

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/153046 A1

- (51) 国際特許分類:
B03C 3/013 (2006.01) *B01D 53/79* (2006.01)
B01D 53/64 (2006.01) *B03C 3/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059667
- (22) 国際出願日: 2016年3月25日(25.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-063819 2015年3月26日(26.03.2015) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山エンジニアリング株式会社 (SUMITOMO METAL MINING ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7920011 愛媛県新居浜市西原町3丁目5番3号 Ehime (JP).
- (72) 発明者: 関川 努 (SEKIKAWA, Tsutomu); 〒1050004 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 丈晴 (ABE, Takeharu); 〒1050004 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 小笠原 正裕 (OGASAWARA, Masahiro); 〒1050004 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 柴山 治雄 (SHIBAYAMA, Haruo); 〒1050004 東京都港区新橋

5丁目11番3号 住友金属鉱山エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP).

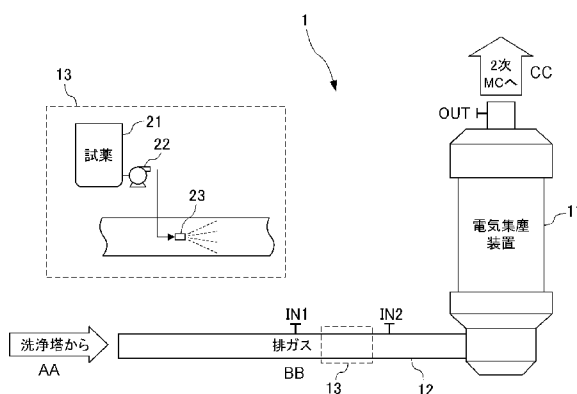
- (74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HEAVY METAL ELIMINATION ASSISTANCE DEVICE FOR ELECTROSTATIC PRECIPITATOR

(54) 発明の名称: 電気集塵装置用の重金属除去支援装置

[図1]



11 Electrostatic precipitator
21 Reagent
AA From washing tower
BB Exhaust gas
CC To secondary MC

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to achieve heavy metal elimination using a wet electrostatic precipitator. A wet electrostatic precipitator 14 is provided with discharge electrodes to which a high DC voltage is applied and a dust collection electrode for collecting dust of a heavy metal, which includes mercury and is included in exhaust gas emitted from an exhaust gas generating source, by negative corona discharge generated between discharge electrodes on the basis of the high DC voltage. A heavy metal elimination assistance device 13 is provided at a stage before the wet electrostatic precipitator 14, and is provided with a spray nozzle 23 as a spraying unit that sprays on the exhaust gas a reagent having properties that change heavy metals that include mercury to a form that increases the dust collection rate compared with that before spraying.

(57) 要約: 湿式電気集塵装置を利用した重金属除去を実現すること。湿式電気集塵装置14は、直流高電圧が印加される放電極と、直流高電圧に基づいて放電極との間に発生する負コロナ放電によって、排ガス発生源から排出される排ガスに含まれる、水銀を含む重金属を集塵する集塵極とを備える。重金属除去支援装置13は、湿式電気集塵装置14の前段に設けられ、水銀を含む重金属を、噴霧前と比較して集

塵率が高くなる形態に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧する噴霧部としてスプレーノズル23を備える。

WO 2016/153046 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電気集塵装置用の重金属除去支援装置

技術分野

[0001] 本発明は、電気集塵装置用の重金属除去支援装置に関する。

背景技術

[0002] 日本国において、2013年10月に水銀排出の規制を強化する「水俣条約」が採択された。これにより、各種分野においても、将来的に、BAT（利用可能な最良技術）による大気への水銀排出低減が課せられる可能性がある。

[0003] 例えば、非鉄製錬の分野において、水銀排出低減が課せられる可能性がある。

現状でも、硫酸製造ライン設備の前段に、水銀排出のための精製塔や吸着塔の設置例がある。しかしながら、精製塔や吸着塔の設置には、大規模な投資及び設置スペースが必要になる。

また例えば、非鉄製錬以外の分野、例えば、石炭火力、産業廃棄物焼却、製鉄関連施設等の分野でも、スタックでの水銀排出低減が課せられる可能性がある。

[0004] 従来から、このような水銀排出低減が課せられる可能性がある分野において、湿式電気集塵装置（例えば特許文献1乃至3参照）が設けられていることが多い。

湿式電気集塵装置は、例えば鋁工業における硫酸ミスト処理やアルミニウム精錬排ガス処理のみならず廃棄物焼却プロセス等において発生する廃ガスから、有害なダストやミストを捕集する目的で使用されている。このように、湿式電気集塵装置は、大気汚染防止や環境保全の観点から有用な装置として普及している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-196159号公報

特許文献2：特開2002-119889号公報

特許文献3：特公平6-91965号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このため、湿式電気集塵装置を利用した水銀除去の実現が可能になれば、水銀除去のためだけに大規模な投資及び設置スペースをすることが不要になる。

[0007] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、湿式電気集塵装置を利用した水銀除去の実現を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面の電気集塵装置用の重金属除去支援装置は、
直流高電圧が印加される放電極と、
前記直流高電圧に基づいて前記放電極との間に発生する負コロナ放電によって、排ガス発生源から排出される排ガスに含まれる、水銀を含む重金属を集塵する集塵極と、
を備える電気集塵装置用の重金属除去支援装置において、
前記電気集塵装置の前段に設けられ、
水銀を含む重金属を、噴霧前と比較して前記集塵極での集塵率が高くなる形態に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧する噴霧部を備える。

[0009] また、前記噴霧部は、
揮発性の有害塩化物、ガス状有害物質、並びに希少金属及び貴金属を、前記集塵極での集塵率が高くなる形態に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧することができる。

[0010] また、前記噴霧部は、
0価のガス状の水銀を2価の粒子状の水銀に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧することができる。

[0011] ここで、前記排ガスに SO_2 が含まれている場合には、前記試薬は、 Na_2S 、 NaClO 又は H_2O_2 であるようにすることができる。

[0012] また、前記試薬は、安定な錯体を形成する硫化物であるようにすることができる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、湿式電気集塵装置を利用した水銀除去の実現ができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態に係る集塵システムの構成例を示す図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る集塵システムにおける重金属除去支援装置のうち、4つのスプレーノズルが取り付けられた結合導管の外観の概略構成を示す斜視図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る集塵システムにおける湿式電気集塵装置の概略構成を示す断面図である。

[図4]図3の湿式電気集塵装置の筐体内部の概略構成を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

[0016] [集塵システムの構成]

図1は、本発明が適用される集塵システムの一実施形態の構成例を示す図である。

[0017] 図1に示す集塵システム1は、例えば非鉄製錬硫酸工場に設けられており、硫酸MCとしての湿式電気集塵装置11と、排ガス導入ダクト12と、重金属除去支援装置13と、を備えている。

[0018] 図1の例では、排ガスは、非鉄製錬により排出されて洗浄塔（図示せず）を経由してきた亜硫酸ガスを含む製錬排ガスである。

[0019] 排ガス導入ダクト12に導入された排ガスには、水銀（以下、「Hg」と記述する）が含まれている。より具体的には、排ガスに含まれるHgは、価数が0価のガス状Hg（以下、「Hg(0)」と記述する）と、価数が2価の粒子状Hg（以下、「Hg(2+)」と記述する）とに大別される。ここ

で、粒子状とは、固体状と液体状との両方を含む意である。

Hg (2+) は、後述する湿式電気集塵装置 11 において、約 98~99 %程度の効率で除去される。一方、Hg (0) は、後述する湿式電気集塵装置 11 でほとんど除去することができない。

そこで、本実施形態の集塵システム 1 においては、排ガスに含まれる Hg (0) を Hg (2+) に変化させるべく、重金属除去支援装置 13 が湿式電気集塵装置 11 の前段に設けられている。

[0020] 重金属除去支援装置 13 は、試薬貯蔵庫 21 と、ポンプ 22 と、スプレーノズル 23 と、を備えている。

[0021] 試薬貯蔵庫 21 は、排ガスに含まれる Hg (0) を Hg (2+) に変化させる性質を有する試薬を貯蔵する。

即ち、Hg (0) を Hg (2+) に変化させる手法としては、酸化剤を使用する第 1 手法と、一般的にいう還元剤を使用して Hg を固定化する第 2 手法が存在する。

第 1 手法が採用される場合には、酸化剤が試薬として採用される。この場合、本実施形態のように排ガスに SO₂ が含まれる場合、KMnO₄ 等の一般的な酸化剤は、SO₂ を酸化させるため試薬として不適である。即ち、本実施形態のように排ガスに SO₂ が含まれる場合、Hg を選択的に酸化させる酸化剤を試薬として採用すると好適である。

一方、第 2 手法が採用される場合には、還元剤が試薬として採用される。例えば、NaSH (水硫化ソーダ) を試薬として採用した場合には、Hg は硫化物として固定化されることによって、Hg (0) が Hg (2+) に変化する。

なお、試薬のさらなる詳細については、後述する。

[0022] 試薬貯蔵庫 21 に貯蔵された試薬は、ポンプ 22 を介してスプレーノズル 23 により、排ガス導入ダクト 12 の内部に噴射される。

図 2 は、4 つのスプレーノズル 23 が取り付けられた排ガス導入ダクト 12 の外観の概略構成を示す斜視図である。

本実施形態では、図2に示すように、4つのスプレーノズル23-1乃至23-4が、排ガス導入ダクト12の内周において等間隔で取り付けられている。これにより、排ガス導入ダクト12内を流通する排ガスに対して万遍なく、試薬が噴霧されるので、Hg(0)をHg(2+)に効率よく変化させることができる。

[0023] 図1に戻り、このようにして重金属除去支援装置13において排ガスに含まれるHg(0)がHg(2+)に変化されると、当該排ガスは、湿式電気集塵装置11に導入される。

即ち、湿式電気集塵装置11に導入される排ガスには、はほぼHg(2+)のみが含まれることになる。その結果、湿式電気集塵装置11は、排ガスからHgを効率よく除去することができる。

[0024] [湿式電気集塵装置の構成]

次に、図3を参照して、湿式電気集塵装置11の構成について説明する。

図3は、湿式電気集塵装置11の概略構成を示す断面図である。

具体的には、図3(A)及び図3(B)は、湿式電気集塵装置11の外観の概略構成を示す断面図であり、相互に略直角の別々の方向からみた断面図である。

[0025] 湿式電気集塵装置11には、上部ケーシング111と、側部ケーシングとしても機能する集塵極122と、下部ケーシング113と、架構114と、が設けられている。

[0026] 上部ケーシング111と、集塵極122と、下部ケーシング113とが上方からその順番で組み合わされることによって、湿式電気集塵装置11の筐体が構成される。湿式電気集塵装置11の筐体は、架構114により、地上から所定距離だけ上方に離間して固定されている。湿式電気集塵装置11の筐体の材質は、本実施形態では導電性のFRP(Fiber Reinforced Plastics)が採用されている。

[0027] 図4は、湿式電気集塵装置11の筐体内部の概略構成を示す斜視図である。

図４に示すように、湿式電気集塵装置１１の筐体内部には、上部グリッド１２１と、上述した集塵極１２２と、下部グリッド１２３と、電極ロッド１２４と、放電線１２５と、ウェイト１２６と、上向きスプレーノズル１２７と、洗浄用配管１２８とが設けられている。

[0028] 上部グリッド１２１と、集塵極１２２と、下部グリッド１２３とは、図４に示すように、上方からその順番で相互に所定距離だけ離間して、水平方向に相互に略平行となるように、配設されている。

[0029] 集塵極１２２は、図４に示すように、角筒を単位（以下、このような単位を「室」と呼ぶ）として、複数の「室」を繰り返し連続して配置することによって構成される。

具体的には、以下、略水平方向のうち、一方向を「縦方向」と呼び、縦方向に直角な方向を「横方向」と呼ぶ。この場合、縦方向に N 個の単位を繰り返し連続して配置させ、横方向に M 個の単位を繰り返し連続して配置させること（以下、「 $N \times M$ 」と表現する）によって、集塵極１２２が構成される。

ここで、 N と M とは独立した任意の整数値であり、本実施形態では、図４に示すように、集塵極１２の「室」の個数は $N \times M = 9 \times 9$ 個とされている。

また、本実施形態の室は、 $30 \sim 50 \text{ cm}$ の長さの辺からなる角筒である。

なお、集塵極１２２の材質は、本実施形態では、導電性のFRPが採用されている。

[0030] このような集塵極１２２に対する放電極は、本実施形態では、電極ロッド１２４及び放電線１２５により構成されている。

電極ロッド１２４は、図４に示すように、集塵極１２２の所定の「室」の中央内部を略垂直方向に貫通するように配設され、上端部が上部グリッド１２１に固定され、下端部が下部グリッド１２３に固定される。

放電線１２５は、図４に示すように、上部グリッド１２１から吊下げられ

、集塵極 1 2 2 の所定の「室」の中央内部を略垂直方向に貫通するように配設される。放電線 1 2 5 はまた、弛まないだけの張力を持たすように、下部グリッド 1 2 3 の上部に設けられたウェイト 1 2 6 に接続される。

[0031] 電極ロッド 1 2 4 には、図示せぬ電源装置から供給される負極の直流高電圧（荷電電圧）が直接印加される。一方、放電線 1 2 5 には、当該負極の直流高電圧が、上部グリッド 1 2 1 を介して印加される。

[0032] 上向きスプレーノズル 1 2 7 は、集塵極 1 2 2 の各「室」の四隅の上方に配設され、洗浄用配管 1 2 8 に流通している洗浄水を、略垂直上向き方向に微細の霧として噴出する。これにより、集塵極 1 2 2 に付着したミストやダスト等の微粒子を洗浄除去することが可能になる。

[0033] 本実施形態の湿式電気集塵装置 1 1 では、洗浄水は、上向きスプレーノズル 1 2 7 から微細の霧として略垂直上向き方向に噴出される。これにより、洗浄水の分散がよくなるため、使用される洗浄水の水量を従来使用される水量より減少させることができる。

上向きスプレーノズル 1 2 7 は、電極ロッド 1 2 4 及び放電線 1 2 5 に印加される負極の直流高電圧の上昇に寄与する構成要素である。

[0034] [湿式電気集塵装置の動作]

[0035] 上述したように、放電極（電極ロッド 1 2 4 及び放電線 1 2 5）と、接地した集塵極 1 2 2 との間に高電圧が荷電される。

これにより、放電極と集塵極 1 2 2 との間に強力な電流電界が形成され、電圧の上昇に伴って放電極から旺盛なコロナ放電が発生し、放電極と集塵極 1 2 との間の集塵空間が負イオンと電子とによって満たされる。

この集塵空間に排ガス（図 3 の例では排ガス G 1）が導入されると、排ガス中のダストやミストは負に帯電し、静電凝集作用を伴いながらクーロン力により集塵極に向かって移動し、集塵極 1 2 2 に付着する。付着したダストやミストは、集塵極 1 2 2 で負の電荷を失い、集塵極 1 2 2 に供給される洗浄水及び自重により集塵極 1 2 2 から剥離して落下し、湿式電気集塵装置 1 1 の外部へ排出される。

ここで、Hg(2+)は、2価の水銀を含む化合物であり、固体状のダストまたは水溶液ミストの形態となっているため、上述した水銀以外のダストやミストと同様の原理で集塵極122に付着することにより除去される。

このようにして、湿式電気集塵装置11は、Hg(2+)を含め種々の種類の固体、液体の微粒子等の微細なものまで高い集塵効率をもって捕集することが可能になっている。

[0036] 湿式電気集塵装置11の外部へ排出された排ガス(図3の例では排ガスG2)は、図1の排ガス排出ダクト12を介して、乾燥塔等(図示せず)に導入される。即ち、乾燥塔等に導入される排ガスには、Hgはほぼ含まれていない。

[0037] [好適な試薬の検討]

次に、排ガスに含まれるHg(0)をHg(2+)に変化させる試薬として、好適な具体例について説明する。

本発明者らは、好適な試薬を選定し、基本的なデータを取得すべく、模擬排ガスを用いたラボ試験を行い、さらに実排ガスを用いた実機試験を行った。

[0038] 先ず、模擬排ガスを用いたラボ試験について説明する。

本発明者らは、洗浄ビンにHgとして金属水銀を入れて通気し、Hgの蒸気を含ませた空気に、約15%volのSO₂を混合することで、模擬排ガスを作成した。

また、Hgの測定用装置としては、還元気化原子吸光法を用いた測定装置を採用した。なお、この場合の測定はHg(0)のみとなる。そこで、Hg(2+)生成(変化)はHg(0)の減少として捉えることとした。

ここで、上述したように、Hg(0)をHg(2+)に変化させる手法としては、酸化剤を使用する第1手法と、一般的にいう還元剤を使用してHgを固定化する第2手法が存在する。ここでは、第2手法を採用するものとして、試薬の候補は、KMnO₄、NaHS、Na₂S、HNO₃、(NH₄)₂S₂O₈、NaClO、及びH₂O₂を採用した。

[0039] 先ず、第1段階目の模擬ガスでのラボ試験として、ガス洗浄ビンにて試薬と模擬ガスとを接触させ、効果を確認する試験が行われた。模擬ガスとして、SO₂無と、SO₂有の両方が採用された。

試験結果は、次の結果(1)及び(2)の通りである。

[0040] 結果(1) : SO₂無の模擬ガスの場合

効果あり : KMnO₄、NaClO

効果なし : NaHS、Na₂S、HNO₃、(NH₄)₂S₂O₈、H₂O₂

[0041] 結果(2) : SO₂有の模擬ガスの場合

効果あり : H₂O₂、Na₂S、NaClO

効果なし : KMnO₄、NaHS、(NH₄)₂S₂O₈、HNO₃

[0042] 以上まとめると、第1段階目の模擬ガスでのラボ試験(ガス洗浄ビン)においては、KMnO₄は、SO₂無の条件では良好な効果を示したが、SO₂有の条件では効果なしであった。

逆に、Na₂S及びH₂O₂は、SO₂無の条件では効果なしであったが、SO₂有の条件では良好な効果を示した。

[0043] 次に、第2段階目の模擬ガスでのラボ試験として、試薬をスプレー噴霧することで模擬ガスに接触させ、効果を確認する試験が行われた。模擬ガスとして、SO₂有が採用された。

結果としては、H₂O₂、Na₂S、NaClOは、第1段階目(ガス洗浄ビン)と同様に、SO₂有の模擬ガスの場合に効果があった。さらに、第1段階目(ガス洗浄ビン)と比較して、第2段階目(スプレー噴霧)の方が効果の度合いが高かった。このため、上記実施形態では、試薬をスプレー噴霧する重金属除去支援装置13が採用された。

なお、KMnO₄、NaHS、(NH₄)₂S₂O₈、HNO₃は、第1段階目(ガス洗浄ビン)と同様に、SO₂有の模擬ガスの場合に効果がなかった。

[0044] 次に、図1の集塵システム1において、実機を用いた試験が行われた。

具体的には、図1の集塵システム1では排ガスにSO₂が含まれていることが前提となるため、試薬の候補としては上記ラボ試験で効果のあった、H₂O₂、Na₂S、及びNaClOが採用された。

また、図1において、重金属除去支援装置13の前段の測定点IN1、重金属除去支援装置13の後段（湿式電気集塵装置11の入口）の測定点IN2、及び、湿式電気集塵装置11の出口の測定点OUTにおいて、Hg（0）の濃度が測定された。

結果としては、H₂O₂、Na₂S及びNaClOは、測定点OUTでのHg（0）の濃度が条件により約－30％程度減少した。

以上のことから、排ガスにSO₂が含まれる場合における試薬としては、H₂O₂、Na₂S、及びNaClOは好適である。

[0045] [本実施形態の湿式電気集塵装置の効果]

以上まとめると、本実施形態の集塵システム1は、従来の集塵システムと比較して、次のように（1）及び（2）の有利な効果を奏することが可能である。

[0046] （1） 上述のように、重金属除去支援装置13は、湿式電気集塵装置11に排ガスが導入される前段に設けられている。そして、重金属除去支援装置13は、Hg（0）をHg（2+）に変化させる性質を有する試薬を排ガスに対して噴霧するスプレーノズル23を有している。

これにより、排ガスに含まれるHg（0）はHg（2+）に変換された状態で、当該排ガスは湿式電気集塵装置11に導入される。ここで、上述したように、湿式電気集塵装置11は、Hg（2+）は除去する機能を有している。従って、湿式電気集塵装置11において、排ガスに含まれるHgは除去される。

このようにして、湿式の湿式電気集塵装置11を利用した水銀除去が実現される。

[0047] （2） 本実施形態の排ガスはSO₂を含んでいる。この場合、試薬として、H₂O₂、Na₂S又はNaClOを採用することで、上述したように

、的確に水銀除去を行うことができる。

[0048] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

[0049] 例えば、スプレー 23 により噴霧された試薬と排ガスとの混合（反応）をより効率的に促進するためインラインミキサーやバッフルプレートを、スプレー 23 の下流側の排ガスダクト 12 内に取付けることもできる。

[0050] また例えば、湿式電気集塵装置は、上述の湿式電気集塵装置 11 に特に限定されず、次のような構成を有していれば足り、各種各様な実施形態を取ることができる。

つまり、本発明が適用される重金属除去支援装置の後段に設置される湿式電気集塵装置は、

直流高電圧が印加される放電極と、

前記直流高電圧に基づいて前記放電極との間に発生する負コロナ放電によって、排ガス発生源から排出される排ガスに含まれる微粒子及び 2 価の水銀を集塵する集塵極と、

を備えていれば足りる。

さらに、本発明が適用される重金属除去支援装置の後段に設置される集塵装置は、湿式電気集塵装置である必要は特になく、各種各様な実施形態を取ることができる。

[0051] また例えば、本発明が適用される重金属除去支援装置は、上述の重金属除去支援装置 13 に特に限定されず、次のような構成を有していれば足り、各種各様な実施形態を取ることができる。

つまり、本発明が適用される重金属除去支援装置は、

前段落に記載の構成を有する電気集塵装置の前段に設けられ、

0 価の水銀を 2 価の水銀に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧する噴霧部を有していれば足りる。

[0052] また、本発明が適用される重金属除去支援装置は、上述した 0 価の水銀を 2 価の水銀に変化させる性質を有する試薬を、排ガスに対して噴霧すること

により、ガス状の水銀を粒子状に変化させて後段の集塵装置で捕集するだけでなく、同様の方法によって、揮発性の有害塩化物、塩化物以外のガス状有害物質（非鉄製錬では特にニッケルカルボニル、コバルトカルボニル）、並びに希少金属及び貴金属等についても粒子状に変化させて後段の集塵装置で捕集することができる。

[0053] 即ち、 $AsCl_3$ （三塩化砒素）、 $SnCl_4$ （塩化スズ（Ⅳ））、 S_2Cl_2 （二塩化二硫黄）、 $SiCl_4$ （四塩化珪素、テトラクロロシラン）、 PCl_3 （三塩化リン）などは、非鉄製錬の排ガス処理プロセスで使用する排ガス温度である概ね摂氏50度程度の比較的低温度でも蒸気圧が非常に高く、つまり揮発性であり、これらの有害な塩化物が排ガス中にガスとなって存在する。さらに、排ガス温度が摂氏100度近くの場合では、 $SbCl_3$ （三塩化アンチモン）、 $SeCl_4$ （四塩化セレン）、 PCl_5 （五塩化リン）といったガス状の有害物質の存在も無視できない。

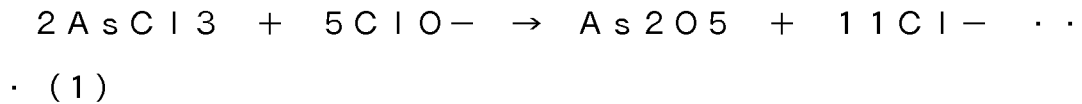
[0054] また、塩化物以外にもニッケルカルボニル（ $Ni(CO)_4$ ）やコバルトカルボニル（ $Co(CO)_4$ ）といったガス状の有害物質が存在し、これらの物質はガスとして存在しているときは電気集塵機で除去（捕捉）することができないため、除去をあきらめざるを得ない状況にあった。

しかし、本発明が適用される重金属除去支援装置を用いることにより、これらの有害物質を粒子状に変化させて後段の集塵装置で捕集することができる。

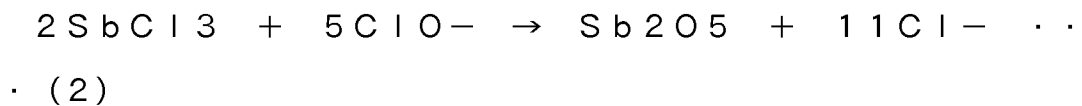
[0055] さらに、上記の有害物質除去という観点とは別に、非鉄製錬の排ガスのダスト中に含まれる希少金属又は貴金属であるP、S、V、Cr、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sn、Sb、Te、W、Re、Os、Hg、Tl、Pb、Bi（リン、イオウ、バナジウム、クロム、亜鉛、砒素、セレン、モリブデン、カドミウム、スズ、アンチモン、テルル、タングステン、レニウム、オスミウム、水銀、タリウム、鉛、ビスマス）のガス状金属及びガス状塩化物を、酸化させて粒子状へ変化させる性質を有する試薬を、本発明が適用される重金属除去支援装置を用いて排ガスに対して噴霧することにより、ガ

ス状であった有害物質、並びに希少金属及び貴金属を、後段の集塵装置で酸化物として確実に、かつ、効率的に回収することができる。

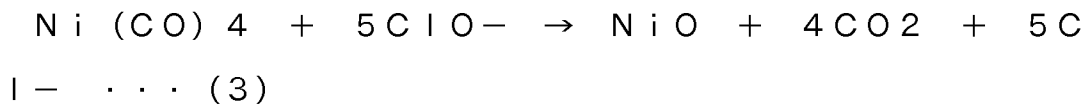
[0056] 具体的には、例えば酸化剤として NaClO 即ち次亜塩素酸 ClO^- を使用して AsCl_3 を酸化させる場合における反応式は以下になる。



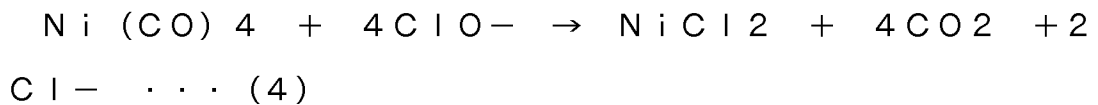
また、例えば酸化剤として NaClO 即ち次亜塩素酸 ClO^- を使用して SbCl_3 を酸化させる場合における反応式は以下になる。



また、例えば次亜塩素酸 ClO^- を使用してニッケルカルボニル ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) を酸化させる場合における反応式は以下になる。



また、例えば次亜塩素酸 ClO^- を使用してニッケルカルボニル ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) を塩化ニッケルにさせる場合における反応式は以下になる。



なお、式 (3) 及び式 (4) については、いずれも採用することができる。

[0057] また、上述した例では、酸化剤として次亜塩素酸 ClO^- の使用例を挙げたが、これに限定されない。使用される酸化剤には、塩素系物質 (ClO)、酸素系物質 (O_3 オゾン含有水やラジカル酸素 H_2O_2) と金属系物質 (Mn など) と、から選ばれる酸化剤を採用してもよい。

[0058] さらに、酸化剤だけではなく、安定な錯体を形成する硫化物系の物質、例えば PbS 、 ZnS 、 CuS 、 SnS 、 NiS 、 FeS 、 NaHS 、 Na_2S 等を使用しても同様の効果 (ガス状の有害物質を粒子状に変化させる効果

)を得ることができる。

[0059] また、上述したような、排ガス中から液体の試薬を接触させることにより有害物質を除去する方法は、一般的なガス洗浄塔（ガス吸収塔、ガス充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔、泡鐘塔等）等の湿式ガス洗浄装置によって実施することが可能である。しかし、公知のように、湿式洗浄塔の運転に係る消費電力量に比例する圧力損失は、除塵性能に対し比例的に増加するのが通常である。即ち、高い集じん効率を得るためには、高い圧力損失をかける必要があるため、結果として運転コストが高くなる。

例えば粒子径が $5\mu\text{m}$ よりも小さな粒子は比較的消費エネルギーの低いスプレー塔などでは、十分に有害物質を除去することができないため、多大な圧力損失を伴いながら気液接触をさせるベンチュリースクラバー装置を用いる必要があった。

しかし、本発明が適用される重金属除去支援装置と、排ガスダクト内で粒子状に変化させた粒子状物質を99%の高効率で除去可能な湿式電気集塵機とを組み合わせることにより、従来、ガス吸収塔などの湿式洗浄装置を使用して多大な電力量を消費してなし得た除害、除塵、希少金属等の回収を、低消費電力量で効率よく実現することができる。

[0060] ここで、気液接触効率を高めるためには、試薬を噴霧するスプレーの粒径は小さい程好適である。即ち、スプレー塔での液噴霧や湿式電気集塵機の「濡れ壁」を作るため等に用いられる平均粒径 $400\sim 1000\mu\text{m}$ 程度の粒径のスプレー（試薬液滴）では効率の良い反応は行われなため、気液接触が不十分となる。

このため、本発明が適用される重金属除去支援装置に用いる試薬噴霧用スプレーノズルは、平均粒径が $300\mu\text{m}$ 以下（望ましくは $100\mu\text{m}$ 以下）のものを採用するのが好適である。

符号の説明

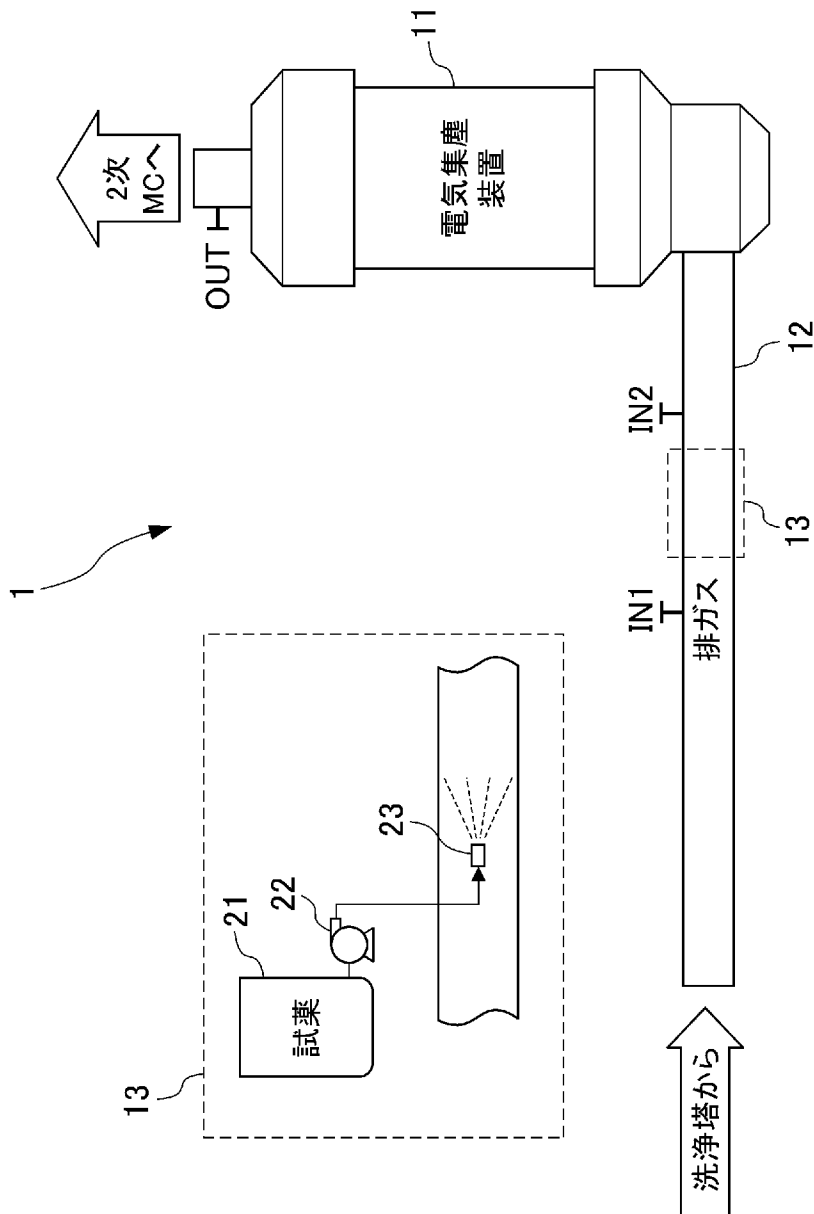
[0061] 1・・・集塵システム
11・・・硫酸1次MC

- 1 2 . . . 排ガス導入ダクト
- 1 3 . . . 重金属除去支援装置
- 1 4 . . . 湿式電気集塵装置
- 1 5 . . . 排ガス排出ダクト
- 1 6 . . . ファン
- 2 1 . . . 試薬貯蔵庫
- 2 2 . . . ファン
- 2 3 . . . スプレーノズル
- 2 4 . . . 結合導管
- 1 1 1 . . . 上部ケーシング
- 1 1 3 . . . 下部ケーシング
- 1 1 4 . . . 架構
- 1 2 1 . . . 上部グリッド
- 1 2 2 . . . 集塵極
- 1 2 3 . . . 下部グリッド
- 1 2 4 . . . 電極ロッド
- 1 2 5 . . . 放電線
- 1 2 6 . . . ウェイト
- 1 2 7 . . . 上向きスプレーノズル

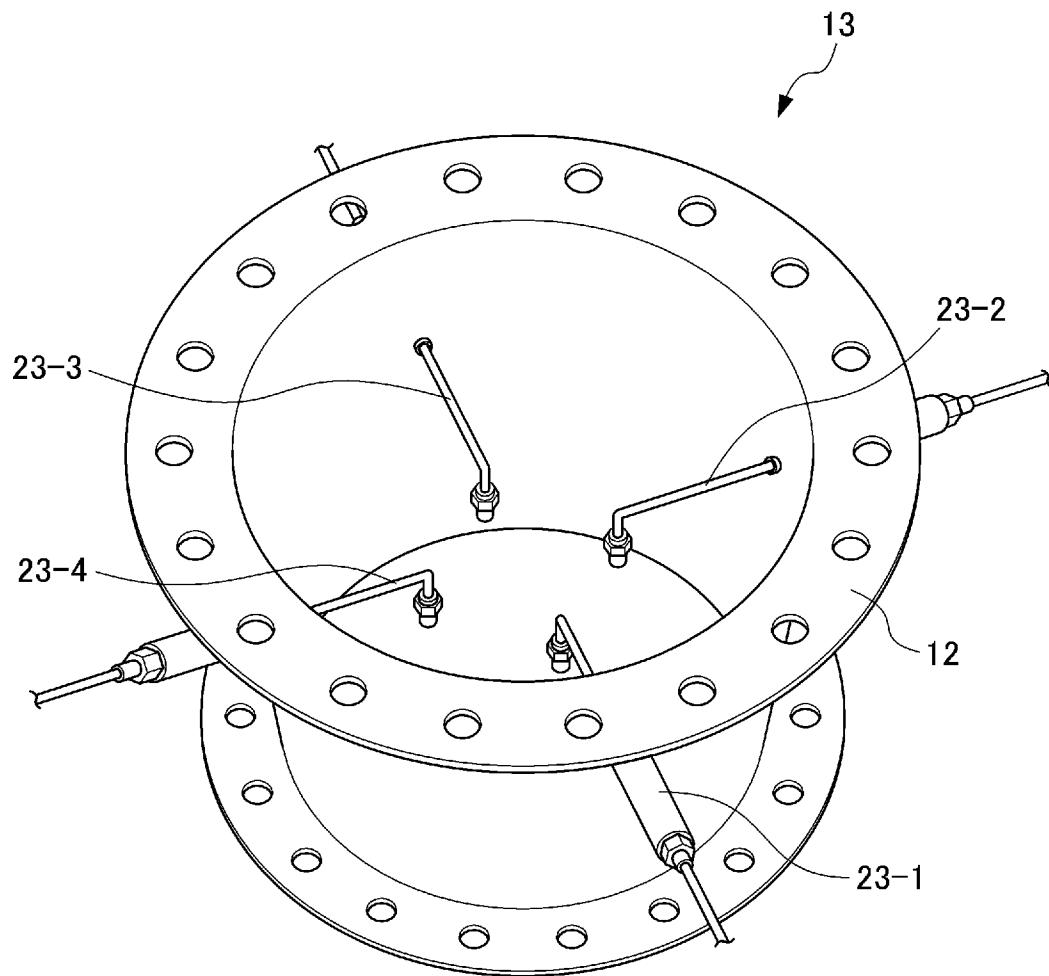
請求の範囲

- [請求項1] 直流高電圧が印加される放電極と、
前記直流高電圧に基づいて前記放電極との間に発生する負コロナ放電によって、排ガス発生源から排出される排ガスに含まれる、水銀を含む重金属を集塵する集塵極と、
を備える電気集塵装置用の重金属除去支援装置において、
前記電気集塵装置の前段に設けられ、
水銀を含む重金属を、噴霧前と比較して前記集塵極での集塵率が高くなる形態に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧する噴霧部を備える、
電気集塵装置用の重金属除去支援装置。
- [請求項2] 前記噴霧部は、
揮発性の有害塩化物、ガス状有害物質、並びに希少金属及び貴金属を、前記集塵極での集塵率が高くなる形態に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧する、
請求項1に記載の重金属除去支援装置。
- [請求項3] 前記噴霧部は、
0 価のガス状の水銀を 2 価の粒子状の水銀に変化させる性質を有する試薬を、前記排ガスに対して噴霧する、
請求項1に記載の重金属除去支援装置。
- [請求項4] 前記排ガスは SO_2 を含んでおり、
前記試薬は、 Na_2S 、 NaClO 、又は H_2O_2 である、
請求項1乃至3のうちいずれか1項に記載の重金属除去支援装置。
- [請求項5] 前記試薬は、安定な錯体を形成する硫化物である、
請求項1乃至3のうちいずれか1項に記載の重金属除去支援装置。

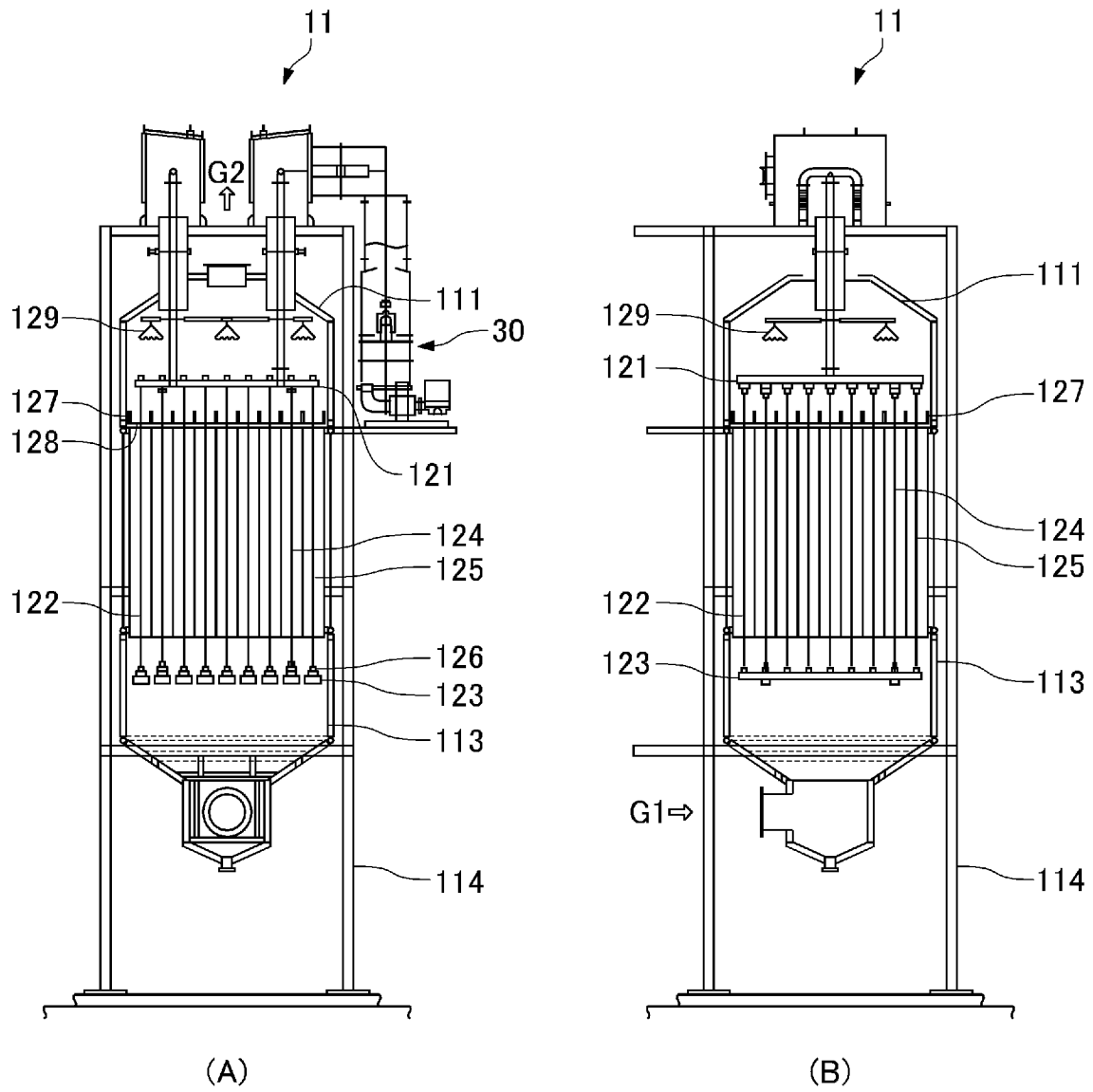
[図1]



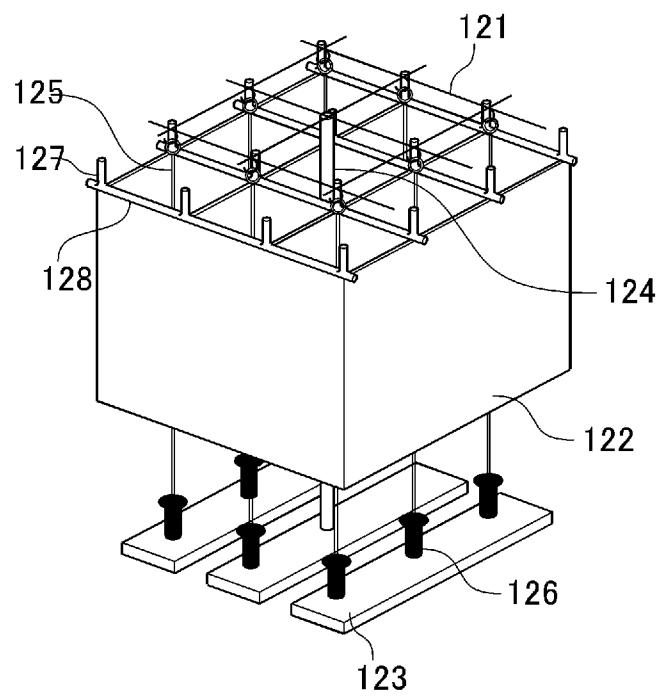
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B03C3/013(2006.01)i, B01D53/64(2006.01)i, B01D53/79(2006.01)i, B03C3/16(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B03C3/013, B01D53/64, B01D53/79, B03C3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/179462 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; paragraphs [0046] to [0054]; fig. 4 to 5 & US 2015/0086457 A1 claims; paragraphs [0080] to [0096]; fig. 4 to 5	1-4
Y	JP 2012-5978 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; paragraphs [0021], [0025] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June 2016 (17.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-140627 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 June 1987 (24.06.1987), page 1, left column, line 1 to right column, line 1; page 3, lower left column, line 5 to page 4, left column, line 5 (Family: none)	1-5
Y	JP 2013-198848 A (Sumitomo Metal Mining Engineering Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0013] to [0014] (Family: none)	1-5
Y	SUN Mingyang, et al., Process migration and transformation of mercury in simulated wet flue gas desulfurization slurry system, Fuel, 2015.01.15, Vol.140, Page.136-142	4
A	JP 8-89757 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 09 April 1996 (09.04.1996), claims 1, 5; paragraphs [0005], [0010] (Family: none)	1-5
A	US 6214304 B1 (L & C Steinmuller GmbH), 10 April 2001 (10.04.2001), column 1, lines 10 to 17; column 2, line 66 to column 3, line 37 & EP 846490 A1 & DE 19649927 C1 & AT 287282 T	1-5
A	JP 62-286562 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 12 December 1987 (12.12.1987), (Family: none)	1-5
A	JP 2010-537805 A (Corning Inc.), 09 December 2010 (09.12.2010), & US 2010/0239479 A1 & WO 2009/032129 A2 & EP 2205338 A2 & CN 101855001 A & TW 200938291 A	1-5
A	JP 2011-516263 A (Albemarle Corp.), 26 May 2011 (26.05.2011), & US 2009/0272267 A1 & WO 2009/129298 A1 & EP 2279037 A1 & AU 2009236287 A & CA 2721458 A & KR 10-2011-0007170 A & CN 102065977 A & RU 2010146219 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B03C3/013(2006.01)i, B01D53/64(2006.01)i, B01D53/79(2006.01)i, B03C3/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B03C3/013, B01D53/64, B01D53/79, B03C3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/179462 A1 (三菱重工業株式会社) 2013. 12. 05, 請求の範囲, 段落 0046-0054, 図 4-5 & US 2015/0086457 A1, claims, 段落 0080-0096, 図 4-5	1-4
Y	JP 2012-5978 A (三菱重工業株式会社) 2012. 01. 12, 特許請求の範囲, 段落 0021, 0025 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 06. 2016

国際調査報告の発送日

28. 06. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮部 裕一

4 Q

3840

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 62-140627 A (三菱重工業株式会社) 1987. 06. 24, 第 1 頁左欄第 1 行-同頁右欄第 1 行, 第 3 頁左下欄第 5 行-第 4 頁左欄第 5 行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2013-198848 A (住友金属鉱山エンジニアリング株式会社) 2013. 10. 03, 特許請求の範囲, 段落 0013-0014 (ファミリーなし)	1-5
Y	SUN Mingyang, et al., Process migration and transformation of mercury in simulated wet flue gas desulfurization slurry system, Fuel, 2015. 01. 15, Vol. 140, Page. 136-142	4
A	JP 8-89757 A (バブコック日立株式会社) 1996. 04. 09, 請求項 1, 5, 段落 0005, 0010 (ファミリーなし)	1-5
A	US 6214304 B1 (L & C Steinmuller GmbH) 2001. 04. 10, 第 1 カラム第 10 行-同カラム第 17 行, 第 2 カラム第 66 行-第 3 カラム第 37 行, & EP 846490 A1 & DE 19649927 C1 & AT 287282 T	1-5
A	JP 62-286562 A (住友金属鉱山株式会社) 1987. 12. 12, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-537805 A (コーニング インコーポレイテッド) 2010. 12. 09, & US 2010/0239479 A1 & WO 2009/032129 A2 & EP 2205338 A2 & CN 101855001 A & TW 200938291 A	1-5
A	JP 2011-516263 A (アルベマール・コーポレーション) 2011. 05. 26, & US 2009/0272267 A1 & WO 2009/129298 A1 & EP 2279037 A1 & AU 2009236287 A & CA 2721458 A & KR 10-2011-0007170 A & CN 102065977 A & RU 2010146219 A	1-5