

(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2008-533432  
(P2008-533432A)

(43) 公表日 平成20年8月21日(2008.8.21)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
F 2 3 C 99/00 (2006.01) F 2 3 C 99/00 3 0 2 3 K 0 6 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2008-502139 (P2008-502139)	(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
(86) (22) 出願日	平成18年3月16日 (2006. 3. 16)		
(85) 翻訳文提出日	平成19年11月19日 (2007. 11. 19)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/010000		NOX II INTERNATIONAL, LTD.
(87) 国際公開番号	W02006/099611		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
(87) 国際公開日	平成18年9月21日 (2006. 9. 21)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	60/662, 911	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成17年3月17日 (2005. 3. 17)	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(31) 優先権主張番号	60/742, 154		
(32) 優先日	平成17年12月2日 (2005. 12. 2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/759, 994		
(32) 優先日	平成18年1月18日 (2006. 1. 18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石炭の燃焼からの水銀放出の低減

(57) 【要約】

カルシウム、アルミナ、シリカ、およびハロゲンを含有する吸着剤成分を、石炭燃焼の間に組み合わせて使用して環境的利益を生じさせる。吸着剤を、燃焼の前に石炭に、および/または炎中に、または炎の下流に、好ましくは方法の種々の利点をもたらす耐火性構造物の完全な形成を確実にする最小温度にて、添加する。一緒に使用する場合、成分は、水銀および硫黄の放出を低減し、元素および酸化水銀の放出を低減し、ボイラー管の脱スラッシングを通じて石炭燃焼工程の効率を増大させ、石炭灰中のHg、As、Pb、および/またはClのレベルを増大させ、灰中の浸出性重金属(例えばHg)のレベルを、好ましくは検出限界未満のレベルまで低減し、および高度にセメント質灰生成物を生成させる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

石炭燃焼系中の石炭を燃焼させて雰囲気中に放出される水銀の量を低減する方法であって、  
ハロゲンを含んでなり、アルカリ金属化合物を含有しない吸着剤組成物を、石炭燃焼系中に付与すること、  
石炭を燃焼させて灰および燃焼ガスを生成させること、  
燃焼ガス中の水銀レベルを測定すること、および  
水銀レベルの値に基づいて付与する吸着剤組成物の量を調整すること  
を含む、方法。

10

## 【請求項 2】

吸着剤組成物を、石炭上に付与すること、  
吸着剤を含有する石炭を燃焼炉に供給すること、および  
水銀レベルの値に基づいて石炭に付与する吸着剤組成物の量を調整すること  
を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

吸着剤組成物は臭素化合物またはヨウ素化合物を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

吸着剤組成物は臭化物を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

吸着剤組成物は臭化カルシウムを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

臭素化合物を含有する溶液を石炭上に付与することを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

ヨウ素化合物を含有する溶液を石炭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】

石炭を臭化カルシウム水溶液と接触させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

溶液は 20 重量% ~ 60 重量% の臭化カルシウムを含んでなる、請求項 8 に記載の方法  
。

30

## 【請求項 10】

溶液は 50 重量% より多くの臭化カルシウムを含んでなる、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 11】

石炭燃焼系中の石炭の燃焼から生じる燃焼排ガス中の水銀を低減する方法であって、  
ハロゲン化合物および少なくとも一つのアルミノケイ酸塩鉱物を含んでなる吸着剤成分を  
石炭燃焼系に付与すること、  
石炭を燃焼させて灰および燃焼ガスを生成させること、  
燃焼ガス中の水銀レベルを測定すること、および  
水銀レベルの値に基づいて付与するハロゲン化合物の量を調整すること  
を含む、方法。

40

## 【請求項 12】

成分を燃焼前に石炭に付与すること、および  
該成分を含有する石炭を燃焼炉に供給すること  
を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 13】

吸着剤は臭化物を含んでなる、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 14】

吸着剤は臭化カルシウムを含んでなる、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 15】

アルミノケイ酸塩鉱物は、粘土、カオリナイト、ナトリウムモンモリロナイト、カルシ

50

ウムモンモリロナイト、パーミキュライト、雲母、タルク、クリソタイルおよびパイロフィライトからなる群から選択される少なくとも一つの鉱物を含んでなる層状構造物である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

アルミノケイ酸塩鉱物は、カオリナイト、カルシウムモンモリロナイトおよびナトリウムモンモリロナイトからなる群から選択される少なくとも一つの層状構造物を含んでなる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 17】

水銀含有炭素質燃料の燃焼によって生じる燃焼排ガス中の酸化水銀の量を低減する方法であって、

燃料をアルカリ粉末吸着剤の存在下に燃焼させること、

燃焼排ガス中の水銀レベルを測定すること、

測定される水銀レベルを標的レベルと比較すること、および

測定される値が標的レベルよりも高い場合、カルシウム、シリカおよびアルミナを含んでなる添加する粉末吸着剤の、燃料に対する量を増大させること

を含む、方法。

【請求項 18】

粉末吸着剤は鉄およびマグネシウムをさらに含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

吸着剤のアルミナ含量は、ポルトランドセメントのアルミナ含量よりも高い、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

粉末吸着剤のアルミナ含量は 7 重量%よりも高い、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

粉末吸着剤を、燃焼の間に炉中に注入することを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 22】

燃料は、石炭と、バイオマス、ポリマースクラップおよびゴムタイヤからなる群から選択される一以上の成分を含んでなる、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】

粉末吸着剤は、ポルトランドセメント、酸化カルシウム、石灰、石灰石、シュガーピート石灰、セメントキルンダストおよび石灰キルンダストからなる群から選択される一以上の材料を含んでなり、およびアルミノケイ酸塩材料をさらに含んでなる、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 24】

粉末吸着剤は二以上の材料を含んでなる、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

石炭燃焼施設の炉中の石炭の燃焼により生成される燃焼排ガス中の硫黄および/または水銀を低減する方法であって、

50 ~ 98 重量%のカルシウムを含んでなるアルカリ粉末および 2 ~ 50 重量%のアルミノケイ酸塩材料を含んでなる粉末組成物を、燃焼前に石炭上におよび/または燃焼の間に炉中に付与すること

を含む、方法。

【請求項 26】

燃料を、約 1000 °F の温度で燃焼させることを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

粉末組成物は、5 ~ 25 重量%のアルミノケイ酸塩材料を含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

粉末吸着剤は、5 ~ 10 重量%のアルミノケイ酸塩材料を含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 29】

アルカリ粉末は、ポルトランドセメント、セメントキルンダスト、石灰キルンダストおよびシュガービート石灰からなる群から選択される一以上の材料を含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

## 【請求項 30】

アルカリ粉末はセメントキルンダストおよび石灰キルンダストを含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

## 【請求項 31】

アルミノケイ酸塩材料は、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およびカオリンからなる群から選択される少なくとも一つの材料を含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

10

## 【請求項 32】

粉末組成物を、燃焼される石炭の重量に基づいて 0.1 ~ 10 重量% 付与することを含む、請求項 25 に記載の方法。

## 【請求項 33】

粉末組成物を炉中に注入することを含む、請求項 25 に記載の方法。

## 【請求項 34】

注入地点の温度は 2000 °F より高い、請求項 33 に記載の方法。

## 【請求項 35】

50 ~ 98 重量% のアルカリ粉末および 2 ~ 50 重量% のアルミノケイ酸塩鉱物を含んでなる吸着剤組成物であって、該アルカリ粉末は、ポルトランドセメント、セメントキルンダスト、石灰キルンダストおよびシュガービート石灰の一以上を含んでなる、組成物。

20

## 【請求項 36】

さらに臭素化合物を含んでなる、請求項 35 に記載の組成物。

## 【請求項 37】

アルカリ粉末はセメントキルンダストおよび石灰キルンダストを含んでなる、請求項 35 に記載の組成物。

## 【請求項 38】

2 ~ 20 重量% のアルミノケイ酸塩材料を含んでなる、請求項 35 に記載の方法。

## 【請求項 39】

アルミノケイ酸塩材料は、モンモリロナイトカルシウム、モンモリロナイトナトリウムおよびカオリンからなる群から選択される一以上のものである、請求項 38 に記載の方法。

30

## 【請求項 40】

石炭を燃焼させて雰囲気中に放出される水銀の量を低減する方法であって、臭素化合物を含んでなる液体吸着剤組成物を、石炭上に付与すること、吸着剤を含有する石炭を石炭炉に供給すること、カルシウム源、シリカおよびアルミナを含んでなる粉末組成物を燃焼の間に炉中に注入すること、および石炭炉中で液体および粉末組成物と一緒に石炭を燃焼させて灰および燃焼ガスを生成させることを含む、方法。

40

## 【請求項 41】

灰からの水銀の浸出を測定すること、および測定される浸出値に基づいて、石炭に付与する吸着剤組成物によって添加されるシリカおよびアルミナの量を調整することをさらに含む、請求項 40 に記載の方法。

## 【請求項 42】

液体吸着剤組成物は臭化物を含んでなる、請求項 40 に記載の方法。

## 【請求項 43】

50

液体吸着剤組成物は、アルカリ金属化合物を本質的に含有しない、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

粉末組成物はアルミノケイ酸塩鉱物を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 5】

粉末組成物は、ポルトランドセメント、セメントキルンダストおよび石灰キルンダストの一以上を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 6】

吸着剤は、セメントキルンダスト、石灰キルンダストおよびアルミノケイ酸塩鉱物を含んでなる、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 7】

粉末を、温度が 2 0 0 0 ° F を超えた場合に注入することを含む、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 8】

粉末を、温度が 2 3 0 0 ° F を超えた場合に注入することを含む、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 9】

粉末を、温度が 2 7 0 0 ° F を超えた場合に注入することを含む、請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 5 0】

炉および炉の下流の燃焼排ガス用対流経路を含んでなる燃焼系中で水銀含有石炭を燃焼させる方法であって、  
液体組成物を該系に添加すること、  
カルシウム、シリカおよびアルミナを含んでなる粉末組成物を燃焼の間に該系に添加すること、および  
石炭を燃焼させて燃焼排ガスおよび飛灰を生成させること  
を含み、  
ここで液体組成物は臭素化合物を含んでなり、および粉末組成物は少なくとも 2 重量%のシリカおよび少なくとも 2 重量%のアルミナを含んでなる、  
方法。

【請求項 5 1】

液体組成物を燃焼前に石炭に添加することを含む、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 2】

粉末組成物を燃焼前に石炭に添加することを含む、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 3】

液体組成物は臭化カルシウムを含んでなる、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 4】

粉末組成物は、アルミノケイ酸塩鉱物を含んでなり、およびポルトランドセメント、セメントキルンダスト、シュガービート石灰および石灰キルンダストの一以上をさらに含んでなる、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 5】

粉末吸着剤を、燃焼される石炭の重量に基づいて 1 ~ 1 0 重量%で添加することを含む、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 6】

臭素化合物を、燃焼により消費される石炭の重量に基づいて 0 . 0 5 ~ 1 重量%で添加することを含む、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 7】

環境中に放出される所望されない元素のレベルを低減して石炭を燃焼させるための方法であって、  
カルシウム、シリカ、アルミナ、および臭素およびヨウ素からなる群から選択されるハロ

10

20

30

40

50

ゲンを含んでなる吸着剤組成物を、石炭上に添加すること、および石炭を燃焼させて灰および燃焼ガスを生成させることを含む、方法。

【請求項 58】

燃焼ガス中の水銀レベルを測定すること、および水銀レベルに基づいて石炭に添加する臭素レベルを調整することをさらに含む、請求項 57 に記載の方法。

【請求項 59】

十分量の臭素を石炭上に添加して、環境中への水銀放出を、臭素を添加せずに石炭を燃焼させる場合に生じる放出に比べて 90% 以上低減することを含む、請求項 57 に記載の方法。

10

【請求項 60】

吸着剤組成物は臭化カルシウムを含んでなる、請求項 57 に記載の方法。

【請求項 61】

臭素化合物を含んでなる液体組成物を石炭上に付与することを含む、請求項 57 に記載の方法。

【請求項 62】

液体組成物は臭化カルシウムを含んでなる、請求項 61 に記載の方法。

【請求項 63】

石炭燃焼系の炉中の石炭の燃焼から生じる燃焼排ガス中の水銀を低減するための方法であって、ハロゲン、カルシウム、シリカおよびアルミナを含んでなる吸着剤成分を石炭燃焼系中に付与すること、および石炭を燃焼させて灰および燃焼ガスを生成させることを含む、方法。

20

【請求項 64】

燃焼ガス中の水銀レベルを測定すること、および水銀レベルの値に基づいて該系中に付与するハロゲンの量を調整することをさらに含む、請求項 63 に記載の方法。

【請求項 65】

ハロゲンは臭素を含んでなる、請求項 63 に記載の方法。

30

【請求項 66】

少なくとも一つの成分を燃焼前に石炭上に付与することを含む、請求項 63 に記載の方法。

【請求項 67】

少なくとも一つの成分を炉中に直接添加することを含む、請求項 63 に記載の方法。

【請求項 68】

少なくとも一つの成分を炉の下流の系の対流経路中に注入することを含む、請求項 63 に記載の方法。

【請求項 69】

臭素、およびカルシウム、シリカおよびアルミナを含んでなる粉末吸着剤を含んでなる液体吸着剤を添加することを含む、請求項 63 に記載の方法。

40

【請求項 70】

粉末吸着剤は、ポルトランドセメント、セメントキルダスト、石灰キルダストおよびアルミノケイ酸塩粘土の一以上を含んでなる、請求項 69 に記載の方法。

【請求項 71】

燃焼される石炭の重量に基づいて 1 ~ 10 重量% の粉末吸着剤を添加することを含む、請求項 69 に記載の方法。

【請求項 72】

添加した臭素、シリカおよびアルミナの存在下、石炭を燃焼させることを含む方法によ

50

り製造される石炭灰。

【請求項 7 3】

ポルトランドセメントおよびセメント生成物の総重量に基づいて 0.01 重量% ~ 約 99 重量% の請求項 7 2 に記載の石炭灰を含んでなる、セメント生成物。

【請求項 7 4】

ポゾランおよびポゾラン生成物の総重量に基づいて約 0.01 重量% ~ 約 90 重量% の請求項 7 2 に記載の石炭灰を含んでなる、ポゾラン生成物。

【請求項 7 5】

凝集体および請求項 7 2 に記載の石炭灰を含んでなるセメント生成物を含んでなる、コンクリートレディミックス生成物。

【請求項 7 6】

水を、請求項 7 5 に記載のレディミックス生成物に添加することによって製造される組成物。

【請求項 7 7】

請求項 7 5 に記載のレディミックス生成物を水化することによって製造されるコンクリート構造セット。

【請求項 7 8】

約 30 ~ 75 重量% の  $CaO$ 、約 2 ~ 15 重量% のアルミナ、約 5 ~ 20 重量% のシリカ、約 1 ~ 10 重量% の  $Fe_2O_3$ 、および 0.1 ~ 5 重量% の  $Na_2O$  および  $K_2O$  から選択されるアルカリを含んでなる 1 ~ 10 重量% の添加した吸着剤の存在下、石炭を燃

焼させること、

石炭を燃焼させることにより灰を製造すること、

灰を回収すること、および

灰を含んでなるセメント質混合物を処方すること

を含む、方法。

【請求項 7 9】

さらに臭素化合物の存在下、石炭を燃焼させることを含む、請求項 7 8 に記載の方法。

【請求項 8 0】

添加する吸着剤はアルミノケイ酸塩鉱物を含んでなる、請求項 7 8 に記載の方法。

【請求項 8 1】

添加する吸着剤はセメントキルンダストを含んでなる、請求項 7 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水銀含有燃料（例えば石炭）の燃焼に際して雰囲気中に放出される水銀レベルを低減するための組成物および方法を提供する。特に、本発明は、燃焼の間に種々のハロゲンおよび他の吸着剤組成物を石炭燃焼系中に添加することを提供する。

【背景技術】

【0002】

次の二世紀に必要とされる世界のエネルギー需要の大部分を満たすことができる、かなりの石炭資源が世界中に存在する。高硫黄石炭は豊富にあるが、燃焼に際して過剰の硫黄が雰囲気中に放出されることを防止するための浄化工程を必要とする。米国において、低硫黄石炭は、ワイオミング州およびモンタナ州のパウダーリバーベイスンに、ノースおよびサウスダコタ州の中北部の褐炭鉱床に、およびテキサス州の褐炭鉱床に、低 BTU 値石炭の形態として存在している。しかしながら、石炭が硫黄を低く含有する場合でさえも、それらは、なお、無視できないレベルの元素水銀および酸化水銀および / または他の重金属を含有する。

【0003】

残念なことに、水銀は、石炭の燃焼に際して少なくとも部分的に揮発する。結果として、水銀は灰中に留まる傾向がなく、むしろ、燃焼排ガスの成分になる。浄化をしない場合

10

20

30

40

50

、水銀は石炭燃焼施設から周囲の雰囲気中に放出される傾向がある。現在、水銀の幾らかは、設備によって、例えばウェットスクラバーおよびSCR制御系において捕捉される。しかしながら、大部分の水銀は捕捉されず、したがって、排気筒を通じて放出される。

【0004】

米国における雰囲気中への水銀放出は、約50トン/年である。放出のかなりの画分は、石炭燃焼施設（例えば電気事業施設）からの放出である。水銀は既知の環境公害であり、ヒトおよびヒト以外の動物の両方の健康問題を導く。公衆衛生を守るため、および環境を保護するため、電力業界は、その工場からの水銀放出レベルを低減するための系を開発し、試験し、および実行し続けている。炭素質材料の燃焼において、水銀および他の所望されない化合物が、燃焼相の後に捕捉および保持され、その結果、それらが雰囲気中に放出されない方法が望まれている。

10

【0005】

石炭燃焼の燃焼排ガスから部分的に水銀を除去する傾向があるウェットスクラバーおよびSCR制御系に加えて、他の制御方法には、活性炭系の使用が含まれる。このような系の使用は、高い処理費用および高い資本費用に結びつく傾向がある。さらに、活性炭系の使用は、排気処理装置（例えばバグハウスおよび電気集塵装置）中に収集される飛灰の炭素汚染を導く。

【0006】

同時に、先進国がそれらの基幹施設を維持するため、および発展途上国がそれらの国民の利益のために道路、ダム、および他の主要な建造物を建造および維持するため、セメント質材料（例えばポルトランドセメント）に対する需要が増大すると期待されている。

20

【0007】

石炭を燃焼させて炭素質材料の燃焼から熱エネルギーを産出する場合、非燃焼材料および粒状燃焼生成物は、ポゾランおよび/またはセメント質特性を有する灰を形成する。石炭灰の化学組成は石炭の化学組成に依存するが、通常、灰は多量のシリカおよびアルミナを含有し、および有意であるがより少量のカルシウムを含有する。

【0008】

石炭燃焼炉またはボイラー中の粉碎石炭の燃焼から生成されるいわゆる飛灰は、石炭の燃焼に際して揮発しない成分から構成される粉末状粒状物質である。灰は、通常、燃焼排ガス中で運び出され、そして、通常、燃焼排ガスから、従来の装置、例えば電気集塵装置、ろ過デバイス（例えばバグハウス）、および/または機械的デバイス（例えばサイクロン）を使用して収集される。石炭の燃焼は、大量の石炭灰の生成を必然的に伴う。これらの石炭灰は、石炭燃焼施設により処分されなければならない。例えば、特定の環境下、石炭の燃焼からの灰は、ポルトランドセメントの部分置換物として、ポルトランドセメントコンクリート中に首尾良く使用されている。さらに、石炭灰は、流動性フィルの製造における成分として、および安定化ベースおよびサブベース混合物の成分として、使用されている。これらの用途において、特にこのような用途におけるポルトランドセメントの置換物としての、灰の使用量は、特定の灰生成物のセメント質特性またはその欠損によって制限される。

30

【0009】

灰の再利用は経済的理由から好ましいが、多くの状況において、灰はセメント質混合物の成分として使用するのに適当でない。多くの場合、灰は埋め立てされなければならない、そうでなければ、廃棄物として処分されなければならない。

40

【0010】

石炭を燃焼させて高度にセメント質特性を有する灰生成物を生成する方法および組成物は大幅な進歩である。なぜなら、それは、石炭燃焼施設からの廃棄物処分の費用および建築事業に必要とされるコンクリート生成物の費用の両方を低減するからである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50



燃料（例えば石炭）の燃焼に際して水銀の放出を低減するための方法および組成物を提供する。このような燃焼から雰囲気中に放出される水銀および／または硫黄のレベルを低減する成分を含有する種々の吸着剤組成物を提供する。種々の実施態様において、吸着剤組成物の使用は、水銀または他の重金属が酸性条件下に有意に浸出ししない飛灰燃焼生成物を導く。

【課題を解決するための手段】

【0012】

種々の実施態様において、吸着剤組成物を、燃焼前に燃料に、燃料が燃焼する間に炉または火球中に、燃焼ゾーン後に燃焼排ガス中に、または種々の組合せで、直接添加する。吸着剤組成物は、好ましくはアルカリ粉末の形態のカルシウム源、アルミナ源およびシリカ源を含んでなる。種々の実施態様において、アルカリ粉末としてのカルシウム、シリカおよびアルミナを含有する吸着剤の使用は、施設から雰囲気中に放出される硫黄および／または水銀の量を低減する。一局面において、例えば炎温度が低い系、例えば約1000°Fまで低下した系において、アルカリ粉末の使用は酸化水銀を低減する。

10

【0013】

好ましい実施態様において、吸着剤はハロゲン源も含有し、および／またはハロゲン源を含有する吸着剤を、石炭-燃焼系中に別々に添加する。ハロゲンのなかでも、ヨウ素および臭素が好ましい。種々の実施態様において、無機臭化物は、吸着剤組成物の一部を構成する。種々の実施態様において、ハロゲン（特に臭素および／またはヨウ素）を含有する水銀吸着剤組成物を、粉末または液体として燃料に燃焼前に添加する。あるいは、ハロゲン（例えば臭素およびヨウ素）を含有する吸着剤組成物を、燃焼チェンバーの後の温度が約500（932°F）より高い、好ましくは1500°F（約800）より高い地点で燃焼排ガス中に、および／または燃焼の間に炉中に注入する。

20

【0014】

好ましい実施態様において、石炭燃焼施設からの水銀放出は、石炭中の90%以上の水銀が雰囲気中に放出される前に捕捉される程度に低減される。大部分の水銀は非浸出形態で飛灰中に捕捉され、硫黄ガスからの腐食も低減される。好ましい実施態様において、顕著な硫黄低減が達成される。

【0015】

石炭を燃焼させて、事実上、高度にセメント質である灰生成物を生成する方法および組成物を提供する。種々の実施態様において、灰のセメント質特性は、50%まで、またはそれより多くのポルトランドセメントが灰生成物により置換されているポルトランドセメントコンクリートおよび類似生成物の処方をする。種々の実施態様において、50%まで、またはそれより多くの灰と共に処方されたポルトランド型セメント生成物の強度活動指数は、75%以上および好ましくは100%以上である。したがって、幾つかの実施態様において、本発明の灰生成物は、ポルトランドセメントコンクリート、安定化ベース、サブベース混合物、流動性フィル（制御された低強度材料またはCLSMとも呼ばれる）などにおいて、主要なセメント質材料として使用される。

30

【0016】

これらの吸着剤成分と共に石炭を燃焼させることから生成される飛灰は、通常、カルシウム含量がクラスFまたはクラスC飛灰についての仕様書よりも高く、およびシリカ、アルミナおよび酸化鉄の総含量は、有意であるけれども、クラスFおよびクラスC飛灰の仕様書よりも顕著に低い。

40

【0017】

種々の実施態様において、本発明は、そうでなければ生成物中に使用される従来のセメント（ポルトランドセメント）を本明細書に記載のセメント質灰生成物で全部または一部を置換した、種々のセメント生成物、例えばポルトランドセメントコンクリート、流動性フィル、安定化ベース、および類似生成物を提供する。特に、好ましい実施態様において、本開示のセメント質灰生成物は、従来、このような生成物中に使用されるポルトランドセメントの40%以上を置換するのに使用される。

50

## 【 0 0 1 8 】

種々の実施態様において、建築生成物におけるポルトランドセメントの全部または一部置換物としてのセメント質灰の使用は、そうでなければポルトランドセメントの製造から生じる二酸化炭素の放出が低減される結果になる。ポルトランドセメントを製造するための石灰石の焼成およびポルトランドセメントを製造するのに必要とされるエネルギーを与えるための化石燃料の燃焼からの二酸化炭素放出の回避に加えて、吸着剤成分の使用は、石炭の燃焼からのエネルギー生成効率を高める傾向があり、さらに、エネルギーを生成するための化石燃料の燃焼からの温室効果ガス排出を低減する傾向がある。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 9 】

10

吸着剤、吸着剤成分およびそれらの使用方法は、本明細書、米国仮出願番号 6 0 / 6 6 2 , 9 1 1 ( 2 0 0 5 年 3 月 1 7 日出願 )、米国仮出願番号 6 0 / 7 4 2 , 1 5 4 ( 2 0 0 5 年 1 2 月 2 日出願 )、米国仮出願番号 6 0 / 7 5 9 , 9 9 4 ( 2 0 0 5 年 1 月 1 8 日出願 ) および米国仮出願番号 6 0 / 7 6 5 , 9 4 4 ( 2 0 0 6 年 2 月 7 日に 出願 ) ( これらの開示は、参照により本明細書中に組み込まれる ) 中に記載されている。種々の吸着剤組成物の注入装置および方法は、本明細書、米国仮出願番号 6 0 / 7 5 9 , 9 4 3 ( 2 0 0 6 年 1 月 1 8 日に 出願 ) および米国仮出願番号 6 0 / 7 6 0 , 4 2 4 ( 2 0 0 6 年 1 月 1 9 日に 出願 ) ( これらの開示は、参照により本明細書中に組み込まれる ) 中に記載されている。

## 【 0 0 2 0 】

20

種々の実施態様において、本発明は、水銀含有燃料 ( 例えば石炭 ) の燃焼から生じる水銀の放出を低減する組成物および方法を提供する。商業的に価値ある実施態様は、環境を保護し、および政府規制および条約義務を満たすための、硫黄および / または石炭燃焼施設からの水銀放出を低減するための本発明の使用である。

## 【 0 0 2 1 】

種々の実施態様において、方法は、灰中に水銀を捕捉することによって、点源 ( 例えば石炭燃焼施設 ) からの水銀の雰囲気中への放出を防止する。さらに、方法は、固体廃棄物 ( 例えば水銀含有石炭の燃焼により生成される石炭灰 ) からの浸出による環境中への水銀および他の重金属の放出を防止する。これらの両方の方法において、水銀は水体から離される。したがって、石炭燃焼施設としてのこのような施設からの水銀放出の防止または低減は、大気汚染の低減、水質汚染の低減、および有害廃棄物生成の低減、および結果として生じる土壌汚染の低減を含む種々の環境保全上の利益を導く。便宜上、限定されないが、本発明の有利な特徴は、水銀または他の重金属による大気、水および土壌汚染を防止することとして示される。

30

## 【 0 0 2 2 】

種々の吸着剤成分を組み合わせ使用して、処理燃焼前に石炭を処理し、および / または、炎または炎の下流に、好ましくは方法の種々の利点をもたらす耐火性構造物の完全な形成を確実にする最低温度で添加する。吸着剤成分は、カルシウム、アルミナ、シリカおよびハロゲンを含んでなる。種々の実施態様において、同時に、成分は、

40

- ・水銀および硫黄の放出を低減し、
- ・元素および酸化水銀の放出を低減し、
- ・ポイラー管のスラグ除去を通じて石炭燃焼工程の効率を増大させ、
- ・石炭灰中の H g、A s、P b、および / または C l のレベルを増大させ、
- ・灰中の浸出性 ( l e a c h a b l e ) 重金属 ( 例えば H g ) レベルを、好ましくは検出限界未満のレベルに低減し、および
- ・高度にセメント質の灰生成物を生成させる。

## 【 0 0 2 3 】

カルシウムは、無視できない量のカルシウムを有する化合物または組成物を意味する。例えば、多くのアルカリ粉末は、C a O に基づいて 2 0 % 以上のカルシウムを含有する。その例は、石灰石、石灰、酸化カルシウム、水酸化カルシウム ( 消石灰 )、ポルトランド

50

セメントおよび他の工業製品または工業的方法の副生成物、およびカルシウム含有アルミノケイ酸塩鉱物である。シリカおよびアルミナがより複雑な化学形態または分子形態でしばしば存在することはよく理解されているけれども、シリカおよびアルミナ含量は $SiO_2$ および $Al_2O_3$ 当量に基づく。

#### 【0024】

本明細書に使用される全ての百分率は、他に示さない限り、重量基準である。本明細書に記載の種々の材料の化学組成は、X線蛍光技術によって典型的に決定される元素分析から算出される単純な酸化物を用いて表現されていることに留意すべきである。種々の単純な酸化物は、より複雑な化合物の状態で材料中に存在することができ、およびしばしば存在するが、酸化物分析は、各々の組成物中の興味対象の化合物のレベルを表現するのに有用な方法である。

10

#### 【0025】

以下の議論の大半は、燃料として石炭を指しているけれども、石炭燃焼の説明は、例示の目的のためのみであり、および本発明は、必ずしもこれによって限定されないと理解すべきである。例えば、潜在的に有害レベルの水銀または他の重金属を有する燃料を燃焼させる他のタイプの施設としては、焼却工場（例えば家庭廃棄物、有害な廃棄物、または下水汚泥を焼却するために使用されるもの）が挙げられる。加えて、多くの施設は、石炭ならびに他の燃料、例えば天然ガス、合成ガス、または廃棄物から誘導された燃料を含んだ燃料混合物を燃焼させる。

#### 【0026】

種々の廃棄物流を、このような工場中で焼却する。焼却は、しばしば、運搬上の理由から人口が多い領域で行われる。家庭廃棄物は、種々の供給源（例えば廃棄された電池および温度計ならびに検出可能な水銀レベルを有する多種多様の消費者物品）からの水銀を含有し得る。有害な廃棄物流は、多くの商業的または工業的供給源からの水銀を含む。下水汚泥は、水銀含有食物の摂取および排泄から生じる水銀および他の供給源からの水銀を含有する。全ての廃棄物流は、同様に、多くの天然源からの水銀を含有する。焼却炉中で燃焼される場合、廃棄物は、揮発性水銀または水銀化合物を大気中へと放出し得る。これは、焼却工場付近の地面に沈降し、土壌および地下水の局地的汚染ならびに大気環境の低下を導く傾向がある。したがって、本発明の種々の実施態様において、水銀または他の重金属を含有する廃棄物流を、以下のように、焼却系中に添加する種々の水銀吸着剤の存在下、焼却する。好ましい実施態様において、ハロゲンおよび好ましくはシリカおよびアルミナを、雰囲気中への水銀放出を低減するのに、および灰中に捕捉される水銀を非浸出性にするのに、十分な量で添加する。

20

30

#### 【0027】

炭素を除く石炭中の主要な元素としては、シリカ、アルミナ、およびカルシウム、ならびにより少ない量の鉄が挙げられる。加えて、微量重金属、例えば砒素、アンチモン、鉛、クロム、カドミウム、ニッケル、バナジウム、モリブデン、マンガン、銅、およびバリウムが通常存在する。これらの元素は、石炭の燃焼に際して灰中に集合する傾向がある。また、石炭は、有意な量の硫黄も含有する。燃焼に際して、石炭中の硫黄は、燃焼して揮発性硫酸酸化物を生成する。これは、石炭燃焼施設からガス形態で放出される傾向がある。石炭燃焼工場から放出される硫酸酸化物レベルを改善または低減することが望ましい。

40

#### 【0028】

また、石炭は水銀を含有する。低レベルで存在するけれども、水銀は燃焼の間に揮発し、および石炭燃焼施設から漏れ出る傾向がある。石炭の燃焼から低レベルで生成されるけれども、環境中への水銀の放出は所望されない。なぜなら、該元素は有害であり、身体組織中に蓄積する傾向がある。健康および環境への水銀の悪影響のため、その放出は、近年、米国および世界各地で規制制御下にある。水銀が規制制御を受けていても受けていなくても、石炭燃焼施設から放出される水銀の量を低減することが非常に望ましい。

#### 【0029】

典型的な石炭燃焼施設において、生石炭は鉄道車両中で到着し、および受入ベルト上に

50

供給され、これは石炭をパグミル中に導く。パグミル後、石炭は供給ベルトに排出され、および石炭保存領域中に堆積する。石炭保存領域下には、典型的に格子 ( g r a t e ) および貯蔵容器 ( b i n ) 領域があり、ベルトは、そこから石炭を開放備蓄領域 ( 時折、バンカーと呼ぶ ) に運搬する。ストーカー炉には、バンカーまたは破碎機から石炭が供給され得る。粉碎石炭を燃焼させる炉のために、石炭をベルトまたは他の手段によって、製粉装置 ( 例えば破碎機 ) および最終的に粉碎機に供給する。保存系において、石炭を粉碎し、および空気またはガスによって収集機に運搬する。これから粉碎石炭を貯蔵容器に移し、これから石炭を必要に応じて炉に供給する。直接燃焼系において、石炭を粉碎し、および炉に直接運搬する。半直接系において、石炭を、粉碎機からサイクロン収集機に送る。石炭を、直接サイクロンから炉に供給する。

10

**【 0 0 3 0 】**

操作の間に、石炭を炉中に供給し、および酸素の存在下、燃焼させる。燃料に関して、燃焼チェンバー中の典型的な炎温度は、 $2700^{\circ}\text{F}$  ( 約  $1480$  ) ~  $3000^{\circ}\text{F}$  ( 約  $1640$  ) またはそれより高い、例えば  $3300^{\circ}\text{F}$  ( 約  $1815$  ) ~  $3600^{\circ}\text{F}$  ( 約  $1982$  ) のオーダーである。

**【 0 0 3 1 】**

種々の実施態様において、吸着剤本発明の組成物を、パグミル中、受入ベルトまたは供給ベルト上、石炭保存領域中、収集機中、貯蔵容器中、サイクロン収集機中、粉碎前または粉碎中の粉碎機中、および / または粉碎機から燃焼炉に運搬する間に、生の石炭に添加する。便利には、種々の実施態様において、例えばパグミル中または粉碎機中で石炭を混合する工程の間に、吸着剤を石炭に添加する。好ましい実施態様において、吸着剤を、粉碎機中で石炭上に添加する。

20

**【 0 0 3 2 】**

あるいはまたは加えて、吸着剤成分を、燃料の燃焼の間にそれらを炉中に注入することによって、石炭燃焼系中に添加する。好ましい実施態様において、それらを、例えば温度が  $2000^{\circ}\text{F}$  超、 $2300^{\circ}\text{F}$  超、または  $2700^{\circ}\text{F}$  超である火球または火球付近に注入する。バーナーの設計および炉の操作パラメーターにしたがって、有効な吸着剤の添加は、燃料によって、主たる燃焼空気によって、炎の上方に、オーバーファイア・エアによってまたはその上方に、などで行う。また、炉の設計および操作に応じて、吸着剤を、一以上の炉の表面から、および / または一以上の炉の隅から注入する。吸着剤組成物および吸着剤成分の添加は、注入時の温度が十分に高く、および / またはバーナーおよび炉の配置の空気力学が粉末吸着剤と燃料および / または燃焼生成物との適切な混合を導く場合、最も効果的である傾向がある。あるいはまたは加えて、吸着剤の添加は、炎および炉の下流の対流経路になされる。種々の実施態様において、吸着剤のための最適な注入または付与地点は、所望の結果のための吸着剤、石炭、および燃焼生成物の最適な混合を与える炉のモデリングおよびパラメーター ( 注入率、注入地点、炎からの距離、壁からの距離、粉末噴霧の様式など ) の選択により見出される。

30

**【 0 0 3 3 】**

石炭燃焼系において、熱燃焼ガスおよび熱気は、対流により、炎から離れて対流経路を通して下流方向 ( すなわち、火球に対して下流 ) に移動する。施設の対流経路は、各ゾーン中のガスおよび燃焼生成物の温度により特徴付けられる多くのゾーンを含有する。通常、燃焼ガスの温度は、火球から下流の方向に移動する際に低下する。一例において、石炭が約  $2700^{\circ}\text{F}$  ~  $3600^{\circ}\text{F}$  ( 約  $1480$  ~  $1650$  ) の温度で燃焼される炉から、飛灰および燃焼ガスは、対流経路中を、下流の常に温度が低下するゾーンに移動する。例えば、火球の下流は、 $2700^{\circ}\text{F}$  未満の温度を有するゾーンである。さらに下流は、温度が約  $1500^{\circ}\text{F}$  まで冷却される地点に到達する。2つの地点の間は、約  $1500$  ~  $2700^{\circ}\text{F}$  の温度を有するゾーンである。さらに下流は、 $1500^{\circ}\text{F}$  未満のゾーンなどに到達する。さらに、対流経路に沿って、ガスおよび飛灰は、より低い温度ゾーンを通過してパグハウスまたは電気集塵装置にまで到達する。これらは典型的に約  $300^{\circ}\text{F}$  の温度を有し、次いで、ガスは煙突上に放出される。

40

50

## 【0034】

燃焼ガスは、二酸化炭素ならびに硫黄および水銀を含有する種々の所望されないガスを含有する。また、対流経路は、高温ガスと一緒に一掃される種々の灰で充填される。雰囲気中への放出前に灰を除去するため、粒子除去系を使用する。種々のこのような除去系（例えば電気集塵装置およびバグハウス）は、対流経路に配置することができる。加えて、化学的スクラバーを、対流経路中に配置することができる。さらに、ガスの成分（例えば硫黄および水銀）を監視するための種々の機器を与えることができる。

## 【0035】

したがって、種々の実施態様において、本発明の方法は、吸着剤を燃焼の間に炉中に直接付与すること（「共燃焼」添加）、燃焼前に燃料（例えば石炭）に直接付与すること（「燃焼前」添加）、好ましくは500 を超える、および好ましくは800 を超える温度ゾーン中の、燃焼後のガス流に直接付与すること（「燃焼後」添加）、または燃焼前、共燃焼、および燃焼後の添加の組合せを必要とする。

10

## 【0036】

吸着剤の付与は、燃焼前、共燃焼、または燃焼後の様式のいずれかで、または任意の組合せで、「石炭燃焼系中に」行う。吸着剤を石炭燃焼系中に添加する場合、石炭または他の燃料を、種々の吸着剤、吸着剤組成物、または吸着剤成分の「存在下に」燃焼させることをいう。

20

## 【0037】

好ましい実施態様において、下流添加を、温度が約1500 °F (815.5) ~ 約2700 °F (1482.2) である場所で行う。幾つかの局面において、および炉の設計および対流経路の配置の仕様に依りて、「炉中」、「火球中」、および「対流経路中」の間のカットオフ地点または区別は、むしろ任意にすることができる。幾つかの地点にて、燃焼ガスは、明らかに燃焼チェンバーまたは炉であるものを離れ、および明らかに炉の下流のガスのための廃棄または対流経路である異なる構造に入る。しかしながら、多くの炉は、全く大きく、したがって、燃料および空気が供給されて火球が形成される場所から相当な距離にて「炉中への」吸着剤の添加が可能である。例えば、幾つかの炉は、火球の上の位置にさらなる酸素を与えてより完全な燃焼および/または（例えば窒素酸化物）放出の制御を達成するために特別に設計された、オーバーファイア・エア注入口などを有する。オーバーファイア・エア注入口は、燃料注入口から20フィート以上、上にあり得る。種々の実施態様において、吸着剤成分または組成物を、石炭供給口より上であり、オーバーファイア・エア注入口よりも上か下にある位置にて、または燃焼チェンバーの範囲内のより高い位置（例えば炉のノーズまたはその真下）にて、供給する石炭と共に火球に直接注入する。これらの場所の各々は、温度および吸着剤と燃料および/または燃焼生成物（例えば飛灰）との混合を与える乱流の条件により特徴付けられる。吸着剤組成物を炉または炉の下流に付与することを含む実施態様において、付与は、好ましくは温度が1500 °F を超える、好ましくは2000 °F を超える、より好ましくは温度が2300 °F を超える、および最も好ましくは温度が2700 °F を超える場所で行う。

30

40

## 【0038】

種々の実施態様において、コジェネレーション工場中の石炭が他の燃料と共に燃焼されるときに、吸着剤を添加する。このような工場はそれらが燃焼させる燃料に柔軟である。瀝青および亜瀝青炭に加えて、このような施設は、廃棄物誘導燃料、例えば、限定されないが、都市破棄物、下水汚泥、ペットコーク、動物廃棄物、植物廃棄物（例えば限定されないが、木材、もみ殻、木材チップ、農業廃棄物、および/またはおがくず）、スクラップのプラスチック、破碎タイヤなども燃焼させることができる。燃料が水銀および硫黄を含有する限りにおいて、本明細書に記載の吸着剤の使用は、そうでなければ燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄および/または水銀の放出を緩和または低下させる傾向がある。燃料値に依りて、このようなコジェネレーション工場中の炎温度は、約1000 °F ~

50

1200 °F (低値燃料または低値バイオマスまたは他の低値成分を高い割合で含有する燃料について) からより高い2700 °F ~ 3600 °F またはそれより高く (高BTU石炭について) まで変化する。種々の実施態様において、本発明の吸着剤の使用は、比較的低い温度で燃焼する系からの水銀放出を緩和する。吸着剤は燃焼排ガスからの酸化水銀を除去するのに特に有効であり、および酸化水銀種は、より低い温度での燃焼によって主に形成される、と考えられている。

【0039】

したがって、種々の実施態様において、石炭と多種多様の他の燃料 (上記参照) との組合せを燃焼させるコージェネレーション工場を、吸着剤組成物で処理して水銀および/または硫黄の放出の顕著な低減を達成する。

10

【0040】

種々の実施態様において、石炭燃焼施設からの水銀および/または硫黄の放出を低減または改善する傾向がある吸着剤組成物も、燃料の燃焼により生成される灰を高度にセメント質にする有利な効果を有する。結果として、灰は、種々のセメントおよびコンクリート生成物におけるポルトランドセメントの部分的または完全な置換物として商業的に有用である。

【0041】

種々の実施態様において、本明細書に記載の吸着剤組成物と共に石炭を燃焼させることは、吸着剤を用いずに燃焼させた石炭と比べて増大したレベルの重金属を有するが、それにも関わらず、吸着剤を用いずに生成された灰よりも低レベルの浸出性重金属を含有する灰を生じさせる。結果として、灰は取扱いが安全であり、および、例えばセメント質材料として上市するのに安全である。

20

【0042】

灰生成物を製造するため、炭素質燃料を燃焼させて炭素質材料の燃焼から熱エネルギーを産出させる。未燃焼材料および粒子燃焼生成物は灰を形成する。灰の幾らかは炉の底部に収集されるが、灰の大部分は、石炭燃焼施設における集塵装置またはフィルター (例えばバグハウス) によって排気筒から飛灰として収集される。底部灰および飛灰の含量は、石炭の化学組成および燃焼の間に石炭燃焼施設中に添加する吸着剤成分の量および組成に依存する。

【0043】

種々の実施態様において、石炭燃焼施設からの水銀放出を監視する。放出を、元素水銀、酸化水銀、またはその両方として監視する。元素水銀は、基底またはゼロの酸化状態の水銀を意味し、一方、酸化水銀は、+1または+2の酸化状態の水銀を意味する。工場からの放出前の燃焼排ガス中の水銀レベルに応じて、燃焼前、共燃焼、および/または燃焼後に添加する吸着剤組成物の量を、上昇させ、低下させ、または不変のままにする。概して、できるだけ高レベルの水銀を除去することが望ましい。典型的な実施態様において、石炭中の水銀の総量に基づいて90%以上の水銀除去が達成される。この数値は、燃焼排ガスから除去される水銀を意味し、その結果、水銀は煙突を通じて雰囲気中に放出されない。通常、燃焼排ガスからの水銀の除去は、灰中の水銀レベルの増大を導く。炉中に生成される灰の全量を低減するために石炭燃焼工程中に添加する吸着剤の量を最小化するため、多くの環境において、系中に過剰の材料を添加することなく所望の水銀の低減が達成されるように、水銀放出の測定を用いて吸着剤組成物の添加率を調整することが望ましい。

30

40

【0044】

添加する吸着剤成分を有する石炭または他の燃料の燃焼の種々の実施態様において、石炭中の水銀および他の重金属 (例えば砒素、アンチモン、鉛、および他のもの) は、バグハウスまたは電気集塵装置に集合し、および石炭燃焼工場の灰含有量全体の一部となる。あるいは、または加えて、水銀および重金属は、底部灰中に見出される。このように、水銀および他の重金属は施設から放出されない。概して、灰中の水銀および他の重金属は、本明細書に記載の吸着剤成分を用いずに石炭を燃焼することにより生成される灰に対して上昇したレベルで灰中に存在する傾向があるけれども、酸性条件下、耐浸出性である。有

50

利には、灰中の重金属は、規制レベルを超えて浸出しない。実際、灰は、通常、吸着剤を用いる燃焼によって生成されることによって、より高い絶対レベルの重金属を含有するけれども、灰中の浸出性重金属のレベルの低減が ppm ベースで観察される。さらに、灰のセメント質特性が向上するため、燃焼（石炭灰）からの灰は、市販する価値があり、および例えば、ポルトランドセメントならびにコンクリート生成物およびレディミックスを製造するためのセメント質材料として使用する価値がある。

【 0 0 4 5 】

好ましい実施態様において、重金属の浸出を、燃焼の間、定期的にはまたは連続的に監視または分析する。米国環境保護庁の T C L P 手順は、一般に使用される方法である。吸着剤、特に Si ( Si O<sub>2</sub> または当量 ) および / または Al ( Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> または当量 ) を有する吸着剤成分の量を分析結果に基づいて調整して、所望の範囲に浸出を維持する。

10

【 0 0 4 6 】

一実施態様において、石炭を燃焼させて雰囲気中に放出される水銀の量を低減する方法を提供する。該方法は、ハロゲン化合物を含んでなる吸着剤組成物を石炭が燃焼される系中に付与することを含む。ハロゲン化合物は、好ましくは臭素化合物であり、好ましい実施態様において、吸着剤は、ボイラー管または他の炉成分における腐食を回避するため、アルカリ金属化合物を含有しない。石炭は炉中で燃焼され、灰および燃焼ガスが生成される。燃焼ガスは、水銀、硫黄および他の成分を含有する。雰囲気中への放出を制限するために燃焼ガス中の水銀の所望の低減を達成するため、燃焼ガス中の水銀レベルを、好ましくはそのレベルを分析的に測定することによって監視する。好ましい実施態様において、付与する吸着剤組成物の量を、燃焼ガス中の測定される水銀レベルの値に応じて調整する（すなわち、その量を増大させ、低減させ、または幾つかの場合、不変のままにすることを決定することによって）。好ましい実施態様において、吸着剤を燃焼前に石炭に付与し、次いで、吸着剤を含有する石炭を燃焼炉に供給することによって、吸着剤を系中に添加する。

20

【 0 0 4 7 】

別の実施態様において、ハロゲン（好ましくは臭素またはヨウ素、および最も好ましくは臭素）化合物および少なくとも一つのアルミノケイ酸塩材料を含んでなる吸着剤成分を、石炭燃焼系中に付与する。成分を、別々にまたは単独の吸着剤組成物として、および必要に応じて燃焼前に石炭上に添加し、燃焼の間に炉中に添加し、または適当な温度の炉の下流の燃焼排ガス中に添加する。好ましい実施態様において、成分を燃焼前に石炭に添加し、次いで、吸着剤を含有する石炭を燃焼炉中に供給する。上記と同様に、好ましくは燃焼排ガス中の水銀を監視し、および測定される水銀レベルの値に応じて吸着剤の付与率を調整する。ハロゲンは水銀レベル放出を低下させるのに貢献し、一方、アルミノケイ酸塩は灰中に捕捉される水銀を非浸出にするのに貢献する。

30

【 0 0 4 8 】

関連した実施態様において、石炭燃焼系中または焼却炉中の石炭または他の燃料の燃焼から生成される灰からの水銀および / または他の重金属の浸出を低減する方法は、シリカおよびアルミナを含有する吸着剤を燃焼の間に焼却炉または石炭燃焼系中に導入すること、得られた灰からの水銀および / または他の重金属の浸出を測定すること、および測定される重金属の浸出にしたがって添加するシリカおよびアルミナのレベルを調整することを含む。浸出が所望より高い場合、吸着剤の付与率を増大させて浸出を所望の範囲内へと低下させることができる。好ましい実施態様において、吸着剤は、灰中の水銀の捕捉を向上させるため、ハロゲン（例えば臭素）化合物をさらに含有する

40

【 0 0 4 9 】

一実施態様において、本発明は、水銀含有炭素質燃料（例えば石炭）の燃焼により生成される燃焼排ガス中の酸化水銀の量を低減し、同時にセメント質灰生成物を製造する方法を提供する。該方法は、カルシウム、シリカおよびアルミナを含んでなるアルカリ粉末吸着剤の存在下、燃料を燃焼させることを含む。アルカリ粉末を、燃焼前に石炭に添加し、燃焼の間に炉中に注入し、炉の下流の燃焼排ガス（好ましくは温度が 1 5 0 0 ° F 以上で

50

ある)中に付与し、または任意の組合せで添加する。該粉末は、水と組み合わせた場合、7より高いpH、好ましくは8より高いpH、および好ましくは9より高いpHを特徴とするアルカリである。好ましくは、吸着剤は約0.01~約5重量%のアルカリ(例えば $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ に基づくもの)を含有する。種々の実施態様において、吸着剤は、鉄およびマグネシウムをさらに含有する。種々の実施態様において、吸着剤のアルミニウム含量は、ポルトランドセメントのアルミナ含量よりも高く、好ましくは約5%超または約7%超のアルミナである。

#### 【0050】

燃料を燃焼させる間、水銀(酸化物、元素またはその両方)のレベルを、炉から下流の燃焼排ガス中で測定する。測定される水銀レベルを標的レベルと比較し、測定されるレベルが標的レベルを超える場合、燃焼される燃料の量に対する添加する粉末吸着剤の量を増大させる。あるいは、測定されるレベルが標的レベル以下である場合、吸着剤添加率を低減させるか、または不変のままにすることができる。

10

#### 【0051】

別の実施態様において、粉末組成物は、アルカリカルシウム成分ならびに有意なレベルのシリカおよびアルミナを含有するアルカリ吸着剤組成物である。限定されない実施態様において、粉末組成物は、2~50重量%のアルミノケイ酸塩材料および50~98重量%のカルシウムを含んでなるアルカリ粉末を含んでなる。好ましい実施態様において、アルカリ粉末は、石灰、酸化カルシウム、ポルトランドセメント、セメントキルダスト、石灰キルダスト、およびシュガービート石灰の一以上を含んでなるが、一方、アルミノケイ酸塩材料は、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、およびカオリンからなる群から選択される一以上を含有する。粉末組成物を、バッチ式方法について吸着剤で処理される石炭の量、または連続方法について燃焼により消費される石炭の比率に基づいて、約0.1~約10重量%の比率で石炭に添加する。好ましい実施態様において、比率は1~8重量%、2~8重量%、4~8重量%、4~6重量%、または約6重量%である。好ましい実施態様において、粉末組成物を燃焼の間に火球または炉に注入するか、および/または周囲条件、石炭をその燃焼前に付与する。注入地点の温度は、好ましくは少なくとも約1000°F以上である。幾つかの低値燃料に関して、これは、火球中またはその付近への注入に相当する。

20

#### 【0052】

別の実施態様において、本発明は、約50~98重量%のポルトランドセメント、セメントキルダスト、石灰キルダストおよびシュガービート石灰の少なくとも一つ、および2~50重量%のアルミノケイ酸塩材料を含んでなる新規吸着剤組成物を提供する。種々の実施態様において、該組成物は、臭素化合物、例えば臭化物、例えば臭化カルシウムをさらに含んでなる。本明細書に記載の石炭燃焼工程の間の吸着剤の使用は、施設から放出される有害硫黄および水銀生成物の量を減少させ、同時に、環境的に許容可能であり(例えば重金属の浸出が規制レベル未満であり、および吸着剤成分を用いずに石炭を燃焼させることにより生成される灰におけるよりも低い)、および性質上高度にセメント質であり、その結果、セメント質混合物およびそれらの使用方法におけるポルトランドセメントの完全なまたは部分的な(40%より高い、好ましくは50%より高い)置換物として役立つ、灰を製造する傾向がある。

30

40

#### 【0053】

さらに別の実施態様において、水銀および必要に応じて硫黄を含有する燃料を燃焼させ、その結果、燃焼ガス中に放出され、および環境中に放出される有害化合物のレベルを低減させる方法を提供する。好ましい実施態様において、該方法は、吸着剤を燃料上に付与すること、および吸着剤を含有する燃料を燃焼させてガスおよび飛灰を生成させることを含む。吸着剤は、臭素、カルシウム、シリカおよびアルミナを含有する。

#### 【0054】

さらに実施態様において、石炭燃焼系における石炭の燃焼の間、環境中に放出される水銀および/または硫黄を低減する方法は、臭素、カルシウム、シリカおよびアルミナを含

50



んでなる吸着剤成分を石炭燃焼系中に添加すること、および該石炭を、吸着剤成分の存在下、燃焼させて燃焼ガスおよび飛灰を生成させることを含む。燃焼ガス中の水銀の量を測定し、および燃焼ガス中の水銀の測定される値に応じて、系中に添加する臭素を含有する成分のレベルを調整する。

**【 0 0 5 5 】**

種々の実施態様において、4つの成分（カルシウム、シリカ、アルミナ、および臭素）を一緒にまたは別々に燃焼前に石炭に、炉に、および/または本明細書に記載の適当な温度の燃焼排ガスに、添加する。好ましくは、臭素は、少なくとも90%の石炭中の水銀を灰中に捕捉するのに有効なレベルで存在し、およびシリカおよびアルミナは、水銀に関して0.2 ppm (200 ppb)未満、好ましくは100 ppb Hg未満、50 ppb未満、および最も好ましくは水銀に関して2 ppb未満の浸出値を有する飛灰を製造するのに有効なレベルで存在する。2 ppbのレベルは、水銀浸出についてのTCLP試験の現在の検出限界低値を示す。

10

**【 0 0 5 6 】**

特定の実施態様において、カルシウム、シリカおよびアルミナを粉末吸着剤の状態に添加し、一方、臭素または他のハロゲンを液体吸着剤の状態に添加する二重吸着剤系を使用する。液体および粉末吸着剤を、石炭燃焼系中の燃焼前の石炭上に添加し、炉中に添加し、（本明細書に記載の適当な温度の）燃焼排ガス中に添加し、または任意の組合せで添加する。好ましい実施態様において、液体吸着剤を燃焼前の石炭に添加し、および粉末吸着剤を燃焼前の石炭か、または燃焼の間の炉に添加する。液体および粉末吸着剤、ならびに好ましい組成物の処理レベルは、本明細書に記載されている。

20

**【 0 0 5 7 】**

好ましい実施態様において、該方法は、燃焼前の石炭にもともと含まれている水銀の少なくとも90%を灰中に捕捉することに対応するレベルの水銀を含有する石炭灰および/または飛灰を与える。幾つかの実施態様において、水銀レベルは、雰囲気中への水銀の放出よりはむしろ灰中への水銀の捕捉のために、既知の飛灰中におけるよりも高い。該方法により生成される飛灰は、200 ppmまでまたはそれより多くの水銀を含有し、幾つかの実施態様において、飛灰の水銀含量は250 ppmを超える。灰の容量は、通常、吸着剤の使用により増大するため（典型的な実施態様において、約二倍の灰の容量）、測定される増大した水銀のレベルは、吸着剤を用いない場合に環境中に放出される水銀の灰中への顕著な捕捉を表す。水銀および他の重金属（例えば鉛、クロム、砒素、およびカドミウム）の飛灰中の含量は、通常、吸着剤または吸着剤成分を用いない石炭の燃焼から生成される飛灰におけるものよりも高い。

30

**【 0 0 5 8 】**

種々の実施態様において、カルシウム、シリカ、アルミナ、および好ましくはハロゲン（例えば臭素）を含んでなる吸着剤成分の存在下、石炭を燃焼させることにより、灰生成物を生成する。成分を、一以上の吸着剤組成物の一部として石炭燃焼系中に添加する。限定されない例において、吸着剤成分カルシウム、シリカおよびアルミナを、約2~15重量%の $Al_2O_3$ 、約30~75重量%の $CaO$ 、約5~20重量%の $SiO_2$ 、約1~10重量%の $Fe_2O_3$ 、および約0.1~5重量%の総アルカリ（例えば酸化ナトリウムおよび酸化カリウム）を含んでなるアルカリ粉末吸着剤組成物の状態で添加する。好ましい実施態様において、吸着剤は、総アルカリに加えて、約2~10重量%の $Al_2O_3$ 、約40~70重量%の $CaO$ 、および約5~15重量%の $SiO_2$ を含んでなる。好ましい実施態様において、本明細書に記載の粉末吸着剤組成物は、一以上のカルシウムを含有するアルカリ粉末、ならびに、より少ないレベルの一以上のアルミノケイ酸塩材料を含有する。所望であれば、ハロゲン成分を、アルカリ粉末のさらなる成分として添加し、または液体または粉末組成物の一部として、別々に添加する。有利には、吸着剤の使用は、石炭燃焼系からの硫黄、水銀、他の重金属（例えば鉛および砒素）および/または塩素のレベルの低減を導く。

40

**【 0 0 5 9 】**

50

別の実施態様において、本発明の方法は、燃焼前の石炭中にもともと含まれる水銀の少なくとも90%が灰中に捕捉されることに対応するレベルの水銀を含有する石炭灰を与える。石炭灰の製造方法は、カルシウム、シリカおよびアルミナの存在下、および好ましくはさらにハロゲン（例えば臭素）の存在下、添加した石炭を燃焼させることを含む。好ましい実施態様において、該灰を、本明細書に記載の吸着剤または吸着剤成分の存在下、石炭を燃焼させることにより製造する。好ましくは、石炭灰中の水銀は、非浸出であり、毒性指標浸出法（TCLP）（試験方法1311、「Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods」EPA Publication SW-846-第3版、参照により40 CFRセクション260.11に組み込まれている）を使用して試験した場合に0.2未満の抽出物中の水銀のレベルを示す。本明細書に記載の吸着剤を用いる石炭の燃焼からの飛灰は、吸着剤処理石炭から生成される灰中の総水銀含量は吸着剤を用いない燃焼により生成される灰中のレベルよりも2以上の因数程度高いけれども、吸着剤を用いない石炭の燃焼から生成される灰よりも低い浸出性水銀を有することが観察される。例えば、PRB石炭の燃焼からの典型的な灰は、約100~125ppmの水銀を含有する。種々の実施態様において、約6重量%の本明細書に記載の吸着剤を用いるPRB石炭の燃焼により生成される灰は、約200~250ppmの水銀またはそれより多くの水銀を有する。

10

20

30

40

50

#### 【0060】

別の実施態様において、本発明は、ポルトランドセメントおよびセメント生成物の総重量に基づいて0.1%~約99重量%の上記石炭灰または飛灰を含有する水硬性セメント生成物を提供する。

さらなる実施態様において、本発明は、ポゾランおよびポゾラン生成物の総重量に基づいて0.01%~約99重量%の上記灰を含んでなるポゾラン生成物を提供する。

また、本発明は、水硬性セメント生成物を含有するセメント質混合物も提供する。

さらに、本発明は、凝集体および水硬性セメント生成物を含んでなるコンクリートレディミックス生成物を提供する。

#### 【0061】

別の実施態様において、セメント質混合物は、単独のセメント質成分として本明細書に記載の石炭灰を含有する。これらの実施態様において、灰は、従来のセメント（例えばポルトランドセメント）の全置換物である。セメント質混合物は、セメントおよび必要に応じて凝集体、充填剤、および/または他の混合剤を含有する。セメント質混合物は、通常、水と組み合わせられて、およびコンクリート、モルタル、グラウト、流動性フィル、安定化ベース、および他の用途として使用される。

#### 【0062】

したがって、方法は、添加した吸着剤を用いて石炭を燃焼させて、石炭灰および熱または電気発生のためのエネルギーを産出することを含む。次いで、灰を回収し、および使用して、セメント、モルタルおよびグラウトを含むセメント質混合物を処方する。

#### 【0063】

上記および本明細書に記載の種々の本発明の実施態様に使用される吸着剤組成物は、カルシウム、シリカ、および/またはアルミナを与える、好ましくはアルカリ粉末の形態の成分を含有する。種々の実施態様において、組成物は、酸化鉄、ならびに酸化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）および酸化カリウム（ $\text{K}_2\text{O}$ ）に基づく塩基性粉末も含有する。限定されない例において、粉末吸着剤は、約2~10重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、約40~70重量%の $\text{CaO}$ 、約5~15重量%の $\text{SiO}_2$ 、約2~9重量%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、および約0.1~5重量%の総アルカリ（例えば酸化ナトリウムおよび酸化カリウム）を含有する。カルシウム、シリカおよびアルミナ（および存在する場合、他の元素）を含んでなる成分を、単一の組成物と一緒に組み合わせるか、または成分として別々にまたは任意の組合せで燃料燃焼系に添加する。好ましい実施態様において、吸着剤の使用は、雰囲気中に放出される硫黄および/または水銀の量の低減を導く。種々の実施態様において、吸着剤組成物の使用

は、水銀、特に酸化水銀の除去を導く。加えて、該組成物は、それらのカルシウム含量によって、燃焼から放出される硫黄の量を低減する。

【0064】

有利には、吸着剤組成物は、適当な高レベルのアルミナおよびシリカを含有する。アルミナおよび/またはシリカの存在は、吸着剤の使用から見られる幾つかの利点を導くと考えられている。例えば、アルミナおよび/またはシリカの存在、および/またはシリカ/アルミナとカルシウム、鉄および他の成分のバランスは、吸着剤の存在下、石炭または他の水銀含有燃料の燃焼により生成される灰中に観察される水銀および/または他の重金属の酸浸出を低下させると考えられている。

【0065】

種々の実施態様において、石炭または他の燃料の燃焼の間の吸着剤組成物の使用は、炉の壁およびボイラー管の耐火性内層の形成を導くことが観察されている。このような耐火性内層は、炉中の熱を反射し、およびより高いボイラー中の水温を導くと考えられている。また、種々の実施態様において、吸着剤の使用は、ボイラー管周りのスケール形成またはスラッグの低減をもたらすことが観察されている。このように、吸着剤の使用は、炉の洗浄を導くが、より重要なことに、ボイラー管における燃焼する石炭と水との間の熱交換を改善する。結果として、種々の実施態様において、吸着剤の使用は、同量の燃料の燃焼に基づいてより高いボイラー中の水温を導く。あるいは、吸着剤の使用は、同じ出力またはボイラー水温を維持しながら、(例えば石炭の)供給率を低減することができることが観察されている。典型的な実施態様において、6%の比率での吸着剤の使用は、同じ重量の全てが石炭である組成物と同じ力を産出する石炭/吸着剤組成物の燃焼をもたらす。このような実施態様において、通常、飛灰中に捕捉され、および再利用される吸着剤の使用は、石炭燃焼工程の効率が実際に増大し、燃料の消費の低減を導くことが見られる。このような方法において有利には、通常、吸着剤の使用によって体積が増大する飛灰(これは改善されたセメント質特性および低い重金属浸出を有する)は、ポルトランドセメントの製造などにおける使用に再利用される。

【0066】

上記のように、カルシウム、シリカ、および/またはアルミナを与える成分は、好ましくはアルカリ粉末として与えられる。理論により制限されることなく、吸着剤成分のアルカリ性は、上記の所望の特性を少なくとも部分的に導くと考えられている。例えば、粉末のアルカリ性は、硫黄ピッチングの低減を導くと考えられている。中和後、ジオポリマー灰が吸着剤の存在下に形成され、吸着剤中に存在するシリカおよびアルミナと結合して安定化灰として報告されるセラミック様マトリックスを形成すると考えられている。安定化灰は、非常に低い水銀および他の重金属の浸出を特徴とする。幾つかの実施態様において、水銀の浸出は検出限界未満である。

【0067】

本発明の吸着剤組成物のためのカルシウム源としては、限定されないが、カルシウム粉末(例えば炭酸カルシウム)、石灰石、白雲石、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、リン酸カルシウム、および他のカルシウム塩が挙げられる。例えば石灰石、石灰、消石灰などの工業用製品は、このようなカルシウム塩の大部分を与える。このように、それらは本発明の吸着剤組成物に適当な成分である。

【0068】

他のカルシウム源としては、種々の工業製品が挙げられる。このような製品は、市販され、およびその幾つかは、他の工業的方法の生成物または副生成物の廃棄物として販売されている。好ましい実施態様において、該製品は、本発明の組成物にシリカ、アルミナ、またはその両方をさらに与える。カルシウムに加えてシリカおよび/またはアルミナを含有する工業用生成物の限定されない例としては、ポルトランドセメント、セメントキルンダスト、石灰キルンダスト、シュガービート石灰、スラグ(例えば鋼鉄スラグ、ステンレス鋼スラグ、および高炉スラグ)、紙の脱インクスラッジ灰、キュボラアレステル過ケーキ、およびキュボラ炉ダストが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0069】

これらの材料および必要に応じて他の材料を組み合わせ、カルシウムを含有する、および好ましくはシリカおよびアルミナも含有するアルカリ粉末またはアルカリ粉末の混合物を与える。カルシウム、シリカおよびアルミナを含有する他のアルカリ粉末は、ポゾラン材料、木材灰、もみ殻灰、クラスC飛灰、およびクラスF飛灰を含む。種々の実施態様において、これらの材料および類似材料は、特に得られる組成物が、2～15重量%の $Al_2O_3$ 、約30～75重量%の $CaO$ 、約5～20重量%の $SiO_2$ 、約1～10%の $Fe_2O_3$ および約0.1～5重量%の総アルカリの好ましい範囲内になる成分としてそれら含有する場合、吸着剤組成物の適当な成分である。材料の混合物も使用される。限定されない例としては、ポルトランドセメントおよび石灰の混合物、およびセメントキル

10

## 【0070】

シュガービート石灰は、シュガービートからの砂糖の製造から得られる固体廃棄物材料である。それは、カルシウム含量が高く、ならびにシュガービートに関して行われるライミング手順において沈澱する種々の不純物を含有する。それは、市販品であり、通常、造園家、農家などに対して土壌改良剤として販売される。

## 【0071】

セメントキルダスト（CKD）は、通常、ポルトランドセメントの製造の間に、セメントキルンまたは関連した加工装置内に生成される副生成物を指す。

20

## 【0072】

通常、CKDは、キルン、予備処理装置、および/または材料取扱系の異なる領域において生成される異なる粒子の組合せを含んでなり、例えば、クリンカーダスト、部分的に完全に焼成された材料ダスト、および原料（水和物および脱水物）ダストが挙げられる。CKDの組成は、使用する原料および燃料、製造および加工条件、およびセメント製造方法におけるCKDの収集地点の位置に応じて変化する。CKDは、キルン流出物（すなわち、排出物）流、クリンカー冷却器流出物、予備焼炉流出物、大気汚染制御デバイスなどから収集されるダストまたは粒状物質を含み得る。

## 【0073】

CKD組成物は異なるキルンに関して変化するが、CKDは、通常、クリンカーおよび焼成材料のダストの存在のため、少なくとも幾らかのセメント質および/またはポゾラン特性を有する。典型的なCKD組成物は、ケイ素含有化合物、例えばケイ酸三カルシウム、ケイ酸二カルシウムを含むケイ酸塩；アルミニウム含有化合物、例えばアルミン酸三カルシウムを含むアルミン酸塩；および鉄含有化合物、例えばアルミノフェライト四カルシウムを含むフェライトを含んでなる。CKDは、通常、酸化カルシウム（ $CaO$ ）を含んでなる。典型的なCKD組成物は、約10～約60重量%、必要に応じて約25～約50重量%、および必要に応じて約30～約45重量%の酸化カルシウムを含んでなる。幾つかの実施態様において、CKDは、遊離石灰（水による水和反応に利用可能である）を約1～約10%、必要に応じて約1～約5%、および幾つかの実施態様において、約3～約5%のレベルで含んでなる。さらに、特定の実施態様において、CKDは、とりわけ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および硫黄を含有する化合物を含んでなる。

30

40

## 【0074】

カルシウムを含んでなり、および好ましくはシリカおよびアルミナをさらに含むアルカリ粉末の他の典型的な供給源としては、（上記ポルトランドセメントおよびCKDに加えて）種々のセメント関連副生成物が挙げられる。混合セメント生成物は、このような供給源の適当な一例である。これらの混合セメント生成物は、典型的に、スラグおよび/またはポゾラン（例えば、飛灰、シリカフューム、焼成頁岩）と組み合わせたポルトランドセメントおよび/またはそのクリンカーの混合物を含有する。ポゾランは、通常、それ自身セメント質ではないが、遊離石灰（遊離 $CaO$ ）および水と反応させた場合、水硬性セメント特性を発揮するケイ素質材料である。他の供給源は、メーソンリーセメントおよび/

50

または水硬性石灰であり、これらとしては、ポルトランドセメントおよび/またはそのクリンカーと石灰または石灰石との混合物が挙げられる。他の適当な供給源は、アルミナセメントであり、これらは、石灰石およびボーキサイト（一以上の水酸化アルミニウム鉱物、およびシリカ、酸化鉄、チタニア、アルミニウムケイ酸塩、および少量またはわずかな量の他の不純物の種々の混合物を含んでなる、天然に存在する不均一材料）の混合物を燃焼させることにより製造される水硬性セメントである。さらに別の例は、ポゾランセメントであり、これは、実質的なレベルのポゾランを含有する混合セメントである。通常、ポゾランセメントは、酸化カルシウム含んでなるが、ポルトランドセメントを実質的に含有しない。広く用いられるポゾランの一般例としては、天然ポゾラン（例えば特定の火山灰または凝灰岩、特定の珪藻土、焼成粘土および頁岩）および合成ポゾラン（例えばシリカ

10

【0075】

石灰キルダスト（LKD）は、石灰の製造からの副生成物である。LKDは、石灰キルンまたは関連加工装置から収集されるダストまたは粒状物質である。製造される石灰は、カルシウム高含有石灰またはドロマイト石灰として分類することができ、およびLKDは、石灰を形成する方法に応じて変化する。石灰は、しばしば、カルサイト原料、例えば炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）を加熱して、遊離石灰 $\text{CaO}$ および二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を形成することにより行われる焼成反応により製造される。カルシウム高含有石灰は、高レベルの酸化カルシウムおよび典型的にアルミニウム含有および鉄含有化合物を含む幾つかの不純物を含有する。カルシウム高含有石灰は、高純度炭酸カルシウム（約95%以上の純度）から典型的に形成される。カルシウム高含有石灰加工から得られるLKD生成物中の典型的な酸化カルシウム含量は、約75重量%以上、必要に応じて約85重量%以上、および幾つの場合、約90重量%以上である。幾つかの石灰製造法において、白雲石（ $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ ）を、加熱により分解して主に酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）および酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）を生成させる。かくして形成されるものは、ドロマイト石灰として既知である。ドロマイト石灰加工により生成されるLKDにおいて、酸化カルシウムは、約45重量%以上、必要に応じて約50重量%超、および特定の実施態様において、約55重量%超で存在し得る。LKDは、用いる石灰方法の種類に基づいて変化するが、通常、比較的高レベルの遊離石灰を有する。LKD中の遊離石灰の典型的な量は、生成される石灰生成物中に存在する酸化カルシウムの相対濃度に応じて、約10～約50%、必要に応じて約20～約40%である。

20

30

【0076】

スラグは、通常、金属製造および加工によって生成される副生成物化合物である。用語「スラグ」は、多種多様の副生成物化合物を包含し、典型的に鉄類および/または鋼鉄の製造および加工の大部分の非金属副生成物を含む。通常、スラグは、種々の金属酸化物の混合物であると考えられているが、しかしながら、それらは、しばしば、金属硫化物および元素形態の金属原子を含有する。

【0077】

本発明の特定の実施態様に有用なスラグ副生成物の種々の例としては、鉄スラグ、例えば高炉（キュボラ炉としても既知）中で生成されるものが挙げられ、その例としては、空冷高炉スラグ（ACBFS）、膨張または発泡高炉スラグ、ペレット状高炉スラグ、粒状高炉スラグ（GBFS）などが挙げられる。鋼鉄スラグは、塩基性酸素製鋼炉（BOS/BOF）またはアーク炉（EAF）から製造することができる。多くのスラグは、セメント質および/またはポゾラン特性を有することが認識されているが、しかしながら、当業者に認識されるように、スラグがこれらの特性を有する程度は、それらの各々の組成物およびそれらが誘導される方法に依存する。典型的なスラグは、カルシウム含有化合物、ケイ素含有化合物、アルミニウム含有化合物、マグネシウム含有化合物、鉄含有化合物、マンガ含有化合物および/または硫黄含有化合物を含んでなる。特定の実施態様において、スラグは、酸化カルシウムを約25～約60重量%、必要に応じて約30～約50重量%、および必要に応じて約30～約45重量%で含んでなる。通常セメント質特性を有す

40

50

る適当なスラグの一例は、粉碎粒状高炉スラグ（GGBS）である。

【0078】

上記のように、他の適当な例としては、高炉に取り付けられた大気汚染制御デバイスから収集された高炉（キュポラ炉）ダスト（例えばキュポラアレスターフィルターケーキ）が挙げられる。別の適当な工業用副生成物供給源は、紙の脱インクスラッジ灰である。当業者に認識されるように、本発明の吸着剤組成物を形成するアルカリ粉末のためのカルシウム源として適切である、多くの異なる製造/工業的方法副生成物が存在する。同様に、多くのこれらのよく知られた副生成物は、アルミナおよび/またはシリカを含んでなる。幾つかのもの、例えば石灰キルダストは、多量のCaOおよび比較的少量のシリカおよびアルミナを含有する。また、任意の典型的な工業製品および/または工業用副生成物の組合せも、本発明の特定の実施態様のアルカリ粉末としての使用が意図されている。

10

【0079】

種々の実施態様において、所望の処理レベルのシリカおよび/またはアルミナは、材料（例えばポルトランドセメント、セメントキルダスト、石灰キルダスト、および/またはシュガービート石灰）を添加することにより得られるものである。したがって、好ましいシリカおよびアルミナレベルを与えるのに必要な場合、このような材料を、アルミノケイ酸塩材料、例えば、限定されないが、粘土（例えばモンモリロナイト、カオリンなど）で補うことができる。種々の実施態様において、補足のアルミノケイ酸塩材料は、石炭燃焼系に添加する種々の吸着剤成分の少なくとも約2重量%、および好ましくは少なくとも約5重量%を構成する。概して、適切なレベルのカルシウムが維持される限り、技術的見地からの上限は存在しない。しかしながら、費用の見地から、通常、より高価なアルミノケイ酸塩材料の割合を制限することが望ましい。したがって、吸着剤成分は、好ましくは約2~50重量%、好ましくは2~20重量%、およびより好ましくは、約2~10重量%のアルミノケイ酸塩材料（例えば典型的な粘土）を含む。吸着剤の限定されない例は、約93重量%のCKDとLKDとのブレンド（例えば、50:50のブレンドまたは混合物）および約7重量%のアルミノケイ酸塩粘土である。

20

【0080】

種々の実施態様において、アルカリ粉末吸着剤組成物は、一以上のカルシウム含有粉末（例えばポルトランドセメント、セメントキルダスト、石灰キルダスト、種々のスラグ、およびシュガービート石灰）を、アルミノケイ酸塩粘土（例えば、限定されないが、モンモリロナイトまたはカオリン）と共に含有する。好ましくは、吸着剤組成物は、硫酸カルシウムが粒子制御系によって取り扱われるように、CaO吸着剤成分の存在下での硫黄含有石炭の燃焼により生成される硫酸カルシウムと共に耐火性混合物を形成するのに、および、水銀および他の重金属が酸性条件下に灰から浸出しないように、水銀および他の重金属と共に耐火性混合物を形成するのに、十分なSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する。好ましい実施態様において、カルシウム含有粉末吸着剤は、最低2重量%のシリカおよび最低2重量%のアルミナ、好ましくは最低5重量%のシリカおよび最低5重量%のアルミナを含有する。好ましくは、アルミナレベルは、ポルトランドセメントにおいて見出されるものよりも高い。すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に基づいて約5重量%よりも高く、好ましくは約6重量%よりも高い。

30

40

【0081】

種々の実施態様において、アルカリ粉末吸着剤組成物の吸着剤成分は、任意に添加したハロゲン（例えば臭素）化合物または化合物と共に働き、灰中の塩化物ならびに水銀、鉛、砒素、および他の重金属を捕捉し、酸性条件下、重金属を非浸出性にし、および生成される灰のセメント質特性を改善する。結果として、有害元素の放出を緩和し、低減し、または排除し、および価値あるセメント質材料を石炭燃焼の副生成物として生成させる。

【0082】

適当なアルミノケイ酸塩材料としては、多種多様の無機鉱物および材料が挙げられる。例えば、多くの鉱物、天然材料、および合成材料は、任意の他の陽イオン（例えば、限定されないが、Na、K、Be、Mg、Ca、Zr、V、Zn、Fe、Mn）および/また

50

は他の陰イオン（例えば水酸化物イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、炭酸イオン）と共に、任意の水和水と共に、オキシ環境と結びついたケイ素およびアルミニウムを含有する。本明細書において、このような天然および合成材料は、アルミノケイ酸塩材料を指し、および限定されない例として、上記粘土が挙げられる。

【0083】

アルミノケイ酸塩材料において、ケイ素は四面体として存在する傾向があるが、一方、アルミニウムは、四面体、八面体、またはその両方の組合せとして存在する。鎖状または網状のアルミノケイ酸塩は、このような材料において、ケイ素およびアルミニウム四面体または八面体の間の1、2または3個の酸素原子を共有することによって組み立てられる。このような鉱物は、種々の名称、例えばシリカ、アルミナ、アルミノケイ酸塩、ゲオポリマー、ケイ酸塩、およびアルミン酸塩にしたがう。しかしながら、提示したアルミニウムおよび/またはケイ素を含有する化合物は、酸素の存在下での燃焼の高温に曝される際に、シリカおよびアルミナを製造する傾向がある。

10

【0084】

一実施態様において、アルミノケイ酸塩材料としては、多形体の $SiO_2 - Al_2O_3$ が挙げられる。例えば、シリミネートは、シリカ八面体および四面体と八面体との間に最終的に分割されるアルミナを含有する。カイヤナイトは、シリカ四面体およびアルミナ八面体に基づく。アンダルサイトは、別の多形体の $SiO_2 - Al_2O_3$ である。

【0085】

他の実施態様において、ケイ酸塩鎖は、ケイ素（シリカとして）および/またはアルミニウム（アルミナとして）を本発明の組成物に与える。ケイ酸塩鎖としては、限定されないが、酸素原子を共有することにより結合した $SiO_4$ 四面体の無限鎖から構成される輝石および準輝石ケイ酸塩が挙げられる。

20

【0086】

他の適当なアルミノケイ酸塩材料としては、シート状材料、例えば、限定されないが、雲母、粘土、クリソタイル（例えばアスベスト）、タルク、石鹸石、パイロフィライト、およびカオリライトが挙げられる。このような材料は、シリカおよびアルミナ八面体および四面体が2つの酸素原子を共有する層構造を有することを特徴とする。層状アルミノケイ酸塩としては、粘土、例えば緑泥石、海緑石、イライト、パリゴルスカイト、パイロフィライト、ソーコン石、パーミキュライト、カオリライト、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、およびベントナイトが挙げられる。他の例としては、雲母およびタルクが挙げられる。

30

【0087】

また、適当なアルミノケイ酸塩材料としては、合成および天然ゼオライト、例えば、限定されないが、方沸石、方ソーダ石、菱沸石、ソーダフッ石、フィリップサイト、およびモルデナイト群が挙げられる。他のゼオライト鉱物としては、輝沸石、プリュースター沸石、剥沸石、束沸石、ヤガワラライト（*yagawaralite*）、濁沸石、苦土沸石、ポーリング沸石、およびクリノプチロライトが挙げられる。該ゼオライトは、アルミノケイ酸塩四面体骨格、イオン交換性「巨大陽イオン」（例えばNa、K、Ca、Ba、およびSr）およびゆるく保持された水分子を特徴とする鉱物または合成材料である。

40

【0088】

他の実施態様において、骨格または3Dケイ酸塩、アルミン酸塩、およびアルミノケイ酸塩を使用する。骨格アルミノケイ酸塩は、 $SiO_4$ 四面体、 $AlO_4$ 四面体、および/または $AlO_6$ 八面体が三次元で結合している構造を特徴とする。シリカおよびアルミナの両方を含有する骨格ケイ酸塩の限定されない例としては、斜長石、例えば曹長石、灰長石、中性長石、亜灰長石、曹灰長石、微斜長石、サニディンおよび正長石が挙げられる。

【0089】

一局面において、吸着剤粉末組成物は、それらが多量のカルシウム、好ましくは酸化カルシウムに基づいて20重量%を超えるカルシウムを含有すること、さらに、それらが市販品（例えばポルトランドセメント）において見出されるものよりも高いレベルのシリカ

50

および/またはアルミナを含有することを特徴とする。好ましい実施態様において、吸着剤組成物は、5重量%を超えるアルミナ、好ましくは6重量%を超えるアルミナ、好ましくは7重量%を超えるアルミナ、および好ましくは約8重量%を超えるアルミナを含んでなる。

#### 【0090】

石炭または他の燃料は、燃焼に際して雰囲気中に放出される硫黄および/または水銀の量を制御するのに有効な比率の吸着剤成分によって処理される。種々の実施態様において、吸着剤成分の全処理レベルは、吸着剤がカルシウム、シリカおよびアルミナを含有する粉末吸着剤である場合、処理される石炭の重量または燃焼により消費される石炭の比率に基づいて約0.1%~約20重量%である。吸着剤成分を単独の組成物に組み合わせる場合、成分処理レベルは、吸着剤処理レベルに対応する。このように単独の吸着剤組成物を、石炭燃焼系への添加に関して、提供および計量し、またはそうでなければ測定する。概して、硫黄および/または水銀放出について所望の効果を十分に与えつつも、過剰の灰によって系が過負荷にならないように、最低量の吸着剤を使用することが望ましい。したがって、好ましい実施態様において、吸着剤の処理レベルは、約1%~約10重量%、および好ましくは約1または2重量%~約10重量%の範囲である。多くの石炭について、6重量%の粉末吸着剤の添加率は、許容可能であることが見出された。

#### 【0091】

本明細書に記載のカルシウム、シリカおよびアルミナを含有する粉末吸着剤は、通常、石炭燃焼施設から放出されるガス中の硫黄の量を低減するのに有効である。硫黄放出の低減のために、吸着剤成分中にカルシウムを、測定される燃焼される燃料(例えば石炭)中の硫黄のモルに対して、少なくとも1:1、および好ましくは1:1を超えるモル比で与えることが好ましい。過剰の灰の製造を避けることが望ましい場合、吸着剤によって供給されるカルシウムの量を、測定される石炭中の硫黄に対して、例えば、最大モル比3:1に制限することができる。

#### 【0092】

幾つかの実施態様において、放出される水銀の量も、このような吸着剤を使用することによって、さらなるハロゲンをいなくとも、緩和し、低減し、または排除する。吸着剤は、炎温度が1000°Fと同じくらい低い場合の系中の酸化水銀の除去に有効であると考えられている。しかしながら、多くの実施態様において、炎温度が1000°Fよりも大幅に高い幾つかの場合も含め、石炭を、ハロゲン化合物を含有する吸着剤組成物で処理することが好ましい。アルカリ粉末吸着剤と共にするハロゲン化合物の使用は、燃焼のガス中の非酸化水銀の量を低減する傾向がある。

#### 【0093】

ハロゲン化合物を含んでなる吸着剤組成物は、ハロゲン含有する一以上の有機または無機化合物を含有する。ハロゲンとしては、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられる。好ましいハロゲンは、臭素およびヨウ素である。上記ハロゲン化合物は、ハロゲン(特に臭素およびヨウ素)源である。臭素についてのハロゲン源としては、臭化物、臭素酸塩および次亜臭素酸塩を含む、種々の臭素の無機塩が挙げられる。種々の実施態様において、有機臭素化合物は、それらの費用または利用可能性のため、余り好ましくない。しかしながら、高レベルの臭素を適当に含有する臭素有機源は、本発明の範囲内であると考えられる。有機臭素化合物の限定されない例としては、臭化メチレン、臭化エチル、プロモホルム、および四臭化炭素が挙げられる。限定されないヨウ素源としては、次亜ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、およびヨウ化物が挙げられ、ヨウ化物が好ましい。有機ヨウ素化合物も使用することができる。

#### 【0094】

ハロゲン化合物が無機置換体である場合、それは、好ましくは臭素またはヨウ素含有アルカリ金属またはアルカリ土類元素の塩である。典型的なアルカリ土類元素としては、ベリリウム、マグネシウム、およびカルシウムが挙げられる。ハロゲン化合物のなかでも、アルカリ土類金属(例えばカルシウム)の臭化物およびヨウ化物が特に好ましい。アルカ

10

20

30

40

50



り金属の臭素およびヨウ素化合物、例えば臭化物およびヨウ化物は、水銀放出の低減に有効である。しかしながら、幾つかの実施態様において、それらは、ボイラー管および他の鋼鉄表面の腐食をもたらす、および/または管の劣化および/または耐火レンガの劣化に寄与する傾向があるため、余り好ましくない。種々の実施態様において、炉の問題を避けるために、ハロゲンのカリウム塩を避けることが望ましいことが判明した。

【0095】

種々の実施態様において、アルカリ土類塩（例えばカルシウム）の使用は、ナトリウムおよび/またはカリウムによるこのような問題を回避する傾向があることが判明した。したがって、種々の実施態様において、石炭燃焼系中に添加する吸着剤は、アルカリ金属含有臭素またはヨウ素化合物を本質的に含有しない、またはより詳細にはナトリウム含有またはカリウム含有臭素またはヨウ素化合物を本質的に含有しない。

10

【0096】

種々の実施態様において、ハロゲンを含む吸着剤組成物を、液体または固体組成物の形態で提供する。種々の実施態様において、ハロゲン含有組成物を、燃焼前に石炭に付与し、燃焼の間に炉に添加し、および/または炉の下流の燃焼排ガス中に付与する。ハロゲン組成物が固体である場合、該組成物は、粉末吸着剤として本明細書に記載のカルシウム、シリカおよびアルミナ成分をさらに含有することができる。あるいは、固体ハロゲン組成物を、石炭上に付与し、および/または他の場合、カルシウム、シリカおよびアルミナを含んでなる吸着剤成分から別々に燃焼系中に付与する。該組成物が液体組成物である場合、該組成物を通常別々に付与する。

20

【0097】

種々の実施態様において、液体水銀吸着剤は、5～60重量%の臭素またはヨウ素含有可溶性塩を含む溶液を含んでなる。好ましい臭素およびヨウ素塩の限定されない例としては、臭化カルシウムおよびヨウ化カルシウムが挙げられる。種々の実施態様において、液体吸着剤は、5～60重量%の臭化カルシウムおよび/またはヨウ化カルシウムを含む。燃焼前の石炭の添加の効率性のため、種々の実施態様において、できるだけ高レベルの臭素またはヨウ素化合物を有する水銀吸着剤を添加することが好ましい。限定されない実施態様において、液体吸着剤は、50重量%以上のハロゲン化合物、例えば臭化カルシウムまたはヨウ化カルシウムを含む。

【0098】

種々の実施態様において、ハロゲンを含む吸着剤組成物は、硝酸塩化合物、亜硝酸塩化合物、または硝酸塩化合物と亜硝酸塩化合物との組合せをさらに含む。好ましい硝酸塩および亜硝酸塩化合物としては、マグネシウムおよびカルシウム、好ましくはカルシウムのものが挙げられる。

30

【0099】

さらなる例として、本発明の一実施態様は、液体水銀吸着剤を、燃焼前に生石炭または粉碎石炭に直接添加することを含む。例えば、水銀吸着剤を、石炭供給機中の石炭に添加する。液体水銀吸着剤の添加は、0.01～5%の範囲である。種々の実施態様において、処理は、5%未満、4%未満、3%未満、または2%未満であり、ここで全ての%は、処理される石炭の量または燃焼による石炭の消費率に基づく。より高い処理レベルが可能であるが、材料を浪費する傾向があり、さらなる利益は達成されない。好ましい処理レベルは、湿ベースで0.025～2.5重量%である。液体吸着剤によって添加する固体臭化物またはヨウ化物塩の量は、もちろん、吸着剤中のその重量分率によって低減される。典型的な実施態様において、臭化物またはヨウ化物化合物の添加は、低レベル、例えば固体に基づいて0.01重量%～1重量%である。したがって、50重量%の溶液を使用する場合、低レベルの添加を達成するために、吸着剤を0.02%～2%の比率で添加する。例えば、好ましい実施態様において、石炭を、臭化カルシウムが約50重量%の吸着剤と仮定して計算された0.02～1重量%、好ましくは0.02～0.5重量%の比率の液体吸着剤によって処理する。典型的な実施態様において、50%の臭化カルシウムを含む液体吸着剤を、約1%、0.5%、または0.25%（ここで%は石炭の重量に基

40

50

づく)で燃焼前に石炭上に添加する。好ましい実施態様において、初期処理を、低レベル(例えば0.01%~0.1%)にて開始し、および放出の監視に基づいて所望の(低)レベルの水銀放出が達成されるまで徐々に増大させる。ハロゲンを固体として、または他の成分(例えばカルシウム、シリカ、アルミナ、酸化鉄など)を有する多成分組成物で添加する場合、ハロゲンの類似処理レベルを使用する。

#### 【0100】

使用する場合、液体吸着剤を、石炭上にまたはそうでなければ石炭燃焼系中に、噴霧し、滴下し、またはそうでなければ供給する。種々の実施態様において、添加を、炉中への燃料/吸着剤組成物の投入前に、周囲条件にて石炭または他の燃料に対して行う。例えば、吸着剤を、炉中へのその注入前に、粉末状石炭上に添加する。あるいはまたは加えて、液体吸着剤を、燃焼の間に炉中におよび/または炉の下流の燃焼排ガス中に添加する。水銀吸着剤組成物を含有するハロゲンの添加は、しばしば1分間または数分間の燃焼排ガス中の測定される水銀レベルの低下を伴う。種々の実施態様において、水銀の低減が、カルシウム、シリカおよびアルミナに基づくアルカリ粉末吸着剤の使用により達成される低減に加えて起こる。

10

#### 【0101】

別の実施態様において、本発明は、燃焼の間に炉中にハロゲン成分(例えば臭化カルシウム溶液)を直接添加することを含む。別の実施態様において、本発明は、2700°F~1500°F、好ましくは2200°F~1500°Fの範囲の温度を特徴とするゾーン中の炉の下流のガス流中への、上記で議論した臭化カルシウム溶液の添加を提供する。種々の実施態様において、処理レベルの臭素化合物(例えば臭化カルシウム)を、共燃焼、燃焼前および燃焼後の間で、任意の割合の添加に分割する。

20

#### 【0102】

一実施態様において、種々の吸着剤成分を、その燃焼前に石炭上に添加する。石炭は好ましくは粒状石炭であり、および必要に応じて従来の手順にしたがって粉碎または粉末化される。限定されない例において、石炭を、75重量%の粒子が200メッシュスクリーン(200メッシュスクリーンは75μmの孔径を有する)を通過するように粉碎する。種々の実施態様において、吸着剤成分を、固体として、または液体および固体の組合せとして石炭上に添加する。通常、固体吸着剤組成物は、粉末の形態である。吸着剤を液体(例えば水中の一以上の臭素またはヨウ素塩の溶液)として添加する場合、一実施態様において、石炭は、パーナー中に供給されるときに湿ったままである。種々の実施態様において、吸着剤組成物を、石炭燃焼施設にて、コンベア、スクリュウ押し出し、または他の供給装置上にある石炭上に噴霧または混合することによって、石炭上に連続的に添加する。加えてまたはあるいは、吸着剤組成物を、石炭燃焼施設にてまたは石炭産地にて、石炭に別々に混合する。好ましい実施態様において、吸着剤組成物を、パーナー中に供給されるときに、液体または粉末として石炭に添加する。例えば、好ましい商業的実施態様において、吸着剤を、注入前に石炭を粉碎する粉碎器中に付与する。所望であれば、吸着剤組成物の添加率を、所望の水銀放出レベルを達成するために変化させる。一実施態様において、燃焼排ガス中の水銀レベルを、監視し、および所望の水銀レベルを維持するために必要とされるように、吸着剤添加レベルを上昇させるか、または低下させるように調整する。

30

40

#### 【0103】

種々の実施態様において、施設から放出される水銀および/または硫黄レベルを、工業的標準検出および決定方法を使用して、従来 of 分析機器を用いて監視する。一実施態様において、監視は、定期的に、手動または自動のいずれかで行う。限定されない例において、水銀放出を、政府規制の順守を確実にするために1時間ごとに監視する。例えば、オンタリオヒドロ(Ontario Hydro)方法を使用する。この既知の方法において、ガスを所定の時間(例えば1時間)収集する。水銀を収集したガスから析出させ、およびそのレベルを適当な方法(例えば原子吸光)を使用して定量する。また、監視は、技術的および商業的な実行可能性に応じて、1時間よりも多いまたは少ない頻度で行うことができる。市販の水銀連続監視装置を、水銀を適当な頻度(例えば3~7分ごとに一度)で

50

測定し、数値化するために設置することができる。種々の実施態様において、水銀監視装置の出力を使用して、水銀吸着剤の添加率を制御する。監視結果に応じて、水銀吸着剤の添加率を、添加レベルを低減させ、増大させ、または不変のままにすることによって、調整する。例えば、監視が、水銀レベルが所望よりも高いことを示す場合、吸着剤添加率を水銀レベルが所望のレベルに戻るまで増大させる。水銀レベルが所望のレベルである場合、吸着剤添加率を不変のままにすることができる。あるいは、吸着剤添加率を、監視が高水銀レベルを回避するためにそれを増大すべきであることを示すまで、低下させることができる。このように、水銀放出の低減が達成され、および吸着剤の過剰使用（灰の増大を伴う）が回避される。

#### 【0104】

水銀を、対流経路中、適当な場所にて監視する。種々の実施態様において、雰囲気中に放出される水銀を、粒子制御系のきれいな側で監視および測定する。また、水銀を、粒子制御系の上流の対流経路中の地点にて監視することができる。実験は、水銀吸着剤を添加しない場合、石炭中の20～30%程度の水銀が灰中に捕捉され、雰囲気中に放出されないことを示す。好ましい実施態様において、本明細書に記載の水銀吸着剤の添加は、水銀捕捉量を90%まで、またはそれより多く上昇させる。したがって、雰囲気中への水銀放出は大幅に低減する。

#### 【0105】

種々の実施態様において、吸着剤成分または吸着剤組成物を、上記のように、燃焼前に石炭に、および/または1500°F～2700°Fゾーンにおける対流経路に、多かれ少なかれ連続的に添加する。種々の実施態様において、自動フィードバック・ループは、水銀監視装置と吸着剤供給装置との間に与えられる。これは、方法を制御するための、放出された水銀の常時監視および吸着剤添加率の調整を可能にする。

#### 【0106】

好ましい実施態様において、水銀および硫黄を、工業的標準方法、例えば米国材料試験協会(ASTM)により公表されるもの、または国際標準化機構(ISO)により公表される国際規格を使用して監視する。分析機器を含む装置は、好ましくは水銀および硫黄吸着剤の添加地点の下流の対流経路に配置される。好ましい実施態様において、水銀監視装置を、粒子制御系のきれいな側上に配置する。種々の実施態様において、測定される水銀または硫黄のレベルを使用して、石炭燃焼系中への吸着剤組成物の添加率を調整するために作動または制御されるポンプ、ソレノイド、噴霧器、および他のデバイスにフィードバック信号を与える。あるいはまたは加えて、吸着剤添加率を、観察された水銀および/または硫黄のレベルに基づいて、人間オペレータによって調整することができる。

#### 【0107】

種々の実施態様において、本明細書に記載の吸着剤の存在下、石炭を燃焼させることにより生成される灰は、水と組み合わせた場合、硬化し、および強度を発揮するセメント質である。灰は、その比較的高カルシウムレベルのために自己硬化する傾向がある。灰は、単独またはポルトランドセメントとの組合せで、種々のセメント質混合物（例えばモルタル、コンクリート、およびグラウト）中への処方に適当な水硬性セメントとして役立つ。

#### 【0108】

本明細書に記載の生成される灰のセメント質特性は、例えば灰またはより正確には、灰を含有するセメント質混合物の強度活動指数を考慮して示される。ASTM C311-05に記載されているように、強度活動指数の測定は、100%のポルトランドセメントコンクリートと、20%のポルトランドセメントを当量の試験セメントで置換した試験コンクリートとの硬化挙動および特性発現を比較することによりなされる。標準試験において、強度を7日および28日にて比較する。試験コンクリートの強度がポルトランドセメントコンクリートの強度の75%以上である場合、「合格」と考えられる。種々の実施態様において、本発明の灰は、ASTM試験における100%～150%の強度活動を示し、これは強く「合格」を示す。類似した高い値は、試験を、ポルトランドセメントと灰との80:20のブレンド以外を有する試験混合物を行う場合に観察される。種々の実施態

10

20

30

40

50

様において、100%～150%の強度活動指数は、85：15～50：50のブレンドで達成され、ここで比率の第一の数値は、ポルトランドセメントであり、および比率の第二の数値は本発明にしたがって製造される灰である。特定の実施態様において、全て灰の試験セメント質混合物（すなわち、灰が試験混合物中のセメントの100%を示すもの）の強度発現は、全てポルトランドセメントのコントロールの強度の50%を超え、および好ましくは75%を超え、およびより好ましくは100%以上、例えば100～150%である。このような結果は、本明細書に記載の吸着剤成分の存在下、石炭または他の燃料を燃焼させることにより生成される灰の高度のセメント質特性を示す。

#### 【0109】

本発明による石炭の燃焼から得られる灰は、非浸出形態の水銀を含有するため、上市することができる。使用済みまたは廃棄物飛灰または底部灰の限定されない使用としては、セメント生成物（例えばポルトランドセメント）における成分としての使用が挙げられる。種々の実施態様において、セメント生成物は、約0.1%から約99重量%までの本発明の組成物を燃焼させることにより生成される石炭灰を含有する。一局面において、石炭灰中の水銀および他の重金属の非浸出特性は、石炭灰を全ての既知の石炭灰の工業用途に適当なものにする。

10

#### 【0110】

本発明による石炭灰、特に粒子制御系（バグハウス、電気集塵装置など）により収集される飛灰は、ポルトランドセメントコンクリート（PCC）において、ポルトランドセメントの部分または完全な置換物として使用される。種々の実施態様において、灰は、鉱物混合剤として、または混合セメントの成分として使用される。混合剤として、灰は、ポルトランドセメントの全置換物または部分置換物であり得、およびバッチ工場にてレディミックスコンクリート中に直接添加することができる。あるいは、または加えて、灰を、セメントクリンカーに埋設して、またはポルトランドセメントとブレンドして混合セメントを製造する。

20

#### 【0111】

クラスFおよびクラスC飛灰は、例えば、米国標準ASTM C 618中に定義されている。ASTM標準は、飛灰をポルトランドセメントの部分置換物として使用する場合、飛灰の仕様書として役立つ。本明細書に記載の方法により生成される石炭灰は、ASTM C 618におけるクラスFおよびクラスC飛灰の仕様書に記載されているものよりも高いカルシウム含量および低いシリカおよびアルミナ含量である傾向があることに留意すべきである。本発明の飛灰について典型的な値は、>50重量%のCaO、および<25重量%のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。種々の実施態様において、灰は、51～80重量%のCaOおよび約2～約25重量%のシリカ、アルミナおよび酸化鉄の合計である。本発明による飛灰は、高度にセメント質であり、このようなセメント質材料およびセメント質材料において使用されるポルトランドセメントを50%以上置換し、または削減することを可能にすることが観察されている。種々の用途において、本明細書に記載の吸着剤と共に石炭を燃焼させることから得られる石炭灰は、このような組成物において、ポルトランドセメントの完全な（100%）置換物であるのに十分にセメント質である。

30

40

#### 【0112】

さらなる例として、米国コンクリート学会（ACI）は、クラスF飛灰は15～25%のポルトランドセメントを置換すること、およびクラスC飛灰は20～35%のポルトランドセメントを置換することが推奨している。本明細書に記載の方法にしたがって生成される石炭灰は、100%のポルトランドセメントを使用する生成物において発現したものと等しい28日強度発現を維持しながら、50%までのポルトランドセメントを置換するのに十分にセメント質であることが判明した。すなわち、種々の実施態様において、該灰はASTM C 618によるクラスCまたはクラスF灰としての化学組成による適格ではないが、それにも関わらず、それは、高強度コンクリート生成物に処方するのに有用である。

50

## 【0113】

また、本発明にしたがって製造される石炭灰は、流動性フィル（これは制御された低強度材料またはCLSMとも呼ばれる）の製造における成分として使用することができる。CLSMは、圧縮盛土または他のフィルの代わりに、自己平滑化自己圧縮バックフィル材料として使用される。本明細書に記載の灰は、種々の実施態様において、このようなCLSM材料におけるポルトランドセメントの100%の置換物として使用される。このような組成物は、水、セメント、および凝集体と共に処方され、所望の流動性および終局強度の発現を与える。例えば、流動性フィルの終局強度は、硬化材料の除去性が必要とされる場合、1035kPa（150ポンド/平方インチ）を超えるべきではない。より高い終局強度を達成するために処方する場合、ジャックハンマーが除去に必要とされ得る。しかしながら、より高い耐荷重性の用途において使用される流動性フィル混合物を処方することが望ましい場合、硬化に際してより高い範囲の圧縮強度を含有する混合物を設計することができる。

10

## 【0114】

また、本明細書に記載の方法にしたがって生成される石炭灰は、安定化ベースおよびサブベース混合物の成分として有用である。1950年代以来、塩基性石灰/飛灰/凝集体処方物の多数の変形が、安定化ベース混合物として使用されてきている。安定化ベースの使用例は、安定化道路基盤として使用されるものである。例えば、砂利道は、該組成物による灰を使用して、その代わりに再使用することができる。既存の道路表面を、粉碎し、およびその元の位置に配置する。例えば本明細書に記載の方法により生成される灰を、粉碎された道路材料中に広げ、および混合する。圧縮後、シールコート表面を道路上に配置する。本発明による灰は、このような用途に有用である。なぜなら、灰は規制要件を超えて浸出する重金属を含有しないからである。むしろ、本発明の方法により生成される灰は、本明細書に記載の吸着剤を用いずに石炭を燃焼させることにより生成される石炭灰よりも少ない浸出性水銀および少ない浸出性の他の重金属（例えば砒素および鉛）を含有する。

20

## 【0115】

したがって、本発明は、高レベルの水銀を含有する石炭の燃焼から得られる石炭灰または飛灰を埋め立てする必要性を排除する種々の方法を提供する。費用がかかる廃棄の代わりに、材料を販売でき、またはそうでなければ原料として使用することができる。

30

## 【0116】

好ましい実施態様において、吸着剤の使用は、種々の用途において、ポルトランドセメントを全体的または部分的に置換することができるセメント質灰をもたらす。セメント質生成物の再使用のため、少なくとも幾らかのポルトランドセメントの製造が避けられ、セメントを製造するのに必要とされるエネルギーが節約され、およびセメント製造から生じる相当量の二酸化炭素の放出が避けられる。二酸化炭素放出における他の節約は、脱硫スクラバーにおける石灰または炭酸カルシウムの必要性が低減されることからもたらされる。したがって、本発明は、種々の実施態様において、エネルギーを節約し、および温室効果ガス（例えば二酸化炭素）の放出を低減する方法を提供する。本発明のこの局面の種々の実施態様のさらなる詳細を以下に記載する。

40

## 【0117】

ポルトランドセメントは、湿または乾燥方法キルン中で製造される。湿または乾燥方法は異なるけれども、両方法は段階的に原料を加熱する。セメント製造原料は、カルシウム源、シリカ、鉄、およびアルミナを含んでなり、および通常、石灰石、ならびに種々の他の材料、例えば粘土、砂、および/または頁岩などを含む。第一段階は、原料から任意の水分の除去し、水和水を除去し、および材料温度を約1500°Fまで上昇させる予熱段階である。第二段階は、通常、約1500°Fと2000°Fとの間に起こり、焼成反応において二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を除去することによって石灰石(CaCO<sub>3</sub>)が石灰(CaO)に変換される焼成段階である。次いで、原料を、燃焼ゾーンにおいて約2500°Fと3000°Fとの間の最大温度に加熱する。ここで原料は、実質的に溶解および融解

50

して、無機化合物、例えばケイ酸三カルシウム、ケイ酸二カルシウム、アルミン酸三カルシウム、およびテトラカルシウムアルミノフェライトを形成する。典型的なポルトランドセメント生成物の分析は、それらが約65~70%のCaO、20%のSiO<sub>2</sub>、5%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、より少量の他の化合物(例えばマグネシウム、硫黄、カリウム、ナトリウムなどの酸化物)と共に含有することを示す。溶融原料を冷却して、キルンから実質的に除去される「クリンカー」として既知の小塊の形態の中間生成物に固化する。次いで、クリンカーを微粉碎し、および他の添加剤(例えば硬化遅延剤、ジブサム)と混合してポルトランドセメントを形成する。次いで、ポルトランドセメントを、凝集体および水と混合してコンクリートを形成する。

【0118】

セメント製造はエネルギー感受性の方法であり、ここで原料の組合せは、高熱を通じて化学的に変化して結合性化合物を形成する。セメント製造は、二酸化炭素放出の巨大な非エネルギー工業源である。放出は、石灰石を加熱することによりもたらされ、これは、セメントキルンへの供給物の約80%を構成する。セメント製造の間、高温を使用して石灰石を石灰に変換し、二酸化炭素を雰囲気中に放出する。この方法において、一分子の炭酸カルシウムが一分子の二酸化炭素ガスおよび一分子の酸化カルシウムに分解される。

【0119】

セメント製造業者は、焼成炭酸カルシウムから得られる酸化カルシウムのほぼ100%を利用する。したがって、セメントクリンカー中の酸化カルシウムの量は、製造の間に生成される二酸化炭素の良い尺度である。実施例において、セメント製造からの二酸化炭素放出を見積もるために、放出因子は、セメントクリンカー中の石灰画分に、石灰単位当たり放出される炭素の量を反映する定数を掛けることによって誘導される。一実施例において、International Panel for Climate Controlの勧告に基づいて64.6%の平均石灰含量と仮定すると、生成されるクリンカー1トン当たり0.138トンの炭素の放出係数が得られる。メーソンリーセメント、モルタルに典型的に使用されるより可塑性のセメントを製造するために余分の石灰を添加する結果として、さらなる二酸化炭素が放出され得る。

【0120】

セメント製造において、二酸化炭素放出は、エネルギー使用から、およびクリンカー製造の間の炭酸カルシウムの分解から生じる。エネルギーを与える燃料源に応じて、二酸化炭素放出は、変化し得る。例えば、よりきれいな燃焼燃料(例えば天然ガス)の使用は、燃料(例えば石炭)を使用する場合よりも低い二酸化炭素放出が生じる。種々の実施態様において、上記本発明は、セメントの製造において使用することができる。このような実施態様において、セメントの製造における本発明の使用は、二酸化炭素放出を低減する。

【0121】

種々の実施態様において、本発明は、セメントの製造に使用してセメントの製造において二酸化炭素放出を低下させることにより二酸化炭素放出クレジットを生じさせることができる。好ましい実施態様において、空気放出の点源、例えばセメント工場または石炭火力発電所に、京都議定書の順守をもたらす。

【0122】

本発明は、理論により限定されないが、上記吸着剤組成物は、付加的なまたは補足のシリカおよびアルミナ源を石炭燃焼工程に与えると考えられている。添加したシリカおよびアルミナを用いる石炭の燃焼は、例えばコールドセラミックにおいて既知であるジオポリマーマトリックスを形成する。石炭は、天然に少量のシリカおよび/またはアルミナを含有するけれども、石炭中に天然に生じる該材料の量は、通常、燃焼に際してジオポリマーマトリックスを与えるのに十分ではないと考えられている。さらに、石炭中に天然に生じるシリカおよびアルミナは、燃焼に際して最適な硫黄および/または水銀捕捉および/またはセメント質灰生成物を与えるために、天然に生じるカルシウムと必ずしも釣り合わない。

【0123】

種々の実施態様において、本発明は、石炭からの重金属（例えば水銀）の浸出特質を改善する方法を提供する。該方法は、十分なシリカおよび/またはアルミナを石炭に添加し、燃焼に際してゲオポリマーの形成をもたらすことを含む。好ましくは、シリカおよびアルミナを、十分なアルカリ粉末と共に添加して硫黄ピッチングを低減する。アルカリ粉末は、シリカおよび/またはアルミナを結合させて安定化灰として報告されるセラミック様マトリックスを形成すると共にジオポリマー灰を形成しながら、シリカおよびアルミナを中和する傾向がある。また、石炭と共に燃焼するアルミナおよびシリカは、水銀、鉛、砒素、カドミウム、アンチモン、コバルト、銅、マンガン、亜鉛および/または他の重金属を有する耐火物様混合化合物を形成し得る。結果として、得られる重金属を含有する石炭灰または飛灰は、標準条件下、耐浸出性である。上記したように、石炭灰の非浸出特質は、商業的利点を導く。なぜなら、生成物は、もはや有害な材料として考えられないからである。

10

**【実施例】****【0124】**

実施例1～6において、種々のBTU値、硫黄、および水銀含量の石炭を、ノースダコタ大学のエネルギー環境研究センター（EERC）にてCTF炉中で燃焼させる。水銀%を、燃焼前の石炭中の元素の総量に基づいて報告する。硫黄除去%は、ベースラインより上の低減%である。ベースラインは、吸着剤を用いない燃焼からの硫黄放出を測定することにより決定される。

**【0125】**

20

**〔実施例1〕**

本実施例は、パウダーリバーベイスン亜瀝青炭に付与する場合の臭化カルシウム/水溶液の水銀吸着能を示す。燃焼される石炭は、含水量2.408%、灰含量4.83%、硫黄含量0.29%、発熱量8,999BTUおよび水銀含量0.122μg/gを有する。吸着剤を含まない燃焼は、排気ガス中13.9μg/m<sup>3</sup>の水銀レベルの結果になる。燃料を、その70%が200メッシュを通過するまで粉碎し、および石炭の重量に基づいて、6%の吸着剤粉末および0.5%の吸着剤液体と混合する。該粉末は、40～45重量%のポルトランドセメント、40～45重量%の酸化カルシウム、および残りのカルシウムまたはナトリウムモンモリロナイトを含有する。該液体は、水中の臭化カルシウムの50重量%溶液である。

30

**【0126】**

吸着剤を、燃料と3分間直接混合し、次いで、燃焼のために保存する。処理した石炭を炉に供給する。燃焼は、バグハウス出口にて90%の水銀（総量）の除去およびバグハウス出口で測定される80%の硫黄除去の結果になる。

**【0127】****〔実施例2〕**

本実施例は、種々の水銀含量の3つの瀝青炭へ付与した粉末および液体吸着剤の使用を示す。全ての石炭を、実施例#1のように、吸着剤を同じ添加レベルで用いて調製する。

**【0128】**

【表 1】

パラメーター		石炭	水銀除去率 (%)	硫黄除去率 (%)
%水分	8.48	ピッツバーグシーム - ベイリー石炭	97.97	40.0
%硫黄	2.28			
水銀	16.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
B T U 値	13,324			
%水分	10.46	フリーマンクラウンIII	97.9	36.0
%硫黄	4.24			
水銀	8.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
B T U 値	11,824			
%水分	1.0	ケンタッキーブレンド	90.1	52.0
%硫黄	1.25			
水銀	5.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
B T U 値	12,937			

10

20

## 【 0 1 2 9 】

## 〔実施例 3〕

本実施例は、燃焼後の水銀吸着剤の添加を示す。ピッツバーグシーム - ベイリー石炭を、その 70% が 200 メッシュを通過するまで粉碎する。吸着剤を、燃焼前の燃料に添加しない。水中 50% の臭化カルシウムを含有する液体吸着剤を、2200 °F ~ 1500 °F のゾーン中の炉のガス流中にダクト注入する。液体吸着剤を、石炭の約 1.5 重量% の比率で注入する。

## 【 0 1 3 0 】

【表 2】

石炭タイプ	吸着剤組成	%S減少	#Hg減少
ピッツバーグシーム - ベイリー石炭	50%CaBr <sub>2</sub> 50%H <sub>2</sub> O	28.13	96.0

30

## 【 0 1 3 1 】

## 〔実施例 4〕

本実施例は、燃焼後の液体および粉末吸着剤の添加を示す。吸着剤を、燃焼前の燃料に直接添加しない。両燃料は瀝青質であり、およびフリーマンクラウンIIIおよびピッツバーグシーム - ベイリー石炭として知られている。両方の場合とも、石炭を、燃焼前にその 70% が 200 メッシュ以下になるまで粉碎した。粉末および液体吸着剤は、実施例 1 で使用したものである。液体および粉末の添加率（燃焼される石炭の重量に基づく百分率）、ならびに水銀および硫黄低減レベルを表に示す。

40

## 【 0 1 3 2 】



【表 3】

石炭タイプ	液体吸着剤 注入率	粉末吸着剤 注入率	%S減少	#Hg減少
フリーマンクラウンIII	1.0	4.0	36.27	97.89
ピッツバーグシームーベ イリー石炭	1.5	6.10	33.90	96.00

## 【0133】

## 〔実施例5〕

ピッツバーグシームーベイリー石炭を、実施例1のように調製する。実施例1の粉末吸着剤を、燃焼前の石炭に9.5重量%で添加する。実施例1の液体吸着剤（水中50%臭化カルシウム）を、燃焼後、1500°F～2200°Fゾーン中に、石炭の燃焼率に基づいて0.77%の比率で注入する。硫黄低減は56.89%であり、水銀低減は93.67%である。

## 【0134】

## 〔実施例6〕

ケンタッキーブレンド石炭を、実施例1のように調製する。実施例1の粉末吸着剤を、燃焼前に石炭に6重量%で添加する。実施例1の液体吸着剤（水中50%臭化カルシウム）を、燃焼後、1500°F～2200°Fゾーン中に、石炭の燃焼率に基づいて2.63%の比率で注入する。硫黄低減は54.91%であり、水銀低減は93.0%である。

## 【0135】

実施例7～10において、種々のBTU値、硫黄、および水銀含量の石炭を、発電施設の種々のボイラー中で燃焼する。水銀の低減%を、燃焼前の石炭中の元素の総量に基づいて報告する。硫黄除去%は、ベースラインより上の低減%であり、ベースラインは、吸着剤を用いない燃焼からの硫黄放出を測定することにより決定される。

## 【0136】

## 〔実施例7〕

瀝青および亜瀝青炭、ペットコーク、木材チップ、およびゴムタイヤスクラップを含有する燃料をストーカー炉中で燃焼させて60メガワットの電力を産出する。炉は、つりあい通風様式で操作する。吸着剤を添加しない燃料の燃焼からの水銀のベースライン放出は、水銀が大部分酸化形態であることを示す。ベースラインを確立した後、粉末吸着剤組成物を5.5～6重量%の処理比率で、火格子から約2フィート上方の炉の飛灰リサイクル/再注入管を通じて炉に添加する。定常状態に到達した後、水銀捕捉は96%である。粉末吸着剤組成物は、セメントキルダストと石灰キルダストとの50:50混合物93重量%、およびカルシウムモンモリロナイト7重量%である。粉末吸着剤組成物の添加を維持しながら、水中50重量%の臭化カルシウムを含有する液体吸着剤を、消費される燃料の重量に基づいて0.5%の比率で燃焼前に燃料上に添加する。液体吸着剤の添加に際して、水銀捕捉は99.5%まで増大する。

## 【0137】

## 〔実施例8〕

PRB石炭（75%が200メッシュを通過するまで粉碎）を、つりあい通風様式で操作する接線方向燃焼ボイラー中で燃焼させて160メガワットの電力を産出する。吸着剤を添加しない石炭の燃焼からベースラインSおよびHg放出を確立した後、実施例7における粉末吸着剤組成物を、5.5～6%の処理レベルで炉中に添加する。添加は、炉の内壁から4フィートおよび火球の20フィート上方に位置するランスを通じて行う。温度センサーにより測定される注入地点での燃焼排ガスの温度は、約2400°F～2600°Fである。硫黄捕捉は、ベースラインに対して65%増大する。水銀捕捉は、PRB石炭中の水銀の総量に基づいて3%である。次いで、粉末吸着剤の添加を続けながら、水中5

10

20

30

40

50

0%臭化カルシウム溶液を、石炭消費の比率に基づいて0.5%の処理比率で滴下供給することにより、石炭供給機中の粉碎された石炭に添加する。水銀捕捉は、90%まで増大する。

【0138】

〔実施例9〕

約200メッシュまで粉碎されたPRB石炭を、積極通風様式で操作する接線方向燃焼炉中で燃焼させて約164メガワットの電力を産出する。吸着剤を添加しない石炭の燃焼（水銀は、燃焼排ガス放出中、主に元素形態である）からベースライン硫黄および水銀放出を確立した後、実施例7における粉末吸着剤組成物を、5.5~6.0重量%の処理比率で、炉のネックの真下にて火球から約20フィート上方の炉中に添加する。注入地点の温度は、約3000°F~3300°Fである。添加は、一連の3つのランスを通じて炉の片側に沿って行う。各ランスは、ほぼ同量の粉末を運び、および内壁から約3フィート炉中に突き出る。硫黄捕捉は、ベースラインに対して50%増大する。水銀捕捉は、ベースラインに対して約1~3%である。炉中への粉末吸着剤組成物の添加を続けながら、水中の50重量%の臭化カルシウムの溶液を、燃焼により消費される石炭の重量に基づいて約0.2重量%の比率で燃料供給機中の燃料に直接添加する。水銀捕捉は、90%まで増大する。

10

【0139】

〔実施例10〕

また、実施例9と同じ方法を、粉末吸着剤を、炉中に直接添加せずに、石炭供給機（炉の上流）に直接添加することを除いて、繰り返す。実施例9と同じ硫黄および水銀低減が観察される。

20

【0140】

〔実施例11〕

PRB石炭を、積極通風接線方向燃焼ボイラー中で燃焼させて消費者の使用のために電気を産出する。粉末状石炭（75%が200メッシュを通過）をボイラーに供給する。粉末状石炭のボイラー中への導入前、粉末吸着剤を、燃焼により消費される石炭の比率に基づいて6重量%の比率で石炭に添加する。粉末吸着剤は、セメントキルンダストと石灰キルンダストとの50/50混合物93重量%、およびカルシウムモンモリロナイト7重量%を含有する。同時に、水中の50重量%の臭化カルシウムの溶液を、燃焼による石炭の消費比率に基づいて0.1~2重量%の比率で石炭上に滴下する。飛灰試料を吸着剤の添加前（ベースライン）、および粉末および液体吸着剤の添加後に収集する。塩素および重金属のレベルを標準方法にしたがって決定する。結果を表（表1）中に示す。

30

【0141】

## 【表4】

表1 吸着剤含有および非含有飛灰組成物

元素	試験ー吸着剤添加後 (塩素以外ppm)	ベースラインー吸着剤添加前 (塩素以外ppm)
As	59.3	26.5
Ba	1.3	1.4
Cd	2.3	1.1
Co	44.8	38.5
Cr	52.0	34.3
Cu	61.0	48.8
Mn	455.7	395.5
Mo	26.0	31.5
Ni	208.5	325.5
Pb	45.8	31.3
Sb	23.0	7.3
V	473.0	874.5
Zn	3954.0	974.7
水銀	0.246	0.128
塩素	0.940%	0.56%

10

20

## 【0142】

吸着剤の使用は、飛灰中に見出される幾つかの重金属のレベルを増大させることが分かる。例えば、砒素、カドミウム、クロム、鉛、水銀、および塩素は、ベースラインのものよりも高いレベルで試験灰中に存在する。これは、灰中への元素の補足が増大したことを示すと考えられる。試験灰中の増大したレベルの亜鉛は、説明できない。しかしながら、本発明の吸着剤の使用に際して、多量の脱スラッシングがボイラー管から観察されるという事実に起因し得る。増大したレベルの亜鉛は、吸着剤を用いる燃焼の間のボイラー管から除去される材料に起因し得る。

30

## 【0143】

〔実施例12〕

次いで、灰試料を米国環境保護庁(EPA)のTCLP手順にしたがって試験して、重要な元素の酸浸出閾値を決定する。結果を表2中に示す。

## 【0144】

## 【表 5】

表 2 飛灰 T C L P 試験結果

元素	E P A 限界値 (ppm)	ベースラインー吸着剤添加前 (ppm)	試験ー吸着剤添加 (ppm)
砒素	5.0	<0.04	<0.04
バリウム	100.0	0.814	0.313
カドミウム	1.0	<0.04	<0.04
クロム	5.0	0.030	<0.007
鉛	5.0	0.513	0.096
水銀	0.20	0.095	0.078
セレン	1.0	<0.07	<0.07
銀	5.0	3.835	3.291

10

## 【 0 1 4 5 】

表 2 は、試験灰は元素（例えば砒素、鉛、および水銀）の絶対レベルが高いけれども、それにも関わらず、試験灰中の浸出性の砒素、鉛、および水銀の量は、ベースラインのものよりも実際に低いことを示す。

## 【 0 1 4 6 】



20

## 〔実施例 1 3〕

P R B 石炭（75%が200メッシュを通過）を、つりあい通風接線方向燃焼炉中で燃焼させて160メガワットの電力を産出する。8台のボックスカーの飛灰が生成されるまでの期間、石炭を燃焼する。粉末吸着剤を、該期間の間、4～6重量%の比率で該系に添加する。初めの三分の一の期間、吸着剤の添加を、炉のノーズの真下にて、炉壁を通して挿入されたランスを通じて、単に炉中に行い、次の三分の一の期間、吸着剤の添加を、半分は炉中に、およびもう半分は燃焼前に粉末状石炭上に行い、最後の三分の一の期間、粉末吸着剤の添加を、100%燃焼前に石炭上に行う。期間の間中、液体吸着剤（水中50重量%の臭化カルシウム）を、石炭消費の比率に基づいて0.15重量%の比率で燃焼前に粉末状石炭上に添加する。8台のボックスカーの灰を代表する固化試料を収集し、および米国EPAのTCLP手順を使用して浸出について測定する。バリウムについての浸出結果は、26ppmであり、100ppmの規制レベルをはるかに下回る。As、Cd、Cr、Pb、Hg、Se、およびAgについてのTCLP値は、試験の検出限界未満である。特に、水銀浸出は、<0.0020ppmであり、これは2ppb未満である。

30

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT WO 2006/099611		International application No. PCT/US2006/010000
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B01D 53/26(2006.01)i, B01D 53/64(2006.01)i</i>		
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) IPC8 B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean patents and applications for inventions since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Delphion and keywords: mercury, coal, halogan, emission, aluminosilicate, calcium, and similar terms		
<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 2004/0086439 A1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) May 6, 2004 abstract, section 7, 9, 10, 15, 17, 23	1-16, 40-77
X	US 6808692 B2 (KLAUS H. OEHR) October 26, 2004 abstract, column 3 line 66-column 4 line 54	1-16, 40-77
X	US 6258334 B1 (CORNING INCORPORATED) July 10, 2001 abstract, column 2 line 7-17, column 2 line 51-63, column 5 line 11-25, column 7 line 1-16	11, 13-37, 40-81
X	US 2003/0103882 A1 (JOSEPH JAN BIERMANN) June 5, 2003 abstract, section 7-10, 15	17-34, 40-71, 78-81
X	US 6528030 B2 (McDERMOTT TECHNOLOGY, INC) March 4, 2003 abstract, column 2 line 25-50, column 3 line 44-57, claim 10, 11	17-37, 40-81
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "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 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 27 JULY 2006 (27.07.2006)		Date of mailing of the international search report <b>31 JULY 2006 (31.07.2006)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, HYUN SONG Telephone No. 82-42-481-8296 

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2006/010000
--

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 38, 39  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
Claims 38, 39 direct to a method according to claim 35 which discloses a sorbent composition. A method claimed by 38, 39 are not clear whether they are directed to manufacturing method for the sorbent or method of combustion using the sorbent.
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See separate sheets

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/US2006/010000

Box No. III

## Unity of Invention

The International Searching Authority considers that there are 10 inventions covered by the claims indicated as follows:

I: Claims 1–10, 12 directed to a process for burning coal in a coal burning system to reduce the amount of mercury released into the atmosphere comprising applying a sorbent composition comprising a halogen into the coal burning system, wherein the sorbent composition is free of alkali metal compounds

II: Claims 11, 13–16 directed to a method for reducing mercury in the flue gases resulting from combustion of coal in a coal burning system, comprising applying sorbent components into the coal burning system, wherein the components comprise a halogen compound and at least one aluminosilicate mineral.

III: Claims 17–24 directed to a method for reducing the amount of oxidized mercury in flue gases generated by combustion of mercury-containing carbonaceous fuels, the method comprising burning the fuel in the presence of an alkaline powder sorbent, wherein the powder sorbent comprises calcium, silica, and alumina.

IV: Claims 25–34 directed to a method for reducing sulphur and/or mercury in flue gases produced by combustion of coal in the furnace of a coal burning facility, comprising applying a powder composition onto the coal before combustion and/or into the furnace during combustion, wherein the powder composition comprises 50 to 98% by weight of an alkaline powder comprising calcium, and 2 to 50% by weight of an aluminosilicate material.

V: Claims 35–37 directed to a sorbent composition comprising 50 to 98% by weight of an alkaline powder and 2 to 50% of an aluminosilicate, wherein the alkaline powder comprises one or more of Portland cement, cement kiln dust, lime kiln dust, and sugar beet lime.

VI: Claims 40–56 directed to a process for burning coal to reduce the amount of mercury released into the atmosphere comprising applying a liquid sorbent composition comprising a bromine compound onto the coal; delivering the coal containing the sorbent into a coal burning furnace; injecting a powder composition into the furnace during combustion, the powder composition comprising sources of calcium, silica, and alumina; combusting the coal together with the liquid and powder composition in the coal burning furnace to produce ash and combustion gases.

VII: Claims 57–62 directed to a method for burning coal with reduced levels of undesirable elements escaping into the environment comprising adding a sorbent composition comprising calcium, silica, alumina, and a halogen selected from the group consisting of bromine and iodine onto the coal.

VIII: Claims 63–71 directed to a method for reducing mercury in the flue gases resulting from combustion of coal in the furnace of a coal burning system, comprising applying sorbent components comprising a halogen, calcium, silica, and alumina into the coal burning system.

IX: Claims 72–77 directed to a coal ash, a cement, a pozzolanic product, a concrete ready mix product, a composition, a set concrete construction.

X: Claims 78–81 directed to a process for formulating a cementitious mixture.

(Continued)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/US2006/010000

Continuation of Box No. III

The reasons for which the present application has been deemed to contain 10 inventions which are not linked such that they form a single general inventive concept, as required by Rules 13.1, 13.2 and 13.3, PCT are as follows:

The prior art has been identified as: D1(US2004/0086439A1) and D3(US6258334B1)

**Invention I:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D1 and the technical features of claims 1-10, 12, the features which are known from D1 (abstract, section 7-10) are the following: Removing mercury from the flue gases generated by combustion of coal by various bromine compound. The following technical features of claim(s) 1-10, 12 can be seen to make a contribution over this prior art (Rule 13.2 PCT): Using halogens compound, which is free of alkali metal compounds.

**Invention II:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D1 and the technical features of claims 11, 13-16 the following features can be seen to make a contribution over this prior art (Rule 13.2 PCT): Using additional aluminosilicate mineral.

**Invention III:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D3 and the technical features of claims 17-24, the features which are known from D3 (abstract, column 5) are the following: Removing mercury from the flue gases generated by combustion of coal by alumina, silica, aluminosilicate having porosity. The disclosure of this prior art D2 and the technical features of claims 17-24 are overlapped (Rule 13.2 PCT).

**Invention IV:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D3 and the technical features of claims 25-34 the following features can be seen to make a contribution over this prior art (Rule 13.2 PCT): Reducing sulphur and/or mercury in the flue gases with additional alkaline powder.

**Invention V:**

Claims 35-37 does not linked to other claims because in claims a sorbent composition only (Rule 13.1 PCT).

**Invention VI:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D3 and the technical features of claims 40-56 the following features can be seen to make a contribution over this prior art (Rule 13.2 PCT): Reducing mercury in the flue gases with additional liquid bromine sorbent.

**Invention VII:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D3 and the technical features of claims 57-62 the following features can be seen to make a contribution over this prior art (Rule 13.2 PCT): Reducing undesirable elements with additional bromine.

**Invention VIII:**

From a comparison of the disclosure of this prior art D3 and the technical features of claims 63-71 the following features can be seen to make a contribution over this prior art (Rule 13.2 PCT): Reducing mercury in the flue gases with additional bromine.

(Continued)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/US2006/010000

Continuation of Box No. III

Invention IX:

Claims 72-77 does not linked to other claims because in claims a coal ash (Rule 13.1 PCT).

Invention X:

Claims 78-81 does not linked to other claims because in claims a process formulating a cementitious mixture (Rule 13.1 PCT).

The above analysis shows that the special technical features of invention I to invention X does not share any technical relationship among those inventions. Therefore, the groups of claims are not linked by common or corresponding special technical features and define 10 different inventions not linked by a single general inventive concept.

The application, hence does not meet the requirements of Unity of Invention as defined in Rules 13.1 & 13.2 PCT.

The Applicant should be aware that for the above mentioned 10 inventions a full search has been carried out, without additional searching fee; this does not however imply that each of said I to X inventions, fulfil(s) the requirement of unity of invention stipulated in Rule 13.1 & 13.2 PCT.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2006/010000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US20040086439A1	2004-05-06	ZA0305568A	2004-07-19
		US20040013589A1	2004-01-22
		US6878358	2005-04-12
		JP2004066229A2	2004-03-04
		EP1386655A1	2004-02-04
		DE10233173B4	2006-03-23
		DE10233173A1	2004-02-12
		CA2435474AA	2004-01-22
		AU3220713AA	2004-02-05
US6808692B2	2004-10-26	US20030161771A1	2003-08-28
		CA2418578AA	2003-08-14
US6258334B1	2001-07-10	US6136749	2000-10-24
		JP11090230A2	1999-04-06
		EP0894530B1	2003-09-10
		EP0894530A1	1999-02-03
		DE69817942T2	2004-07-29
		DE69817942C0	2003-10-16
		CN1212903A	1999-04-07
		CN1200769C	2005-05-11
		AU7841798A1	1999-02-04
		W002058823A1	2002-08-01
		US20030103882A1	2003-06-05
NZ0527151A	2006-06-30		
NL1017206C2	2002-07-29		
JP2004524955T2	2004-08-19		
EP1357999A1	2003-11-05		
CA2438867AA	2002-08-01		
US20020102189A1	2002-08-01		
US6528030B2	2003-03-04	US6372187B1	2002-04-16
		TW0403823B	2000-09-01
		KR0052430A	2000-08-25
		JP2000167350A2	2000-06-20
		JP03616293B2	2005-02-02
		EP1008377A1	2000-06-14
		CA2291304C	2003-01-07
		CA2291304AA	2000-06-07

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/765,944

(32)優先日 平成18年2月7日(2006.2.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(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, LV, 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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、メドーラーク・トレイル 4 2 8 1 番

(72)発明者 ビンセント・ベレラ

アメリカ合衆国 1 5 1 0 8 ペンシルベニア州コロオポリス、エセックス・ノール・ドライブ 2 0 7 番

Fターム(参考) 3K065 TA06 TB12 TD06 TD07 TD10 TF08 TN04 TN09 TN16 TN17