

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6166387号
(P6166387)

(45) 発行日 平成29年7月19日(2017.7.19)

(24) 登録日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 20/20 (2006.01)

B O 1 J 20/20

Z A B B

B O 1 J 20/18 (2006.01)

B O 1 J 20/20

D

B O 1 J 20/10 (2006.01)

B O 1 J 20/18

B

B O 1 J 20/12 (2006.01)

B O 1 J 20/18

E

B O 1 D 53/64 (2006.01)

B O 1 J 20/10

A

請求項の数 21 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-558028 (P2015-558028)
 (86) (22) 出願日 平成26年2月4日(2014.2.4)
 (65) 公表番号 特表2016-508444 (P2016-508444A)
 (43) 公表日 平成28年3月22日(2016.3.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/014605
 (87) 国際公開番号 W02014/126749
 (87) 国際公開日 平成26年8月21日(2014.8.21)
 審査請求日 平成29年1月13日(2017.1.13)
 (31) 優先権主張番号 61/764, 712
 (32) 優先日 平成25年2月14日(2013.2.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/841, 801
 (32) 優先日 平成25年3月15日(2013.3.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 594193793
 カルゴン カーボン コーポレーション
 アメリカ合衆国, 15205 ペンシルバ
 ニア, ピッツバーグ, カルゴン カーボ
 ン ドライブ 500
 (74) 代理人 100104411
 弁理士 矢口 太郎
 (72) 発明者 ミンナ、リチャード エー.
 アメリカ合衆国、15071 ペンシルバ
 ニア州、オークデール、201 ヘリテッ
 ジ ドライブ
 (72) 発明者 トラムボッシュ、ウォルター ジー.
 アメリカ合衆国、15108 ペンシルバ
 ニア州、ムーン タウンシップ、238
 グレンモア ドライブ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスからの水銀の除去のための、改善された吸着剤配合剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水銀吸着剤であって、
 吸着性物質と
 添加剤混合物と
 を有し、前記添加剤混合物が、
 ハロゲン源と

リン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム混合塩、ピロリン酸アンモニウム、リン
 酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、及びこれらの組み合わせからなる群か
 ら選択される非ハロゲン系窒素含有化合物と
 を有する、水銀吸着剤。

【請求項 2】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記非ハロゲン系窒素含有化合物が、リン酸二ア
 ンモニウム、リン酸一アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、及びそれらの組み合わせ
 からなる群から選択される、水銀吸着剤。

【請求項 3】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記ハロゲン源が無機ハロゲン塩、または臭素、
 ヨウ素、もしくは塩素を有する、水銀吸着剤。

【請求項 4】

請求項 3 記載の水銀吸着剤において、前記無機ハロゲン塩が、次亜塩素酸カルシウム、

次亜臭素酸カルシウム、次亜ヨウ素酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、三塩化カリウム、三臭化カリウム、三ヨウ化カリウム、及びそれらの組み合わせから選択される、水銀吸着剤。

【請求項 5】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記ハロゲン源が窒素性ハロゲン塩を有する、水銀吸着剤。

【請求項 6】

請求項 5 記載の水銀吸着剤において、前記窒素性ハロゲン塩が、塩素、臭素、ヨウ素、もしくはフッ素、またはそれらの組み合わせと、アンモニウム、アンモニア、アミン、アミド、イミン、第四級アンモニウム、及びそれらの組み合わせとを有する、水銀吸着剤。

10

【請求項 7】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記ハロゲン源が、塩素、臭素、ヨウ素、臭化カルシウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、水銀吸着剤。

【請求項 8】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記添加剤混合物が、非ハロゲン系窒素含有化合物をハロゲン源に対して 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、または 1 : 3 の比で有する、水銀吸着剤。

20

【請求項 9】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記水銀吸着性剤中の添加剤混合物の合計量が、前記水銀吸着剤の合計重量に対して 0.5 重量% ~ 40 重量% である、水銀吸着剤。

【請求項 10】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、ハロゲン源の合計量が、前記水銀吸着剤の合計重量に対して 1 重量% ~ 20 重量% である、水銀吸着剤。

【請求項 11】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、非ハロゲン系窒素含有化合物の合計量が、前記水銀吸着剤の合計重量に対して 1 重量% ~ 20 重量% である、水銀吸着剤。

30

【請求項 12】

さらにアルカリ性添加剤を有する、請求項 1 記載の水銀吸着剤。

【請求項 13】

請求項 12 記載の水銀吸着剤において、前記アルカリ性添加剤が、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム二水和物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、水銀吸着剤。

【請求項 14】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記水銀吸着剤が吸着性物質と添加剤混合物との乾燥混合剤を有する、水銀吸着剤。

【請求項 15】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記吸着性物質が、前記添加剤混合物を含浸させたものである、水銀吸着剤。

40

【請求項 16】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記水銀吸着剤が 1 μm ~ 30 μm の平均粒子径を有する、水銀吸着剤。

【請求項 17】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記吸着性物質が、炭素ベースの吸着性剤と非炭素ベースの吸着性剤とからなる群から選択される、水銀吸着剤。

【請求項 18】

請求項 1 記載の水銀吸着剤において、前記吸着性物質が、炭素質の木炭、活性炭、黒鉛

50

、グラフェン、カーボンブラック、再生活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、水銀吸着剤。

【請求項 19】

水銀排出を低下させる方法であって、

排ガス流中に吸着性物質を注入する工程と、

前記排ガス流中にハロゲン源を注入する工程と、

前記排ガス流中に、リン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム混合塩、ピロリン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される非ハロゲン系窒素含有化合物を注入する工程と

を有し、前記吸着性物質を注入する工程と、前記ハロゲン源を注入する工程と、前記非ハロゲン系窒素含有化合物を注入する工程とが同時に実施される、方法。

10

【請求項 20】

請求項 19 記載の方法において、前記吸着性物質と、前記ハロゲン源と、前記非ハロゲン系窒素含有化合物とが混合されている、方法。

【請求項 21】

請求項 19 記載の方法において、少なくとも前記吸着性物質が、空気予熱器よりも下流で前記排ガス流中に注入される、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

関連出願との相互参照

本発明は、2013年2月14日に出願された「Enhanced Sorbent Formulation For Removal of Mercury From Flue Gas」と題する米国仮出願第61/764,712号、及び2013年3月15日に出願された「Enhanced Sorbent Formulation For Removal of Mercury From Flue Gas」と題する米国特許出願第13/841,801号に対する優先権を主張し、それらの出願全体が本参照により本出願に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

30

水銀は既知の環境ハザードであり、ヒト及び非ヒト動物種の両者にとっての健康問題をもたらす。米国においては1年あたり約50トンが大気中へと放出され、その放出のかなりの部分が電気事業などの石炭燃焼施設からの排出に由来する。公衆の衛生を守るため、また環境を保護するために、公益設備産業は、その工場からの水銀排出レベルを低下させるためのシステムを開発し、試験し、かつ実施し続けている。炭素質の物質の燃焼においては、水銀及び他の望ましくない化合物が大気中に放出されないように、燃焼段階の後に、水銀及び他の望ましくない化合物が捕捉され保持される工程を有することが望ましい。

【0003】

排ガスからの水銀除去のための最も有望な解決手段の一つは、活性炭注入(ACI)である。活性炭は、水銀蒸気に対して高い親和性を有する、非常に多孔性で、非毒性の、容易に入手可能な物質である。この技術は、自治体の焼却炉での使用のために既に確立されている。ACI技術は水銀除去に有効であるが、活性炭と排ガス流との接触時間が短いことは、活性炭の全吸着能力の非効率的な利用をきたす。ボイラーからの飛灰とともに排ガス流中で炭素が運搬される際、水銀が吸着される。その後、電気集塵機(ESP)、バグハウスフィルター、または湿式スクラバーなどの微粒子捕捉装置により、その炭素及び飛灰が除去される。

40

【0004】

高濃度の硫酸化合物を含有する排ガス流においては、活性炭の注入による水銀除去は、しばしば三酸化硫黄などの硫酸化合物の存在により損なわれる。典型的な排ガス流中の二酸化硫黄の水銀に対する濃度は百万対一またはそれより高いかもしれず、そのような排ガ

50

ス流中の三酸化硫黄の濃度は一般に千対一である。例えば、高硫黄排ガス流は、約 500 体積当たり百万分率 (ppmv) から約 2500 ppmv またはそれより多い二酸化硫黄、及び約 2 ppmv から約 20 ppmv またはそれより多い三酸化硫黄を含有しうる。排ガス中の水蒸気は、三酸化硫黄と結合して硫酸を形成するにより、問題をさらに悪化させる。瀝青炭、または瀝青炭とより低品位の亜瀝青炭との混合物を燃焼させる公益事業にとっては、高レベルの硫黄酸化物、とくに三酸化硫黄の存在は、著しい懸念となりうる。

【0005】

石炭の燃焼中に生じる硫黄酸化物に加え、 NO_x 排出を制御するためのボイラーの下流の選択的触媒還元 (SCR) 工程においては、三酸化硫黄もまた意図せずに產生されるかもしれない。あるいは飛灰を捕捉するために用いられる ESP 装置の性能を改善するために排ガスに加えられるかもしれない。その起源に関わらず、三酸化硫黄は、その水銀除去への妨害の他に、発電設備の性能及び採算性に影響する意図しない結果を生じうる。これらの結果は、システム構成要素の腐食、並びに煙突からの放出の際のブルーム可視性及び持続時間の不要な増加を含む。

【0006】

硫黄酸化物による、注入される水銀吸着剤による水銀除去への妨害を防止するため、気相において合計硫黄酸化物レベルの総体的な低下が達成される、多数の先行技術解決手段が提案されてきた。これらの解決手段のほぼ全てが、排ガス中へのアルカリ性または他の反応性作用剤の大量注入に依存し、これが硫黄酸化物と化学的に反応し、通常は吸着剤による水銀吸着を妨害しない塩微粒子を形成する。いくらかの場合においてはその作用剤は乾燥固形として注入され (乾式吸着剤注入 (DSI))、一方で他の方法においては作用剤の水溶液が注入され、それが注入温度において迅速に脱揮し、導管中で硫黄酸化物に対してさらに高い反応性を有する非常に細かい乾燥粉末を生じる。例えば、炭酸ナトリウムと重炭酸ナトリウムとの天然起源の混合物であるトロナは、乾燥反応物として排ガス流中へ注入されると硫黄酸化物を制御するのに有効であることが発見された、市販の物質である。

【0007】

酸化カルシウム (石灰)、水酸化カルシウム (消石灰)、炭酸カルシウム (石灰石)、炭酸マグネシウム (ドロマイト)、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、及び炭酸ナトリウムなどの他のアルカリ性作用剤もまた、硫黄酸化物の排出を制御するのに利用される。そのような作用剤の溶液注入は、Codan の SBS Injection (商標) 技術に代表され、これは化学的還元剤である亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸ナトリウムの水溶液を使用し、三酸化硫黄除去についてより選択的かつ効果的である。あるいは、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、または水酸化ナトリウム、もしくはチオ硫酸ナトリウムの溶液もまた使用される。しかしながら、これらの物質及び方法の全てが、効果的な制御のためには比較的大量の作用剤が使用されなければならない、またより重要なことには、水銀吸着剤注入とは独立に別個の注入システムが導入されなければならない、それらの応用にコスト及び複雑性を追加するという不都合を被る。アルカリベースの作用剤の場合においては、そのような物質による、セメント及びコンクリート産業へのその後の販売のために収集される飛灰の特性に対する負の影響において、さらなる不都合がみられる。この不都合性はアルカリ土類ベースの作用剤を使用することにより回避されるが、これらの作用剤は一般に ESP に対する抵抗性の不要な増加を付与する。一方で、アルカリベースの作用剤は、一般に ESP の作動には最小限の影響しか与えない。

【0008】

アルカリ性または他の SO_x 反応性作用剤は吸着剤自体の空孔構造中に組み込まれてきたが、その意図は、硫黄化合物の存在下における水銀の除去ではなく、一様に硫黄化合物の除去であって来た。吸着剤の本体内に SO_x 反応性物質を組み込む、活性炭及び他の吸着剤の多数の他の例が報告されてきたが、いずれの例も、水銀除去の目的を対象とはしておらず、また水銀吸着に利用可能な空孔構造の大部分が硫黄酸化物除去を優先して設計されているために好ましい解決手段を提供する見込みもないため、水銀除去の技術を前進さ

せはしないようである。

【 0 0 0 9 】

効果的な水銀除去のためのシステムの至る所でのアルカリ性または他の反応性作用剤の独立注入に依存せず、かつ単独注入モードにおいて固有に効果的である、高濃度の硫酸化物、とくに三酸化硫黄を含有する排ガス流中における水銀除去のための、乾燥吸着剤組成物を提供することへの需要が存在する。

【 0 0 1 0 】

そのようなアルカリ性または反応性作用剤が乾燥吸着剤組成物の一部として用いられる場合、吸着剤注入の箇所において局所的に水銀除去を向上させるのに必要なぶんのみ使用することによりこれらの作用剤による周辺機器の作動への影響を制限し、また水銀除去のための機会を増加させるために多孔性吸着剤の本体内部への組み込みを回避する必要がある。前記アルカリ性または反応性作用剤の独立な注入がなおも必要でありうる場合、水銀除去を効果的にかつ周辺機器問題に対する影響は最低限としながら、さもなければ使用されうるそのような作用剤の量を減少させる必要もまたある。

この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、以下のものがある（国際出願日以降国際段階で引用された文献及び他国に国内移行した際に引用された文献を含む）。

（先行技術文献）

（特許文献）

（特許文献 1）	カナダ国特許出願公開第 2 0 3 6 7 4 6 号明細書	
（特許文献 2）	独国特許発明第 5 8 8 5 3 1 号明細書	20
（特許文献 3）	欧州特許出願公開第 0 2 8 9 8 0 9 号明細書	
（特許文献 4）	特開昭 4 9 - 5 3 5 9 1 号公報	
（特許文献 5）	特開昭 4 9 - 5 3 5 9 2 号公報	
（特許文献 6）	米国特許第 1 , 9 8 4 , 1 6 4 号明細書	
（特許文献 7）	米国特許第 3 , 1 9 4 , 6 2 9 号明細書	
（特許文献 8）	米国特許第 4 , 1 9 6 , 1 7 3 号明細書	
（特許文献 9）	米国特許第 4 , 4 9 1 , 6 0 9 号明細書	
（特許文献 1 0）	米国特許第 4 , 5 0 0 , 3 2 7 号明細書	
（特許文献 1 1）	米国特許第 4 , 7 0 8 , 8 5 3 号明細書	
（特許文献 1 2）	米国特許第 5 , 3 3 6 , 8 3 5 号明細書	30
（特許文献 1 3）	米国特許第 5 , 4 3 5 , 9 8 0 号明細書	
（特許文献 1 4）	米国特許第 5 , 6 9 5 , 7 2 6 号明細書	
（特許文献 1 5）	米国特許第 6 , 5 8 9 , 3 1 8 号明細書	
（特許文献 1 6）	米国特許第 6 , 6 3 8 , 3 4 7 号明細書	
（特許文献 1 7）	米国特許第 6 , 7 1 9 , 8 2 8 号明細書	
（特許文献 1 8）	米国特許第 6 , 8 7 8 , 3 5 8 号明細書	
（特許文献 1 9）	米国特許第 6 , 8 0 8 , 6 9 2 号明細書	
（特許文献 2 0）	米国特許第 6 , 8 1 8 , 0 4 3 号明細書	
（特許文献 2 1）	米国特許第 6 , 8 4 8 , 3 7 4 号明細書	
（特許文献 2 2）	米国特許第 6 , 9 5 3 , 4 9 4 号明細書	40
（特許文献 2 3）	米国特許第 6 , 9 6 0 , 3 2 9 号明細書	
（特許文献 2 4）	米国特許第 7 , 4 0 4 , 9 4 0 号明細書	
（特許文献 2 5）	米国特許第 7 , 4 3 5 , 2 8 6 号明細書	
（特許文献 2 6）	米国特許第 7 , 5 1 4 , 0 5 2 号明細書	
（特許文献 2 7）	米国特許第 8 , 0 8 0 , 0 8 8 号明細書	
（特許文献 2 8）	米国特許第 8 , 1 6 8 , 1 4 7 号明細書	
（特許文献 2 9）	米国特許第 8 , 3 0 9 , 0 4 6 号明細書	
（特許文献 3 0）	米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 0 3 7 1 6 号明細書	
（特許文献 3 1）	米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 1 3 5 8 9 号明細書	
（特許文献 3 2）	米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 7 4 3 9 1 号明細書	50

(特許文献33)	米国特許出願公開第2004/0244657号明細書	
(特許文献34)	米国特許出願公開第2005/0039598号明細書	
(特許文献35)	米国特許出願公開第2005/0147549号明細書	
(特許文献36)	米国特許出願公開第2006/0048646号明細書	
(特許文献37)	米国特許出願公開第2006/0051270号明細書	
(特許文献38)	米国特許出願公開第2006/0090646号明細書	
(特許文献39)	米国特許出願公開第2006/0204418号明細書	
(特許文献40)	米国特許出願公開第2006/0205592号明細書	
(特許文献41)	米国特許出願公開第2007/0122327号明細書	
(特許文献42)	米国特許出願公開第2007/0140941号明細書	10
(特許文献43)	米国特許出願公開第2007/0180990号明細書	
(特許文献44)	米国特許出願公開第2007/0234902号明細書	
(特許文献45)	米国特許出願公開第2008/0134888号明細書	
(特許文献46)	米国特許出願公開第2008/0274874号明細書	
(特許文献47)	米国特許出願公開第2009/0007785号明細書	
(特許文献48)	米国特許出願公開第2009/0010828号明細書	
(特許文献49)	米国特許出願公開第2009/0136401号明細書	
(特許文献50)	米国特許出願公開第2011/0048231号明細書	
(特許文献51)	米国特許出願公開第2011/0250110号明細書	
(特許文献52)	米国特許出願公開第2012/0100053号明細書	20
(特許文献53)	米国特許出願公開第2012/0183458号明細書	
(特許文献54)	米国特許出願公開第2012/0244355号明細書	
(特許文献55)	国際公開第2007/112248号	
(特許文献56)	国際公開第2011/127323号	
(特許文献57)	国際公開第2012/030560号	
(非特許文献)		
(非特許文献1)	Gleiser et al., "Control of Mercury from MSW Combustors by Spray Dryer Absorption Systems and Activated Carbon Injection", Proceedings of an International Specialty Conference, Williamsburg, Virginia, Mar. 1993.	30
(非特許文献2)	Granite et al., "Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gas", Industrial & Engineering Chemistry Research (Apr. 2000), 39(4):1020-1029.	
(非特許文献3)	Office of Inspector General, Evaluation Report: Additional Analyses of Mercury Emissions Needed Before EPA Finalizes Rules for Coal-Fired Electric Utilities, Report No. 2005-P-00003, Feb. 3, 2005, pp. 1-54.	40
(非特許文献4)	White et al. "Parametric Evaluation of Powdered Activated Carbon Injection for Control of Mercury Emissions from a Municipal Waste Combustor", Paper No. 92-40.06, 1992 Annual Meeting, Air and Waste Management Association, Kansas City, Missouri, June. 1992.	
(非特許文献5)	International Search Report/W	50

ritten Opinion dated May 22, 2014 received for corresponding PCT/US2014/014605.

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0011】

様々な実施形態は、吸着性剤物質と、ハロゲン源と、非ハロゲン系窒素含有化合物とを含む水銀吸着剤を対象とする。いくつかの実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物は、例えば、重炭酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム混合塩、ピロリン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、及びこれらの類似物、並びにこれらの組み合わせでありうる。一定の実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物は、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸一アンモニウム、塩化アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、及びこれらの組み合わせでありうる。吸着性物質は、炭素質の木炭、活性炭、カーボンブラック、再活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、及びこれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない、あらゆる吸着性物質でありうる。

10

【0012】

様々な実施形態においては、ハロゲン源は、次亜塩素酸カルシウム、次亜臭素酸カルシウム、次亜ヨウ素酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、三塩化カリウム、三臭化カリウム、三ヨウ化カリウム、及びこれらの組み合わせなどだがこれらに限定されない、無機ハロゲン塩を含みうる。いくつかの実施形態においては、ハロゲン源は、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、もしくはフッ素、またはこれらの組み合わせと、アンモニウム、アンモニア、アミン類、アミド類、イミン類、第四級アンモニウム、及びこれらの組み合わせとなどの窒素性ハロゲン塩でありうる。一定の実施形態においては、ハロゲン源は、臭化カルシウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、臭化ナトリウム、及びこれらの組み合わせでありうる。いくつかの実施形態においては、ハロゲン源は、塩素、臭素、及びヨウ素でありうる。

20

【0013】

そのような実施形態の添加剤混合物は、非ハロゲン系窒素含有化合物を、ハロゲン源に対して、約3:1、約2:1、約1:1、約1:2、もしくは約1:3の比、またはこれらの範囲に包含されるあらゆる比で含みうる。いくつかの実施形態においては、水銀吸着性剤中の添加剤混合物の合計量は、水銀吸着剤の合計重量に対して、約0.5重量%から約40重量%でありうる。特定の実施形態においては、ハロゲン塩の合計量は、水銀吸着剤の合計重量に対して、約1重量%から約20重量%でありうる。また一定の実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物の合計量は、水銀吸着剤の合計重量に対して、約1重量%から約20重量%である。

30

【0014】

いくつかの実施形態においては、吸着剤は、例えばアルカリ性添加剤などの追加の成分を含みうる。また特定の実施形態においては、そのアルカリ性添加剤は、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム二水和物、及びこれらの類似物、並びにこれらの組み合わせでありうる。

40

【0015】

一定の実施形態においては、水銀吸着剤は、吸着性物質と添加剤混合物との乾燥混合剤であってもよい。他の実施形態においては、吸着性物質は、添加剤混合物が含浸されていてもよい。そのような実施形態においては、水銀吸着剤が乾燥混合剤であろうと含浸された吸着性物質であろうと、水銀吸着剤は約1 µmから約30 µmの平均粒子径を有しうる。

【0016】

50

他の実施形態は、排ガス流中へ吸着性物質を注入する工程と、その排ガス流中へハロゲン源を注入する工程と、その排ガス流中へ非ハロゲン系窒素含有化合物を注入する工程とにより、水銀排出を低下させるための方法を対象とする。いくつかの実施形態においては、吸着性物質を注入する工程と、ハロゲン源を注入する工程と、非ハロゲン系窒素含有化合物を注入する工程とが同時に実施される。一定の実施形態においては、吸着性物質、ハロゲン源、及び非ハロゲン系窒素含有化合物は、注入前に、吸着性物質と、ハロゲン源と、非ハロゲン系窒素含有化合物との混合物として混合されうる。特定の実施形態においては、少なくとも吸着性物質が、空気予熱器の前において排ガス流中へ注入される。

【0017】

さらに他の実施形態は、吸着性物質と、ハロゲン塩と、非ハロゲン系窒素含有化合物とを有する水銀吸着剤を排ガス流中へ注入する工程を含む、水銀排出を低下させるための方法を対象とする。また、特定の実施形態においては、少なくとも吸着性物質が、空気予熱器の前において排ガス流中へ注入される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、異なるアンモニウム塩配合剤の供給速度に対する、水銀除去を示す。

【図2】図2は、異なるアンモニア前駆体を使用する場合の、水銀除去の影響を例証する。

【図3】図3は、リン酸二アンモニウム有りまたは無しの活性炭試料に浸された炭素鋼試験小片の、その経時的な重量増加により立証される、臭化アンモニウム関連腐食の比較を例証する。

【図4】図4は、粉末化B - ライン炭素の発火温度(398.76)のDSC測定を示す。

【図5】図5は、30重量%臭化アンモニウムを有する粉末化B - ライン炭素の発火温度(380.51)のDSC測定を示す。

【図6】図6は、10重量%リン酸二アンモニウムを有する粉末化B - ライン炭素の発火温度(434.95)のDSC測定を示す。

【図7】図7は、10重量%臭化アンモニウム及び20重量%リン酸二アンモニウムを有する粉末化B - ライン炭素の発火温度(430.40)のDSC測定を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本組成物及び方法が開示される前に、工程、組成物、または技法は変化するため、本発明は、開示される特定の工程、組成物、または技法に限定されないことが理解されるべきである。本開示において使用される用語は、特定のバージョンまたは実施形態のみを開示する目的のためであり、添付の特許請求の範囲によってのみ限定されることになる本発明の範囲を制限することを意図しないことも、また理解されるべきである。別に定義されない限り、本明細書で使用される全ての専門的及び科学的用語は、当業者により一般に理解されるのと同じ意味を有する。本発明の実施形態の実践または試験においては、本明細書において開示されるのと類似するまたは同等のあらゆる方法及び物質が使用されうるが、以下では好ましい方法、装置、及び物質が開示される。本明細書において言及される全ての刊行物は、その全体が参照により組み込まれる。本明細書のいかなる事項も、そのような開示内容よりも本発明が先であるとする権利がないことを、先行発明を原因として認めるものであると解釈されるべきではない。

【0020】

文脈が明らかに別に規定しない限り、本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される単数形「a」、「an」、及び「the」は、複数形の参照対象を含むことも、また留意されなければならない。従って、例えば、「燃焼チャンバー」への言及は、「1つまたはそれより多い燃焼チャンバー」及び当業者に既知のそれらの同等物への言及であり、その他についても同様である。

【0021】

本明細書において使用される用語「約」は、それと共に用いられる数字の数値のプラスまたはマイナス10%を意味する。従って、約50%は、45%~55%の範囲内であることを意味する。

【0022】

本発明の実施形態は、吸着性物質と、ハロゲン源及び非ハロゲン系窒素含有化合物を含む添加剤混合物とを含む、水銀吸着剤を対象とする。さらなる実施形態は、そのような水銀吸着剤をつくるための方法を対象とし、なおもさらなる実施形態は、排ガスからの水銀などの重金属の除去のために水銀吸着剤を使用するための方法を対象とする。本発明の吸着剤は、現在入手可能な吸着剤と同様の重金属吸着を提供しつつ、現在入手可能な重金属吸着剤よりも少ないハロゲンまたはハロゲン化物を含みうる。従って、実施形態の吸着剤は、類似の吸着剤よりも低コストで優れた吸着特性を提供しうる。

10

【0023】

吸着性物質は、例えば、炭素質の木炭、活性炭、カーボンブラック、再活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、またはこれらの組み合わせなどの、当技術分野で公知のあらゆる吸着性物質でありうる。いくつかの実施形態においては、吸着性物質は、活性炭素、炭素質の木炭、カーボンブラック、または再活性炭でありうる。そのような吸着性物質は、あらゆる平均粒子径(MPD)を有しうる。例えば、いくつかの実施形態においては、吸着性物質のMPDは、約0.1μmから約100μmであってもよく、また他の実施形態においては、MPDは約1μmから約30μmであってもよい。さらに他の実施形態においては、吸着性物質のMPDは、約15μmより小さくてもよく、またいくつかの特定の実施形態においては、MPDは、約2μmから約10μm、約4μmから約8μm、または約5μmもしくは約6μmであってもよい。一定の実施形態においては、水銀吸着剤は、約12μmより小さいMPDを有してもよく、あるいは、いくつかの実施形態においては7μmより小さいMPDを有してもよい。いくつかの実施形態においては、水銀吸着剤は少なくとも約300m²/gの表面積を有する。

20

【0024】

ハロゲン源は、少なくとも1つのハロゲン原子を有するあらゆる化合物であってもよく、また無機ハロゲン塩などのハロゲン塩を含んでもよい。多数の無機ハロゲン塩が当技術分野において公知であり、臭化物、臭素酸塩、次亜臭素酸塩、ヨウ化物、ヨウ素酸塩、次亜ヨウ素酸塩、塩化物、塩素酸塩、及び次亜塩素酸塩を含む。ハロゲン種は、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素などのあらゆるハロゲン元素であってもよい。いくつかの実施形態においては、ハロゲン種は、例えば、リチウム、ナトリウム、及びカリウムなどのアルカリ金属、または、マグネシウム、もしくはカルシウム対イオンなどのアルカリ土類金属と対形成してもよい。無機ハロゲン塩の非限定的な例は、次亜塩素酸カルシウム、次亜臭素酸カルシウム、次亜ヨウ素酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、三塩化カリウム、三臭化カリウム、三ヨウ化カリウム、及びこれらの類似物、並びにこれらの組み合わせを含む。特定の実施形態においては、ハロゲン塩は臭化カルシウム(CaBr₂)などの臭化塩であってもよく、またいくつかの実施形態においては、ハロゲン塩は窒素性ハロゲン塩であってもよい。ここで、ハロゲンとは、塩素、臭素、ヨウ素、もしくはフッ素、またはこれらの組み合わせである。窒素性種は、アンモニウム、アンモニア、アミン類、アミド類、イミン類、第四級アンモニウム、及びこれらの類似物から構成される群から選択されうる。そのような窒素性ハロゲン塩のより具体的な例は、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、及びヨウ化アンモニウムを含む。なおもさらなる実施形態においては、ハロゲン源は、例えば、プロモホルム、プロモエタン、2-プロモエタノール、1-プロモプロパン、1-プロモブタン、2-プロモブタン、N-ノニル臭化物、及びこれらの化合物のクロロもしくはヨード型、並びにこれらの組み合わせなどの、有機ハロゲン化物であってもよい。さらなる有機ハロゲン化物は、例えば、1-プロモペンタン、1-プロモヘキサン、1-プロモヘブタン、1-プロモオクタン、

30

40

50

1 - ブロモデカン、1 - ブロモドデカン、1 - ブロモテトラデカン、1 - ブロモヘキサデカン、1 - ブロモオクタデカン、及びこれらの化合物のクロロもしくはヨード型、並びにこれらの組み合わせなどの、脂肪族鎖含有ハロゲン含有化合物を含む。特定の実施形態においては、ハロゲン源は臭化アンモニウムでありうる。そのような実施形態においては、ハロゲン源の酸化剤含有量は、吸着性物質 100 グラム当たり、約 0.15 当量近く、またはそれより高くてもよい。ここで、酸化剤 1 当量は、酸化還元反応において電子 1 モルと反応するのに必要な量と定義される。

【0025】

実施形態は特定の非ハロゲン系窒素含有化合物に限定されず、また一定の実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物は、中性もしくは非アルカリ性の非ハロゲン系窒素含有化合物であってもよい。いくつかの実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物は、例えば、重炭酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム混合塩、ピロリン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム類、及びこれらの類似物、並びにこれらの組み合わせを含む。例えば、様々な実施形態において、非ハロゲン系窒素含有化合物は、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸一アンモニウム、塩化アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、及びこれらの組み合わせでありうる。他の実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物は、アミド、尿素、尿素含有化合物、またはこれらのあらゆる組み合わせでありうる。非ハロゲン系窒素含有化合物がアミドであるそのような実施形態においては、アミドは、ジメチルアセトアミド、アセトアミド、スルホンアミド、カルバミド、及びこれらの類似物、またはこれらの組み合わせでありうる。特定の実施形態においては、非ハロゲン系窒素含有化合物は尿素である。

【0026】

吸着性物質と添加剤混合物とは、いかように組み合わせられてもよい。例えば、いくつかの実施形態においては、添加剤混合物は液体中に分散してもよく、吸着剤は含浸された吸着剤を生成するようにその液体と接触してもよい。そのような含浸工程は、当技術分野で周知であり、添加剤が、吸着剤物質上に分散している、またはさもなければ吸着剤物質の外側表面にもしくは吸着剤物質の空孔内で物理的に結合している吸着剤を生じる。

【0027】

他の実施形態においては、添加剤混合物を伴う吸着性物質は、吸着性物質と添加剤との乾燥混合剤である吸着剤を生成するために、共粉碎されてもよい。そのような乾燥混合剤においては、吸着性物質と添加剤混合物の添加剤とは、互いに物理的に結合していない、類似した粒子径を有する異なる別個の粒子である。従って、乾燥混合剤吸着剤の形態は、含浸された吸着剤とは異なる。

【0028】

乾燥混合剤中の水銀吸着剤は、あらゆる平均粒子径 (MPD) を有してもよい。例えば、いくつかの実施形態においては、水銀吸着剤の MPD は約 0.1 μm から約 100 μm であってもよく、また他の実施形態においては、MPD は約 1 μm から約 30 μm であってもよい。さらに他の実施形態においては、水銀吸着剤の MPD は、約 15 μm より小さくてもよく、またいくつかの実施形態においては、MPD は、約 2 μm から約 10 μm 、約 4 μm から約 8 μm 、または約 5 μm もしくは約 6 μm であってもよい。一定の実施形態においては、水銀吸着剤は、約 12 μm より小さい MPD を有してもよく、あるいは、いくつかの実施形態においては 7 μm より小さい MPD を有してもよい。いくつかの実施形態においては、三酸化硫黄吸着よりも水銀吸着に対する選択性の増加は、約 10 μm より小さいまたは約 7 μm より小さい MPD となるように、活性炭を添加剤混合物と共粉碎することにより、提供されうる。理論により拘束されることを望まないが、ハロゲンが効果的に水銀を酸化し、またそのアルカリ性が三酸化硫黄の吸着を妨害するため、小さい MPD は水銀吸着の選択性を向上させうる。

【0029】

いくつかの実施形態においては、添加剤混合物組成物は、約 3 : 1、約 2 : 1、約 1 :

1、約 1 : 2、約 1 : 3、またはこれらの代表的比率内のあらゆる比の、非ハロゲン系室素含有化合物対ハロゲン源比を有しうる。添加剤混合物の合計量は、実施形態間で変化してもよく、また水銀吸着剤の使用に依存して変化してもよい。例えば、様々な実施形態において、その合計量は吸着剤の合計重量に対して約 0.5 重量%から約 40 重量%であってもよい。また一定の実施形態においては、添加剤混合物は、約 1 重量%から約 30 重量%、約 10 重量%から約 30 重量%、約 20 重量%から約 30 重量%、またはこれらの範囲内のあらゆる範囲もしくは個別の重量百分率であってもよい。さらなる実施形態においては、添加剤混合物の合計重量は、水銀吸着剤 100 グラム当たり、約 0.30 当量より大きく、もしくは約 0.30 当量に等しくてもよい。

【0030】

10

個別的には、いくらかの実施形態においては、ハロゲン源は水銀吸着剤の約 0.5 重量%から約 30 重量%であってもよく、また他の実施形態においては、ハロゲン源は約 1 重量%から約 20 重量%、約 3 重量%から約 15 重量%、約 5 重量%から約 10 重量%、またはこれらの範囲内のあらゆる範囲もしくは個別の重量百分率であってもよい。そのような実施形態における非ハロゲン系室素含有化合物は、水銀吸着剤の約 0.5 重量%から約 30 重量%であってもよく、またいくらかの実施形態においては、非ハロゲン系室素含有化合物は約 1 重量%から約 20 重量%、約 5 重量%から約 20 重量%、約 10 重量%から約 20 重量%、またはこれらの範囲内のあらゆる範囲もしくは個々の重量百分率であってもよい。さらなる実施形態においては、非ハロゲン系室素含有化合物は、水銀吸着剤 100 グラム当たり、約 0.20 当量より大きく、もしくは約 0.20 当量に等しくてもよい。

20

【0031】

一般に、活性炭などの吸着性物質は、高濃度の酸性気体、またとくに SO_3 及び/または SO_2 などの硫黄酸化物種 SO_x 並びに他の酸性気体を有する排ガス中では、より抵抗率で水銀を除去する。二酸化硫黄 SO_2 は、吸着性剤表面上の触媒部位の存在下、排ガス中で酸素により三酸化硫黄へと酸化されうる。これらの硫黄酸化物の吸着の総体的効果は、排ガスからの水銀の吸着を不可能にする、または強力に妨害する。

【0032】

この硫黄酸化物種による妨害は、水の存在下でさらに増強されるかもしれない、水は排ガス流中に一般に存在する。様々な実施形態の水銀吸着剤は、固有の疎水性特性を有しうる。例えば、活性炭は水によってよりも有機溶剤によってより容易に湿潤化されるほど本質的に疎水性であるものの、全ての活性炭は完全には疎水性でなく、また活性炭表面の一定の一部分は部分的に親水性特性を示しうる。いくらかの実施形態においては、上で開示の水銀吸着剤を、酸性気体除去に対する高い親和性、高い選択性、及び迅速な動態を有する 1 つまたはそれより多い第二作用剤と組み合わせることにより、水銀除去がさらに向上しうる。その作用剤は、本明細書においては、一括して「酸性気体抑制作用剤」または「酸性気体抑制剤」と呼ばれうる。いくらかの実施形態においては、酸性気体作用剤は、水銀吸着剤自体の中及び内部に物理的に組み込まれはしないかもしれない。むしろ、酸性気体作用剤は、吸着性作用剤とブレンドされる、水銀吸着剤の別の成分として提供されうる。従って、水銀吸着剤上では、水銀反応及び吸着のための最大の空孔スペースが維持されうる。一定の実施形態においては、酸性気体抑制作用剤は、硫黄反応種に対する高い親和性、高い選択性、及び迅速な動態を有するかもしれない、そのような組成物は、本明細書においては「 SO_x 抑制作用剤」または「 SO_x 抑制剤」と呼ばれる。ゆえに、生じる水銀吸着剤は、吸着性物質、添加剤混合物、及び 1 つまたはそれより多い SO_x 抑制作用剤を含む。当技術分野で既知のあらゆる種の SO_x 抑制作用剤が、様々な実施形態の水銀吸着剤において使用されうる。例えば、 SO_x 抑制作用剤は、酸化作用剤、アルカリ性作用剤、アルカリ性及び酸化能力の両者を有する二重機能作用剤、または硫黄酸化物を特異的に吸着するように処理された吸着性作用剤でありうる。

30

40

【0033】

いくらかの実施形態においては、酸性気体または SO_x 抑制作用剤は、アルカリ性添加剤であってもよい。多数のアルカリ性作用剤が、当技術分野で既知であり、かつ排ガスが

50

ら硫黄酸化物種を除去するために現在使用されており、またあらゆるそのようなアルカリ性作用剤が本発明においては使用されうる。例えば、様々な実施形態において、アルカリ性添加剤は、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、アルミン酸塩、及びこれらの組み合わせでありうる。また一定の実施形態においては、アルカリ性添加剤は、炭酸カルシウム (CaCO_3 、石灰石)、酸化カルシウム (CaO 、石灰)、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2 、消石灰)、炭酸マグネシウム (MgCO_3 、ドロマイト)、水酸化マグネシウム (Mg(OH)_2)、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、重炭酸ナトリウム (NaHCO_3)、セスキ炭酸ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_3\text{H(CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、トロナ)、及びこれらの類似物、並びにこれらの組み合わせでありうる。様々な実施形態において、アルカリ性添加剤は、水銀吸着剤 100 グラム当たり、約 0.15 当量よりも高いまたは約 0.15 当量と等しい濃度で提供されうる。ここで、アルカリ性添加剤 1 当量は、ヒドロキシイオン 1 モルを生成する、または水素イオン 1 モルと反応するのに必要な量と定義される。特定の実施形態においては、そのようなアルカリ性添加剤は、例えば $100\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいなどの、純物質にしては比較的大きい表面積を有しうる。表面積の大きい物質は、水銀元素の酸化を提供するためのハロゲン化合物及び他の添加される酸化剤を補足しつつ、向上した動態、及び酸性気体または SO_x 軽減のための性能を提供しうる。アルカリ性添加剤は、水と会合及び結合しうる非常に極性の高い物質であるため、様々な実施形態において、アルカリ性作用剤は、物理的混合剤として主な水銀吸着剤と組み合わせられてもよく、また一般には、吸着剤表面上に存在しないかもしれない、あるいは吸着剤空孔構造内にも含有されないかもしれない。

【0034】

他の実施形態においては、水銀吸着剤は、約 10 重量% から約 70 重量%、約 10 重量% から約 60 重量%、もしくは約 10 重量% から約 50 重量% の SO_x 抑制作用剤、または約 15 重量% から約 70 重量%、約 15 重量% から約 60 重量%、もしくは約 15 重量% から約 50 重量% の SO_x 抑制作用剤、または約 20 重量% から約 70 重量%、約 20 重量% から約 60 重量%、もしくは約 20 重量% から約 50 重量% の SO_x 抑制作用剤を含みうる。理論に拘束されることは望まないが、酸性気体及び SO_x 抑制の向上は、水銀吸着剤による水銀吸着の向上、及び酸性気体または SO_x 抑制作用剤の濃度増加を可能にする。とくに、例えば臭化アンモニウムなどの、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アミン、または、ハロゲン化第四級アンモニウムは、現在入手可能な吸着性剤を超えて水銀吸着を向上させ、これにより、例えば低含量の活性炭を含むが、活性炭含量が高い吸着剤と同じくらい効果的に排ガス流から水銀を除去する、水銀吸着剤を提供しうる。低活性炭吸着剤は、ポルトランドセメントにおける使用に関しては、石炭飛灰の質に対する有害な影響がずっと小さいかもしれない。

【0035】

上で開示された様々な実施形態の組成物は、注入される水銀吸着剤中に、より高い率の活性ハロゲン化合物及びアルカリ性作用剤が含まれることを可能にしうる。例えば市販の臭化炭素吸着剤、とくに臭素元素が含浸されたものなどの、添加剤混合物の水溶液で処理することにより添加剤混合物が含浸された水銀吸着剤は、水銀吸着剤の表面上に小さい割合の添加剤を保持することしかができず、含浸は、多孔性の水銀吸着剤の空孔を詰まらせ、水銀吸着に利用可能な表面積を減少させる傾向にある。一方で、乾燥混合物中の活性ハロゲン化合物及び酸性気体または SO_x 抑制作用剤の割合は、水銀吸着効率の低下を示すことなく、約 10 重量% より大きく、約 15 重量% より大きく、約 20 重量% より大きく、または約 30 重量% より大きく、また最大約 50 重量%、最大約 60 重量%、または最大約 70 重量% でありうる。

【0036】

さらに、様々な実施形態の吸着剤は、現在入手可能な含浸性吸着剤に比べ、製造、貯蔵、及び注入の間に向上した安定性を示す。例えば、本明細書において開示される酸性気体または SO_x 抑制作用剤のいかなるものを用いた、約 $15\text{ }\mu\text{m}$ または約 $20\text{ }\mu\text{m}$ より小さ

い平均粒子径を有する酸性気体または SO_x 抑制作用剤の製造も、困難である。さらに、全ての酸性気体または SO_x 抑制作用剤が幾分かは吸湿性を有し、酸性気体または SO_x 抑制作用剤であるハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アミン、またはハロゲン化第四級アンモニウムは、容易に水を吸収する。例えばリン酸二アンモニウムなどの非ハロゲン系窒素含有化合物は、親水性であり、また水を容易に吸収もする。迅速な湿気吸収は、かなりの再凝集を引き起こし、酸性気体または SO_x 抑制作用剤を約 $15\text{ }\mu\text{m}$ より小さい平均粒子径で維持することを困難にする。理論に拘束されることを望まないが、水銀吸着剤が分離剤及び競合する乾燥剤としてふるまい、これが乾燥混合物中の湿気量を低下させ、かつ長期貯蔵、及び約 $12\text{ }\mu\text{m}$ より小さい平均粒子径を有する酸性気体または SO_x 抑制作用剤の維持を可能にする結果、再凝集は減少しうる。粒子サイズの低下は、より迅速で選択的な動態をも提供し、相乗効果の向上を可能にしうる。

10

【0037】

さらに、 10 重量%から 15 重量%より高い臭素元素搭載量においては、周囲環境下での平衡気相濃度が安全かつ許容可能な閾値限界値($0.66\text{ mg/m}^3\text{ TWA}$ 、 $2.0\text{ mg/m}^3\text{ STEL}$)より高くまで上昇するかもしれない、このことは取り扱い及び使用において問題を生む。またハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化アミン、またはハロゲン化第四級アンモニウムなどの SO_x 抑制作用剤は、金属カチオンが炭素の酸化を触媒することができるハロゲン化金属含有吸着剤に伴う自己発熱及び燃焼を低下させる、防火特性を提供しうる。

【0038】

水銀吸着剤と添加剤とは、あらゆる方法で混合されうる。例えば、いくつかの実施形態においては、水銀吸着剤と添加剤とは、それらの物質を、後に排ガス流へ注入されることができる単一の水銀吸着剤へと物理的に混合、ブレンド、または粉砕することにより混合されうる。いくつかの実施形態においては、吸着性物質と添加剤とは、別々に粉末形へと粉砕され、次いでそれらの粉末が物理的にブレンドされる。その後、その粉末混合剤が、排ガス中へなど一般的な空気流へ、または別の手段を用いることにより注入される。他の実施形態においては、吸着性物質と添加剤とは異なる貯留槽に入れられ排ガス流へ同時に注入されるように、混合は使用中に起こってもよい。あるいは、混合剤は固定層として利用されてもよい。

20

【0039】

一定の実施形態においては、吸着性物質と添加剤とは共粉砕されうる。例えば、様々な実施形態において、吸着性物質と添加剤または添加剤混合物とは、混合されて共粉砕され、あるいは、およそ同じ粒子サイズ分布となるまでサイズ調製されうる。その粒子サイズは、いくつかの実施形態においては、約 $12\text{ }\mu\text{m}$ より小さいもしくは約 $12\text{ }\mu\text{m}$ と等しい、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ より小さいもしくは約 $10\text{ }\mu\text{m}$ と等しい、または約 $7\text{ }\mu\text{m}$ より小さい、平均粒子径でありうる。理論に束縛されることは望まないが、三酸化硫黄濃度が排ガス中の水銀レベルに比べ何桁も高いにもかかわらず、吸着剤のMPDの低下は、吸着剤には加えられるが吸着剤空孔構造内には含有されない、局在化された添加剤または添加剤混合物と組み合わせられると、迅速で選択的な水銀吸着を促進するのに驚くほど効果的であることが分かってきた。この効果は、水銀吸着剤の全ての成分が混合されて共粉砕され、あるいはそうでなければ、約 $12\text{ }\mu\text{m}$ より小さいまたは約 $12\text{ }\mu\text{m}$ と等しいMPDまでサイズ調製されうる場合、とくに効果的であることが示されてきた。共粉砕は、あらゆる方法により実施されうる。例えば、様々な実施形態において、共粉砕は、ボールミル、ローラーミル、ボールミル、ジェットミル、もしくは他のミル、または乾燥固形の粒子サイズを減少させるための当業者に既知のあらゆる粉砕装置を使用して実施されうる。

30

40

【0040】

そのような実施形態の水銀吸着剤は、上で開示のあらゆる吸着性物質、上で開示のあらゆる添加剤、及び上で開示のあらゆる酸性気体または SO_x 抑制作用剤を含みうる。一定の実施形態においては、吸着性物質は、活性炭、カーボンブラック、または再活性炭でありうる。いくつかの実施形態においては、添加剤は、ガス流中の水銀元素の迅速な補助的

50

酸化を提供し、例えば、ハロゲン化合物などである。また特定の実施形態においては、そのハロゲン化合物は、アルカリまたはアルカリ土類金属類似体と比べ、高温で安定でないかもしれない。さらなる実施形態においては、添加剤は、例えば追加の非ハロゲン系窒素含有化合物などの追加の作用剤を含みうる。いくらかの実施形態においては、その追加の非ハロゲン系窒素含有化合物は、リン酸二アンモニウムでありうる。

【0041】

さらなる実施形態は、吸着性物質と、ハロゲン源と、非ハロゲン系窒素含有化合物とを含む水銀吸着剤を排ガス流へ注入することにより、排ガスから水銀を除去するための方法を対象とする。いくらかの実施形態においては、吸着性物質と、ハロゲン源と、非ハロゲン系窒素含有化合物とは、別々に排ガス流へ注入されてもよい。特定の実施形態においては、吸着性物質、ハロゲン源、及び非ハロゲン系窒素含有化合物の各々が、排ガス流中の異なる位置において異なる注入口を介して排ガスへ注入されてもよい。例えば、ハロゲン源はボイラーへ導入され、非ハロゲン系窒素含有化合物及び吸着性物質はボイラーの上流の異なる位置において注入されてもよい。他の実施形態においては、吸着性物質と、ハロゲン源と、非ハロゲン系窒素含有化合物とが、排ガス流中の同じ位置において別々の注入口を介して注入されてもよい。さらなる実施形態においては、吸着性物質、ハロゲン源、及び非ハロゲン系窒素含有化合物のうちの2つまたはそれより多くが、混合されて同時に注入されてもよい。例えば、ハロゲン源と非ハロゲン系窒素含有化合物との混合物が単一の注入口を介して同時に注入され、吸着性物質が排ガス流中の同じ位置または異なる位置において異なる注入口を介して注入されてもよい。他の実施形態においては、吸着性物質とハロゲン源との混合物が単一の注入口を介して同時に注入され、非ハロゲン系窒素含有化合物が排ガス流中の同じ位置または異なる位置において異なる注入口を介して注入されてもよい。なおもさらなる実施形態においては、吸着性物質、ハロゲン源、及び非ハロゲン系窒素含有化合物が、排ガス流中へ同時に注入されうる。例えば、吸着性物質と、ハロゲン源と、非ハロゲン系窒素含有化合物との混合物が、排ガス流中へ注入されうる。

【0042】

吸着性物質、ハロゲン源、及び非ハロゲン系窒素含有化合物、またはこれらの成分の様々な混合物は、ボイラーからバッグハウスまでの排ガス流のあらゆる箇所で注入されうる。特定の実施形態においては、少なくとも吸着性物質が、空気予熱器の前（下流）において注入されうる。上で論じられたように、ハロゲン源、及び非ハロゲン系窒素含有化合物は、排ガス流中の同じ位置（つまり、空気予熱器の前）または異なる位置において注入されうる（つまり、空気予熱器の上流または下流）。

【0043】

高 SO_x を有する排ガス流においてそのような組成物がとくに効果的でありうる一方、本明細書で開示される吸着剤は、 SO_3 濃度によらず、あらゆる排ガス流中の水銀を吸着するのに用いられうる。例えば、様々な実施形態の吸着剤は、 SO_3 含有量がないもしくは非常に低い排ガス流、または高濃度の HCl 、 HF 、もしくは NO_x 種などの他の酸性気体を含有する排ガス流において用いられうる。いくらかの実施形態においては、水銀吸着剤と、酸性気体または SO_x 抑制作用剤添加剤とが、例えば、水銀吸着剤を、酸性気体または SO_x 抑制作用剤添加剤と混合またはブレンドすることにより、排ガス流への注入の前に混合されてもよい。別の実施形態においては、水銀吸着剤と、酸性気体または SO_x 抑制作用剤添加剤とが、別々に排ガス流へ注入され、排ガス流自体の中で混合されてもよい。そのような実施形態においては、酸性気体または SO_x 抑制作用剤添加剤が、三酸化硫黄及び二酸化硫黄などの硫黄酸化物種を吸着し、そのような硫黄酸化物種が水銀吸着剤に吸着する可能性を低下させうる。ゆえに、水銀吸着性作用剤上の水銀吸着に利用できる表面積の増加は、水銀吸着を増加させうる。

【0044】

実施例

本発明はその一定の好ましい実施形態への言及とともに相当詳細に開示されてきたが、他のバージョンも可能である。従って、添付の特許請求の範囲の真髄と範囲は、本明細書

10

20

30

40

50

内に含有される開示内容及び好ましいバージョンに限定されるべきではない。本発明の様々な態様が、以下の非限定的な実施例への言及とともに例証される。

【実施例 1】

【0045】

臭化アンモニウム含有炭素は、とくに SO_3 の存在下で 30 重量%を含有する配合剤では、臭化ナトリウムを用いて調製された炭素よりも、ずっと優れた性能を示すことが分かった。臭化アンモニウムを含有する活性炭が、検出可能な ppm レベルの SO_3 を含有する排ガス中において、水銀除去について試験された。臭化アンモニウムは、容易に分解して HBr 及びアンモニアを産生した。 SO_3 が炭素と結合しうる前に、アンモニアが今度は SO_3 と反応し SO_3 を中和した。

10

【0046】

以前の試験は、塩化アンモニウムが、性能を低下させることなく、30 重量%吸着剤中の臭化アンモニウムの少なくとも 2 分の 3 の代用となりうることを示した。この効果をさらに評価するために、20 重量%の未粉碎の重炭酸アンモニウムと、10 重量%の臭化アンモニウムとを含有する吸着剤が調製された。Mercury Research Center (MRC) での ESP 注入口におけるこの物質の注入は、図 1 に見られるように、同じ粒子サイズで 10 重量%の臭化アンモニウムのみを有する配合剤と比較して、水銀捕捉を非常に向上させた。アンモニア（排ガス中での重炭酸アンモニウムの分解から生じた）により与えられた、観察された水銀捕捉性能の向上は、試験中に燃やされた低硫黄石炭が検出可能な SO_3 を有さない排ガスを生成することを考慮すると、予想外であった。従って、水銀吸着剤中のアンモニア源は、検出可能レベルの SO_3 の非存在下においてさえも、有益でありうる。

20

【実施例 2】

【0047】

実施例 1 で同定された手順を用いた、MRC での次の試験は、アンモニア前駆体としてリン酸二アンモニウムを用いて完遂された。20 重量%のリン酸二アンモニウムと 10 重量%の臭化アンモニウムとを含有する配合剤もまた、図 2 に見られるように、30 重量%の臭化アンモニウムを含有する吸着剤より優れた性能を示すことが分かった。

【実施例 3】

【0048】

リン酸二アンモニウムが臭化アンモニウム含有炭素に加えられ、相対湿度 50%で貯蔵された。この配合剤は、炭素混合物に浸された炭素鋼試験小片の腐食を遅延させることが分かった。これは、図 3 に示されるように、リン酸二アンモニウム有りの場合の試料の経時的な重量の増加が、リン酸二アンモニウム無しの場合のそれよりもゆっくりであったことにより判定された。非ハロゲン系アンモニウム塩もまた、不必要な副産物として HCl または HBr を生成しないことが分かった。

30

【実施例 4】

【0049】

例えばリン酸二アンモニウム、リン酸一アンモニウム、及び硫酸アンモニウムなどのいくつかのアンモニウム塩が、防火特性を有することが知られている。活性炭配合剤中にそのような塩を存在させることは、炭素を熱的により安定にし、自己発熱から生じるくん焼及び火を発生させにくくするのに役立つと仮定された。

40

【0050】

含浸剤無しの粉末化活性炭（図 4）、30 重量%の臭化アンモニウムを有する粉末化活性炭（図 5）、10 重量%のリン酸二アンモニウムを有する粉末化活性炭（図 6）、10 重量%の臭化アンモニウムと 20 重量%のリン酸二アンモニウムとを有する粉末化活性炭（図 7）の発火温度が、示差走査熱量測定（DSC）により決定された。含浸剤無しの粉末化活性炭は約 399 の発火温度を有し、活性炭と 30 重量%の臭化アンモニウムとの吸着剤混合物は約 381 の発火温度を示した。これに対し、活性炭と 10 重量%のリン酸二アンモニウムとを含有する吸着剤混合物は約 435 の発火温度を示し、10 重量

50

%の臭化アンモニウムと20重量%のリン酸二アンモニウムとを含有する配合剤は約430の発火温度を有した。この結果は、臭化アンモニウム有りまたは無しの活性炭配合剤中に、アンモニウム塩であるリン酸二アンモニウムを存在させると、発火温度を上昇させ、熱的により安定な配合剤を提供することを明らかにした。

【図1】

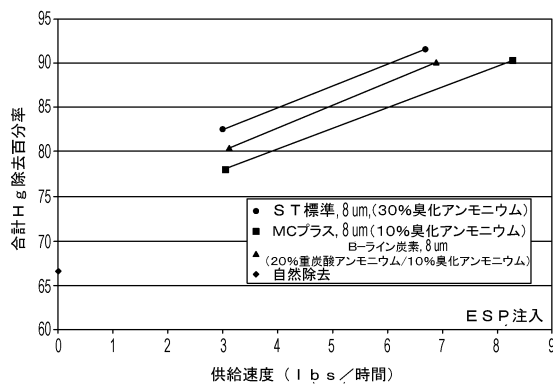


FIG. 1

【図2】

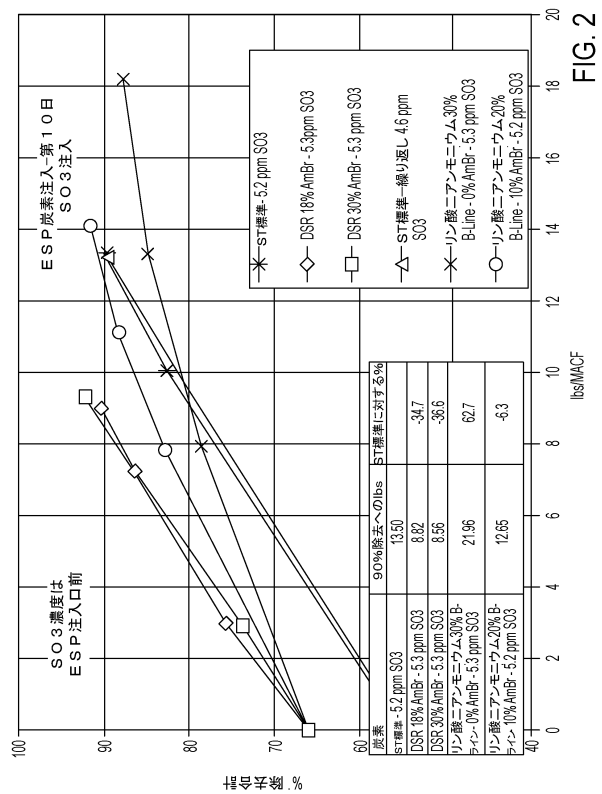


FIG. 2

【図 3】

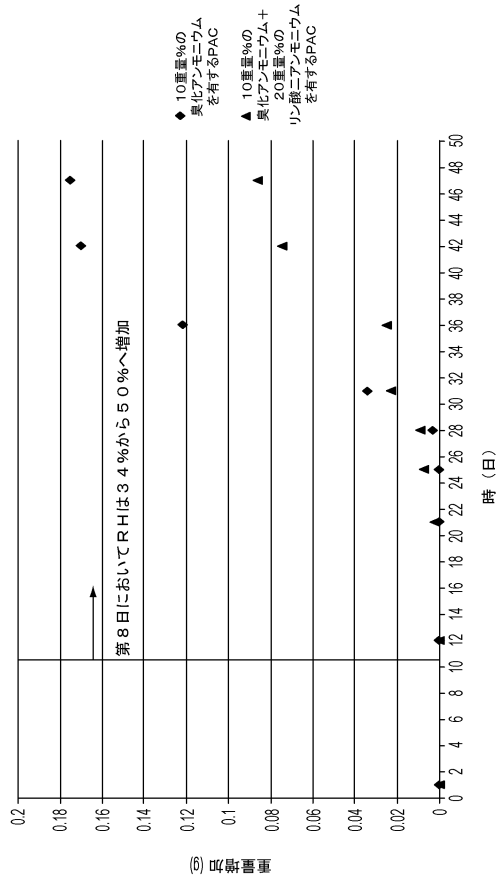


FIG. 3

【図 4】

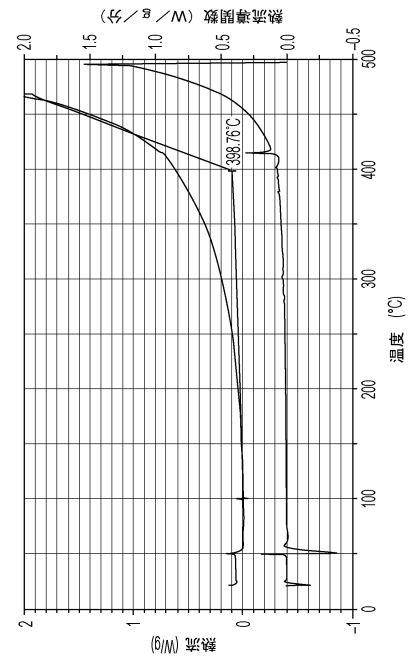


FIG. 4

【図 5】

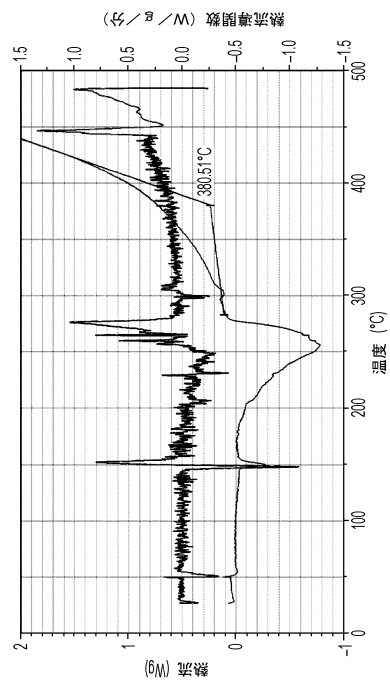


FIG. 5

【図 6】

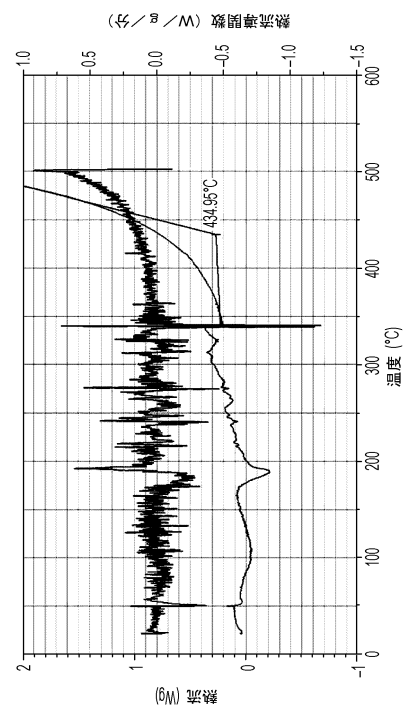


FIG. 6

【図 7】

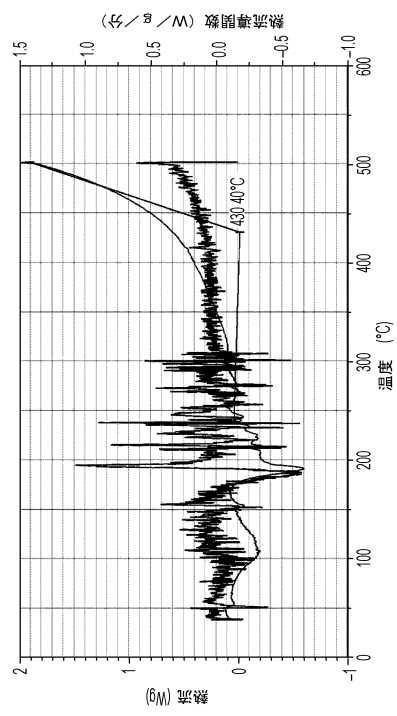


FIG. 7

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	B 0 1 J	20/10	D
	B 0 1 J	20/10	C
	B 0 1 J	20/12	A
	B 0 1 J	20/12	C
	B 0 1 D	53/64	1 0 0

審査官 松本 直子

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0244355 (US, A1)
 国際公開第2012/030560 (WO, A1)
 特表2015-523911 (JP, A)
 特表2009-521661 (JP, A)
 米国特許出願公開第2011/0048231 (US, A1)
 米国特許出願公開第2011/0250110 (US, A1)
 米国特許第08080088 (US, B1)
 特表2005-524769 (JP, A)
 米国特許出願公開第2006/0193763 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 0 / 0 0 -	2 0 / 3 4
B 0 1 D	5 3 / 3 4 -	5 3 / 8 5