Par. Nos. [0002], [0005], [0009], [0015] to [0025], [0027], [0033] to [0035]; example 3; Fig. 4 & US 2004/0202596 A1	20,21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６０６３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J27/08(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J21/18(2006.01)i, B01J33/00(2006.01)i, B01J37/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J20/00-38/74, B01D53/86,53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2005-246252 A (千代田化工建設株式会社) 2005.09.15, 請求項 1,3,4,11, 段落【0013】,【0015】,【0018】,【0019】,【0021】,	1-17,19-21, 23,24
A	実施例 (ファミリーなし)	18,22
Y	JP 11-290688 A (千代田化工建設株式会社) 1999.10.26, 請求項 1-3,5,6, 段落【0018】,【0021】, 実施例	1-17,19-21, 23,24
A	& US 6616905 B1 & WO 1999/051337 A1	18,22

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２９．０７．２００８	１２．０８．２００８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３８３６
牟田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y A	JP 2005-288380 A (株式会社エコ・ワークス) 2005.10.20, 請求項 1,4,5,7,8, 段落【0016】,【0017】,【0022】, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1-17,19-21, 23,24 18,22
Y	JP 2002-301335 A (大阪瓦斯株式会社) 2002.10.15, 請求項 1,2,5,10,11,14, 段落【0028】 & US 2003/0190270 A1 & EP 1374977 A1 & WO 2002/081064 A1 & CA 2407923 A	9
Y	JP 11-347362 A (三菱重工業株式会社) 1999.12.21, 段落【0001】,【0009】 (ファミリーなし)	9
Y	JP 49-053590 A (日本曹達株式会社) 1974.05.24, 特許請求の範囲, 第 1 頁右下欄第 17 行-第 2 頁左上欄第 18 行, 実施例 2, 表 2 (ファミリーなし)	14,15,20,21
Y	JP 2000-024461 A (千代田化工建設株式会社) 2000.01.25, 段落【0041】-【0048】, 図 5 (ファミリーなし)	16,17,19-21
Y	JP 2000-325746 A (バブコック日立株式会社) 2000.11.28, 請求項 1-8 (ファミリーなし)	20,21
Y	JP 2004-313833 A (三菱重工業株式会社) 2004.11.11, 請求項 1,2,4-6,8, 段落【0002】,【0005】,【0009】,【0015】-【0025】, 【0027】,【0033】-【0035】, 実施例 3, 図 4 & US 2004/0202596 A1	20,21