

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4593850号
(P4593850)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 D 53/64 (2006. 01)	B O 1 D 53/34 1 3 6 A
B O 1 D 53/34 (2006. 01)	B O 1 D 53/34 Z A B
F 2 3 J 15/04 (2006. 01)	F 2 3 J 15/00 D

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-369867 (P2001-369867)
(22) 出願日	平成13年12月4日 (2001. 12. 4)
(65) 公開番号	特開2002-239343 (P2002-239343A)
(43) 公開日	平成14年8月27日 (2002. 8. 27)
審査請求日	平成16年12月3日 (2004. 12. 3)
審判番号	不服2007-14595 (P2007-14595/J1)
審判請求日	平成19年5月21日 (2007. 5. 21)
(31) 優先権主張番号	09/730100
(32) 優先日	平成12年12月5日 (2000. 12. 5)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	394006082
	ザ・バブコック・アンド・ウイルコックス ・カンパニー
	アメリカ合衆国70112ルイジアナ州ニ ューオーリンズ、ポイドラス・ストリート 1450
(73) 特許権者	597163588
	マクダーモット・テクノロジー・インコー ポレイテッド
	アメリカ合衆国70112ルイジアナ州ニ ューオーリンズ、ポイドラス・ストリー ト1450
(74) 代理人	100067817
	弁理士 倉内 基弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 元素状水銀放出物の制御法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不溶性で濃度 $5 - 30 \mu g / N m^3$ の元素状水銀を含有する煙道ガス中の総水銀放出物を制御する方法において、

(a) 煙道ガスを、水性アルカリスクラッピング液を有する湿式スクラッパーに送り、
(b) 前記煙道ガスを、前記煙道ガス中に存在する前記不溶性元素状水銀の全てを酸化するために通常要求される化学量論的比の少なくとも2倍である量の塩素を含有する酸化剤と混合し、

(c) ステップ (b) で処理された煙道ガスを、ステップ (b) で生じた可溶性の酸化水銀を不溶性の硫化水銀に転化するのに十分な量だけ提供された硫化物種と混合し、

(d) ステップ (b) とステップ (c) は中間ヘッダーを使用して別個に行われ、

(e) (i) スクラッピング液中でステップ (b) とステップ (c) によって発生した前記不溶性の硫化水銀を運び、(ii) 前記煙道ガスから全ての水銀種を除去するために、前記ステップ (c) で処理された煙道ガスを前記湿式スクラッパーの内部の気液接触帯域に通し、

(f) 前記水銀のないガスを前記湿式スクラッパーから排気する工程を含む煙道ガス中の総水銀放出物の制御法。

【請求項 2】

酸化剤が、 Cl_2O 、 ClO_2 、 ClO_4 、 ClO 、 $HClO$ 、 $HClO_2$ 、 $HClO_3$ 及び $HClO_4$ よりなる群から選択されるオキシ酸である請求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 3】

硫化物種が、硫化水素、水性の水硫化物イオン、及び水性硫化物イオンよりなる群から選択される請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般的には、大気中に放出される又は大気中に存在するガスから元素状水銀を除去することによって空気の品質を向上させ且つ環境を回復させるための方法に関し、より具体的には、煙道ガスからの水銀放出物を制御するための方法に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

近年、石炭炊きユーティリティボイラー及び廃エネルギープラントからの危険空気汚染物 (HAPs) の放出物を測定して制御するための研究が行われている。幾つかの研究プロジェクトの初期の結果によれば、水銀 (Hg) を除いて重金属や揮発性有機炭素 (VOCs) の放出物は極めて低いことが示されている。他の金属の大部分とは違って、水銀の大半は気相にとどまり、そして電気集塵器や繊維フィルターで典型的に使用される温度においてフライアッシュ粒子上に凝縮しない。それ故に、それは、他の金属のようにフライアッシュと一緒に集められて処分することができない。面倒なことには、水銀は、例えば塩化第二水銀 (HgCl₂) のようなその酸化 (Hg⁺²) 形態で、又はガス状金属水銀のようなその元素 (Hg⁰) 形態で存在することができる。各種の相対量は、燃料の種類、ボイラーの燃焼効率、設置された集塵装置のタイプ及び種々の他の因子のような幾つかの因子に左右されるようである。

20

【0003】

産業煙道ガスからの水銀の捕捉のための工業的に受け入れ可能な方法を求める研究には、湿式又は乾式スクラッパーのような既存の慣用空気汚染制御装置によってどれだけ多くの水銀を除去することができるかを測定するための有意の努力が含まれていた。

【0004】

従って、硫酸化物及び他の酸性ガスの捕捉向けに設計された幾つかの工業的規模及びパイロット規模の湿式スクラッパーで試験が実施された。これらの試験は、幾つかの予測されそして幾つかの驚くべき結果をもたらした。一般的には、酸化水銀は容易に捕捉されるが元素状水銀は捕捉するのが困難であると予測されていた。これらの予測は、塩化第二水銀の高い水溶性及び元素状水銀の極めて低い水溶性に基づいていた。この予測は、一般には実現していた。

30

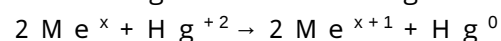
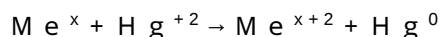
【0005】

驚くべき結果は、元素状水銀に関係していた。煙道ガス中の元素状水銀の濃度を測定した反復試験では、流入したよりも多くの元素状水銀が湿式スクラッパーから流出することが示された。

【0006】

湿式スクラッパーでの元素状水銀の発生原因を説明するのに提案された 1 つの仮定は、例えば、次の一般反応式によって説明される。

40



【0007】

Me は、幾つかの可能な酸化状態 x のうちの 1 つで存在することができる Fe、Mn、Co 等の如き遷移金属又は Sn の如き他の金属の任意の数である。これらの又は他の化学還元性種は、元素状水銀の発生をもたらす可能性がある。

【0008】

遷移金属イオンは、一般には、関心ある工業的用途において不純物として湿式スクラッパーのスラリー中に存在する。かくして、塩化第二水銀が吸収されるにつれて、一部分は微量レベルの遷移金属及び金属イオンと反応して還元された状態になり、そして元素状水銀

50

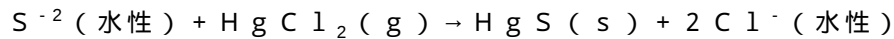
はその低い溶解度の故に、液体から除去されて煙道ガスに戻される。

【 0 0 0 9 】

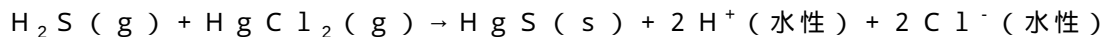
石炭炊き装置によって発生される煙道ガスから水銀を捕捉して除去するための最近の試みの大部分は、活性炭のような導入された反応剤との気相反応に集中していた。

【 0 0 1 0 】

別法として、米国特許出願番号 0 9 / 2 8 2 8 1 7 (“ 煙道ガスから水銀を除去するための硫化物含有ガス及び液体の使用 ”) 及び同 0 9 / 4 6 4 8 0 6 (“ 煙道ガスから水銀を除去するための硫化物含有液体の使用 ”) は、酸化水銀を遷移金属によって還元することができる前にスクラッパの気 / 液界面において急速に沈殿させるための手段が湿式又は乾式スクラッパに設けられることについて記載している。水銀の最も不溶性の形態のうちの 1 つは硫化第二水銀 (HgS) である (これは、鉱物の形態では辰砂である) 。酸化水銀と反応させるための硫化物の源を供給する手段としては、硫化水素 (H_2S) 及び / 又は水性硫化物イオンの使用が挙げられる。かくして、スクラッパ内の気 / 液界面では、イオン化 (酸化) 水銀の吸収及び沈殿について次の反応が提案されている (硫化物が硫化水素ガス、水性硫化物イオン又はある他の硫化物イオン源から誘導されるかどうかによって) 。



及び / 又は



【 0 0 1 1 】

HgS は 3×10^{-52} の溶解度積を有するので、本質上完全に沈殿する。水性硫化物種がスクラッパのスクラッピング液に添加されて煙道ガス中の水銀と接触し、しかして水銀がその液中に吸収されるときに HgS が形成される。同様に、硫化水素ガスの場合では、沈殿反応が還元反応よりも速く進むことを予測するための確かな理由がある。具体的には、沈殿反応の場合では、両方の反応体が気相中で十分に混合される。かくして、それらがガスから気 / 液界面に拡散するにつれて、両方の反応体は界面で直ちに反応することができる。これとは対照的に、還元反応では、反応体、即ち、 Hg^{+2} 及び遷移金属イオン又は他の化学的還元性種は液相中において液体の反応面に向かって拡散することが要求される。液相拡散は気相拡散よりも数倍遅い。

【 0 0 1 2 】

それ故に、ガス及び / 又は水性硫化物種を使用すると、酸化水銀はスクラッパにおいて辰砂として急速に沈殿し、これによってその水銀の蒸気元素状水銀への還元を防止する。辰砂としての水銀の沈殿は、それが水銀を極めて不溶性の形態に転化するという点で他の水銀金属イオン封鎖法に勝る明確な利益を有する。この態様で、水銀は不活性になり、そして食物連鎖から効率的に除去されることになる。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、先に記載した方法はすべて、1 つの有意の制限、即ち、煙道ガス中の元素状水銀の量に対する制限を有している。具体的には、これらの方法は、水銀がその酸化状態 (HgCl_2 の如き) にあることを要件とするが、しかし酸化水銀対元素状水銀種の相対量は燃料の種類、ボイラーの燃焼効率、設置した粒子収集装置のタイプ、及び種々の他の因子の如き幾つかの因子に左右されるようである。従って、水銀の半分だけを酸化形態でそして半分を元素状形態で含む煙道ガスを処理するスクラッパは、約 5 0 % だけの総水銀除去に制限される。酸化及び元素状の両方のすべての水銀の完全除去を可能にする方法が産業界によって歓迎されるであろう。

【 0 0 1 4 】

米国特許 5 0 0 9 8 7 1 は、吸収された塩化第二水銀及び水銀形成性錯体イオンの塩素による化学的還元を防止するのに適当な形態で塩素がスクラッピング溶液に添加されるところの方法について記載している。この方法は、廃棄物焼却炉において見られるようなガス状塩化第二水銀の捕捉に特定の向けられている。この方法は元素状水銀を排除し、そして水銀が一旦溶液状態になるとその消去を対象としていない。

【 0 0 1 5 】

米国特許 4 4 4 3 4 1 7 は、塩素を酸化剤として使用してガス流れから元素状水銀を除去することができる方法及び装置について記載している。しかしながら、この方法では、硫酸 (H_2SO_4)、塩酸 (HCl) 及び弗化水素 (HF) を約 1 重量 % の濃度で含有する酸性液体が使用され、これによって潜在的に危険な物質の取り扱いが要求される。更に、この方法は、煙道ガスからの二酸化硫黄 (SO_2) の除去に使用されるタイプのアルカリ性スラリーには適用することができない。

【 0 0 1 6 】

ザロ及びロチェレ両氏 (1 9 9 9 年 8 月に発行された “Mercury Absorption in Aqueous Hypochlorite”) は、元素状水銀を次亜塩素酸水溶液中に吸収させることができること、及び気相塩素分子 (Cl_2) が水溶液による元素状水銀の吸収を補助したことを示した。しかしながら、この文献は、反応の実施可能性を簡単に例証しているだけであって、反応に対するいかなる実際の応用についても述べていない。

【 0 0 1 7 】

ヨーロッパ特許 WO 9 9 5 8 2 2 8 は、元素状 (金属) 水銀蒸気 (並びに、窒素酸化物 (NO_x)、 SO_2 及び H_2S) を酸化する目的で塩素を煙道ガスに添加して塩化第二水銀を形成し、次いでこれを SO_2 の H_2SO_4 への転化から生じる硫酸溶液によって吸収させることについて記載している。次いで、その塩化第二水銀は、沃化カリウム (KI) の如きアルカリ金属ハロゲン塩を使用して沈殿される。この方法に従えば、塩素は 1 0 0 を越えた温度において煙道ガス中に注入されなければならない、ここで水銀は気相で酸化されそして塩化第二水銀は酸性硫酸溶液中に吸収される。それは、具体的に言えば、アルカリ又はアルカリ性スラリー、水性相への塩素の添加、又は吸収された水銀の硫化第二水銀としての沈殿を包含しないが、 H_2S の酸化 (これは、水銀の金属イオン封鎖を補助するのに硫化物種 (H_2S 及び / 又は水性硫化物種) が必要とされるので、有害で且つ望まれない反応と見なされる) を包含している。

【 0 0 1 8 】

上記にかんがみて、煙道ガスからのすべての水銀種の除去の選択的又は完全制御を可能にし、及び / 又は高温注入法を必要としない方法が産業界によって歓迎されるであろう。同様に、危険物質の取り扱いを必要とせず、及び / 又は元素状水銀を選択的に酸化する方法が必要とされている。

【 0 0 1 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

かくして、本発明の目的は、煙道ガスから水銀を選択的に又は完全に除去するための方法を提供することである。

【 0 0 2 0 】

本発明の他の目的は、当業者によってこれまで知られていない又は企図されていない水銀の完全除去のための特定の金属イオン封鎖法を提供することである。

【 0 0 2 1 】

本発明の他の目的は、危険な化学物質の取り扱いを、又は塩素ガスを過度に熱い温度で注入する必要性を必要としない水銀制御法を提供することである。

【 0 0 2 2 】

本発明の更に他の目的は、煙道ガスから二酸化硫黄を除去するために使用される装置を含めてしかしそれに限定されずに、他の汚染物質を除去するために電気ユーティリティ産業によって使用されると同じ湿式スクラッピング装置を交換自在に使用して煙道ガスから元素状水銀を除去する方法を提供することである。この互換性は、本発明を既存の煙道ガス処理装置により容易に組み入れるのを可能にする。

【 0 0 2 3 】

本発明の尚更に他の目的は、蒸気元素状水銀以外のガス種の酸化を最小限にすることである。かかるガス種としては、 SO_2 、 NO_x 及び / 又は H_2S が挙げられる。これらのガスの酸化は、それぞれ、腐食性硫酸ミストの形成、煙突から流出する煙道ガス中での望まれ

ない褐色ブルーム、及び酸化点から下流側で水銀をその後に金属イオン封鎖するのに要求される硫化物種の還元（硫化第二水銀としての沈殿によって）をもたらす可能性がある。

【0024】

本発明を特徴づける種々の新規性の特徴は、本明細書に添付されそしてその一分を構成する特許請求の範囲に具体的に指摘されている。本発明及びその使用によって達成される操作上の利益をよりよく理解するためには、本明細書の一部分を構成し本発明の好ましい具体例を例示している添付図面及びその説明を参照されたい。

【0025】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

本発明は、煙道ガス中の酸化及び元素状の両方の水銀放出物を制御又はほとんど完全に除去するための方法を提供する。具体的に言えば、分子状塩素及び／又は塩素の水性種（例えば、次亜塩素酸塩）が湿式スクラッピング帯域に入る煙道ガスに添加され、従って、それはスクラッピング容器の内外のどちらかで実施されることができる。塩素種の添加は、次の反応に従って元素形態の水銀を酸化させる。

$2\text{H}^+(\text{水性}) + 2\text{OCl}^-(\text{水性}) + \text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{+2}(\text{水性}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{水性})$

及び／又は

$2\text{H}^+(\text{水性}) + 2\text{Cl}^-(\text{水性}) + \text{Hg}^0 \rightarrow \text{HgCl}_2(\text{水性}) + \text{H}_2(\text{g})$

及び／又は

$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Hg}^0 \rightarrow \text{HgCl}_2(\text{水性})$

【0026】

この予備処理の結果として、任意の公知の手段によって酸化水銀を除去するための予備塩素化煙道ガスの後続処理は、ガス中に存在する水銀を100%に達する効率で除去することを可能にする。別法として、予備処理工程は、特定の効率での水銀の除去を可能にするように調整されることができる。

【0027】

本発明は、ある量の元素状水銀を含有する煙道ガスを準備し、煙道ガスを塩素及び水性塩素種のうちの少なくとも1種で処理して元素状水銀を酸化水銀に転化させ、そしてその後に酸化水銀を除去することからなる。好ましくは、水性塩素種は、ハイポクロライトの如き次亜塩素酸塩である。酸化水銀の除去工程は、煙道ガスを硫化水素ガス及び／又は水性硫化物種のうちの少なくとも1種で処理することを包含することができる。特に、塩素及び硫化物種の添加は、酸化水銀の沈殿に先だって両者の間の望まれない反応を回避するために別個に実施されなければならない（硫化第二水銀の沈殿後には、塩素と硫化物種との間の反応は重要でない）。

【0028】

【発明の実施の形態】

好ましい具体例の説明

関連する特許出願、即ち、米国特許出願番号09/282817（“煙道ガスから水銀を除去するための硫化物含有ガス及び液体の使用”）及び同09/464806（“煙道ガスから水銀を除去するための硫化物含有液体の使用”）に開示されるように、硫化物種の添加は、スクラッパー液中に吸収された酸化水銀種を金属イオン封鎖する。データによれば、気相元素状水銀は湿式スクラッパーを通過することが示されている。何故ならば、元素状水銀は水溶液中において極めて低い溶解度を有するからである。

【0029】

しかしながら、湿式スクラッパーの全水銀除去効率は、これらの関連する発明を使用したときに煙道ガス中の酸化相水銀の種形成によって制限される。かくして、水銀の半分だけを酸化形態でそして半分を元素の形態で有する煙道ガスを処理するスクラッパーは、約50%の全水銀除去に制限される。本発明に従って元素状水銀を可溶性の酸化形態に転化することは、元素状水銀蒸気の低い溶解度によって制限されない水銀の除去効率を可能にす

10

20

30

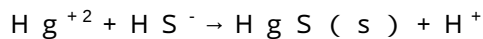
40

50

る。煙道ガス／スクラッパースラリーへの塩素及び硫化物の添加の組み合わせは、スクラッパーを通常通過する元素状気相水銀の捕捉を可能にする。

【 0 0 3 0 】

また、本発明は、煙道ガス処理に関連するコストを効率的に制御しながら水銀を除去することができる。この点を例証するために、次の実施例が提供される。米国では、800 MWeの発電所が約100万の人々の要求を満たしている。この規模の発電所は、1時間当たり約300トンの石炭を燃焼させている。この発電所は、1時間当たり約3,000,000 Nm³の煙道ガスを発生する。この煙道ガスは、約5～30 μg / Nm³程度の水銀を含有する。20 μg / Nm³の公称値を取ると、この800800 MWeの発電所は、1時間当たり約60 gの未制御水銀を放出する。これは、1時間当たり約0.3 gモルに等しい。次の反応に従って、1モルの水硫化ナトリウム (NaHS) が1モルの酸化水銀と反応する。



【 0 0 3 1 】

もしもこの例において総水銀の半分が酸化水銀であるならば、化学量論的当量は、1時間当たり (0.5) (0.3) = 0.15 gモルのNaHSを必要とする。もしもNaHSが2モル溶液として湿式スクラッパーに送られるならば、最小限の必要量は0.15 / 2 = 0.075 リットル / hr 又は 75 ml / hr になる。これは、800 MWe 発電所では約5 テーブルスプーン / hr である。実際のこととして、効率的な水銀除去を得るためにはずっと高い反応剤流量のNaHSが要求される。パイロットプラントテストによれば、水銀の効率的な制御には約100のNaHS対Hg⁺²の化学量論的比が要求されることが確かめられた。反応体の適切な混合を確保し且つ反応速度を速めるためには、より高い量のNaHSが要求される。上記の反応は、Hg⁺²及びHS⁻の両方において、反応速度を次の式：

$$r = k [\text{Hg}^{+2}] [\text{HS}^-]$$

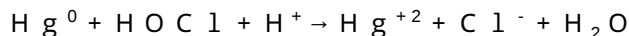
によって表わすことができるような一次反応である。

【 0 0 3 2 】

かくして、反応速度は、100の化学量論においてそれが最低化学量論にあるよりも約100倍速い。より高い化学量論では、この例における所要の反応剤流量は7.5 リットルになる。この速度は、コストの面からは無視しうるものである。NaHSは、1ポンド当たり約0.25ドルと評価される。800 MWe 発電所に関する反応剤コストは、約0.5ドル / hr 又は約0.00000057ドル / キロワット hr になる。

【 0 0 3 3 】

元素状水銀を酸化させるのに要求される塩素の量は、所要の硫化物量に匹敵する。この化学量論的反応は、次の式によって表わされる。



【 0 0 3 4 】

かくして、1モルの次亜塩素酸が1モルの元素状水銀と反応する。又は、もしも塩素が直接使用されるならば、1モルの塩素が1モルの元素状水銀と反応する。塩素のコストは、約300ドル / トンである。100の化学量論的比率では、この例における塩素反応剤コストは、約0.35ドル / hr 又は0.00000044ドル / キロワット hr である。

【 0 0 3 5 】

ここで、添付図面を説明する。同じ参照数字は同じ構成要素を示している。図1は、本発明の1つの具体例を示す概略図である。この具体例は、湿式スクラッパー12の直ぐ上流でガス状H₂S 1を煙道2に注入するための手段よりなる。この点において煙道ガスは乾燥しており、そして125～200の温度範囲にある。この温度範囲における乾燥H₂Sの反応性は比較的低い。H₂Sを含んだ煙道ガスは貯め3に維持された液体レベルよりも上の高さで参照数字9においてスクラッパーに入る。煙道ガスは、水スラリーに主にアルカリ及び／又はアルカリ土類反応剤を吹き付ける噴霧ノズル4の列を通して上向きに流れる。このスラリーは、煙道ガスが大気に排出される前にそのガスを脱硫するためにそ

10

20

30

40

50

の中に存在する硫黄酸化物と主に反応する。幾つかの具体例では、脱硫を促進させるためにシーブトレー 8 が使用される。この場合には、少量の塩素のオキシ酸がタンク 7 からポンプ 6 を経て再循環ポンプ 5 の吸引側 11 にポンプ送りされる。これらの塩素のオキシ酸の例としては、 HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 及び / 又は HClO_4 又はそれらの塩を挙げることができるが、これらに排他的に限定されるものではない。

【0036】

H_2S 及び酸化水銀は、気 / 液接触帯域において気 / 液界面で又はその近くで反応して硫化第二水銀を沈殿させる。同時に、気 / 液接触帯域中のスラリーの pH が低下するにつれて、溶液状態の塩素化合物は、 Cl_2 、 Cl_2O 及び O_2 に分解する。これらの溶解度の低いガスは水性相から煙道ガスにストリップングされ、ここでそれらは煙道ガス中の元素状水銀と反応してそれを酸化させる。この酸化された水銀は、次いで、気 / 液界面において溶存硫化物を吸収してそれと反応し、そして硫化第二水銀として沈殿する。

10

【0037】

硫化物種及び塩素をスクラッパ系に添加して元素状水銀を可溶性種に酸化させ、そして吸収された水銀を硫化第二水銀として沈殿させることができる幾つかの方法が存在する。これらの種を添加する方法では、それらを別個に添加して、水銀との反応が生じることができる反応前には塩素が硫化物供与性種と反応せずにそれを除去するようにすることが重要である。

【0038】

塩素は、煙道ガスにガス Cl_2 として、又は Cl_2O 、 ClO_2 、 ClO_4 、 ClO 、 HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 及び / 又は HClO_4 又はそれらの塩を含めて塩素のオキシ酸の水溶液として添加することができるが、これらのオキシ酸に限定されるものではない。煙道ガス中の元素状水銀は、遊離塩素（これは、スクラッパ液中に容易に吸収される塩化第二水銀を形成する）によって酸化される。液体注入ノズルの直ぐ上流でスクラッパ液に添加される硫化物種は、気 / 液界面においてその吸収された塩化第二水銀と反応し、しかして硫化第二水銀の沈殿を形成する。

20

【0039】

図 2 は、元素状水銀の酸化及び硫化第二水銀の沈殿を同時に達成することができる他の手段を示す。ここでは、塩素ガス 16 又はそのガス状酸化物（ ClO_2 の如き）のうちの 1 種が 125 ~ 200 の温度範囲において煙道 2 に注入されて湿式スクラッパ 12 の上流で煙道ガスと混合する。乾燥塩素ガスは比較的不活性である。しかしながら、湿った塩素ガスは比較的強い酸化剤である。かくして、湿式スクラッパ 12 よりも上流の煙道の容積は、主として塩素と煙道ガスとの混合点として働く。湿式スクラッパの湿った環境に入ると、塩素の反応性は急速に増大し、この点においてそれは元素状水銀を酸化させる。同時に、硫化ナトリウム、水硫化ナトリウム、硫化カリウム及び / 又は水硫化カリウム又はそれらの混合物を含めて硫化物種の水溶液がタンク 15 からポンプ 14 を経てポンプ 5 の吸引部に点 13 でポンプ送りされる。

30

【0040】

図 3 は、塩素及び H_2S の両方がガスとして注入される場合の方法を示す。通常、これらの 2 種のガスを互いに極めて接近して注入することは反生産的であろう。何故ならば、塩素は H_2S を酸化させる傾向があるからである。しかしながら、この方法では、塩素ガス 16 は、スクラッパ 12 の上流で煙道 2 に注入されて混合のための時間を提供する。参照数字 9 でスクラッパに入ると、水の存在下での塩素の反応性は、元素状水銀の優先的酸化を開始させる推進力を提供する。下流では、ガス状 H_2S 17 が湿式スクラッパの気液接触帯域 18 に直接注入され、そこでそれは SO_2 と一緒にアルカリ性スラリー中に迅速に吸収される。 H_2S 分布の列（図示せず）が湿式スクラッパの横断面にわたって H_2S を均一に分布させる。

40

【0041】

図 4 は、両方の反応体を液相に注入するための手段を示す。煙道ガスの脱硫向けに設計されたたいていの湿式スクラッパは、複数の噴霧ヘッダー及び複数の再循環ポンプを有す

50

る。典型的には、各噴霧レベルに対して別個の再循環ポンプが使用され、これによって、塩素及び H_2S の各反応体を、互いに早期に反応させず水銀へのそれらの暴露を最大限にするような態様で注入するための手段が提供される。この方法では、塩素の水性オキシ酸又は対応する塩がタンク23からポンプ26を経て再循環ポンプ27の吸引側24にポンプ送りされる。ここから、それは、再循環スラリーと一緒に噴霧ヘッダー20にポンプ送りされる。噴霧ヘッダー20は、塩素含有スラリーを気液接触帯域18に搬送する。同時に、硫化アルカリ又は水硫化アルカリ水溶液がタンク21からポンプ25を経て再循環ポンプ28の吸引側22にポンプ送りされる。ここから、硫化物含有スラリーが噴霧ヘッダー19に搬送され、ここでそれは気液接触帯域18に噴霧される。

【0042】

この特定の具体例は、熱い煙道ガスへの反応体の注入を必要とした従来技術の方法に勝る多数の利益を有する。特に、従来技術の方法によって反応体を煙道ガス中に注入するときには、反応体の均一な濃度を達成するためには煙道ガス中のガス又は液体の均一な分布が要求され、しかして、所望の結果を達成するのに要求される反応体の量が最小限になる。これとは対照的に、本発明を使用すると、追加的な分散装置が全く必要とされない。何故ならば、水性塩素及び/又は硫化物種を噴霧ノズルの上流でスクラッパー液中に注入ための噴霧ノズルの既存容量が均一分散の更なる考慮を必要とせずに噴霧ノズルの既存容積の使用を許容するからである（勿論、既存の噴霧ノズルがかような均一分布を得るために既に整列されていると仮定して）。しかしながら、第一の具体例の場合のように、塩素及び硫化物供与性種は、望まれない酸化-還元反応を最小限にするために煙道ガスへの注入前には分離していなければならないことを思い出すことが重要である。

【0043】

図5は、図4に示される配置例の変形例を示す。中間ヘッダーと称する噴霧ヘッダーの配置が開発され、そして米国特許5173093として特許を受けている。特に、この特許に記載のヘッダーの使用が本発明に対して特によく適合する。中間ヘッダー29は、2個の別個のポンプ27及び28によって供給を受ける。硫化物含有スラリー流れ31から発生する H_2S 、及び塩素流れ30のオキシ酸から発生する塩素は気液接触帯域18において極めて接近しているけれども、反応体の化学量論的過剰は、水銀種の濃度よりも数倍大きい。それ故に、たとえ有意量の塩素及び H_2S が早期に互いに反応したとしても、水銀種と反応するのに十分な反応体が残留する。

【0044】

本発明の原理の適用を例示するために本発明の特定の具体例及び/又は細部を例示説明したけれども、本発明は、特許請求の範囲に十分に記載されている如くして又は他の点では当業者によって知られるようにして（すべての均等物を含めて）、かかる原理から逸脱することなく具体化することができることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1つの具体例を表わす概略図である。

【図2】本発明の第二の具体例を表わす概略図である。

【図3】本発明の第三の具体例を表わす概略図である。

【図4】本発明の第四の具体例を表わす概略図である。

【図5】本発明の第五の具体例を表わす概略図であって、本発明によって企図される好ましい中間ヘッダーを示す拡大装入図を含む。

【符号の説明】

- 2：煙道
- 3：溜め
- 4、19、20：噴霧ノズル
- 5、27、28：再循環ポンプ
- 7、15、21、23：タンク
- 8：シーブトレイ
- 12：湿式スクラッパー

10

20

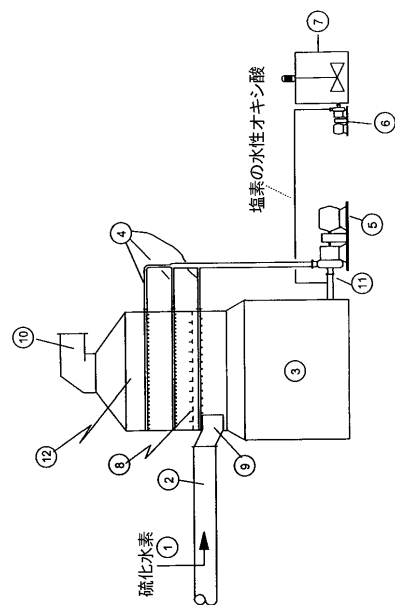
30

40

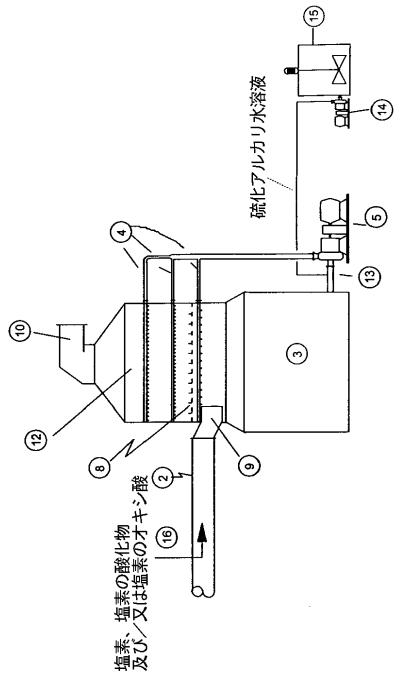
50

1 8 : 気液接触帯域

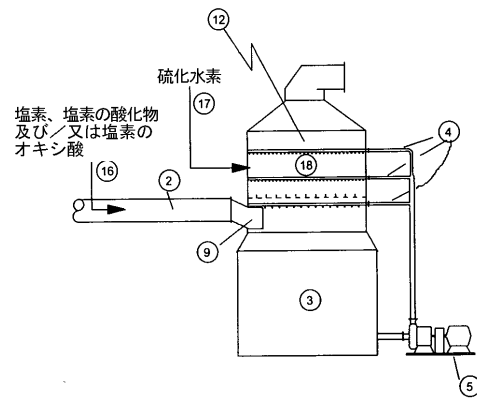
【 図 1 】



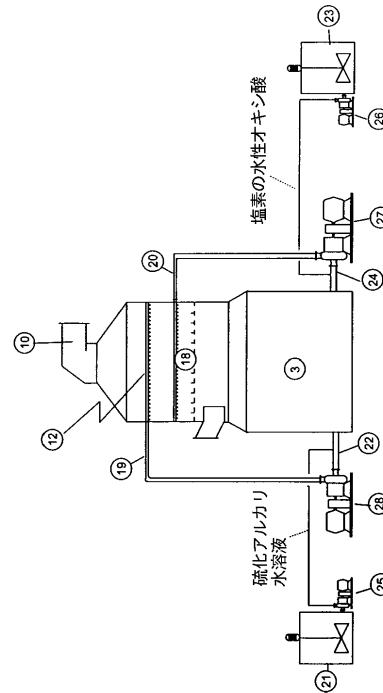
【 図 2 】



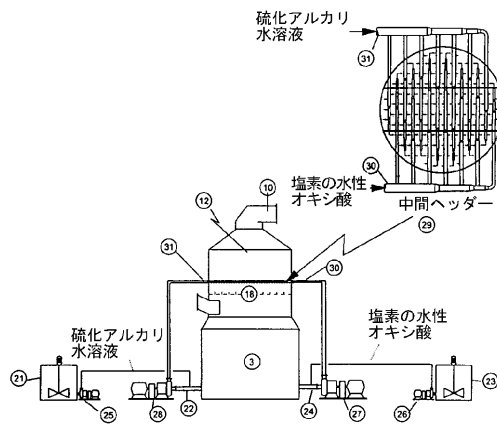
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 ポール・エス・ノーラン
アメリカ合衆国オハイオ州ノース・カントン、ベイラー・サークル2 4 4 5・ノースウエスト
- (72)発明者 ラルフ・ティール・ベイリー
アメリカ合衆国オハイオ州ユニオンタウン、メドウ・レイン・アベニュー1 1 6 7 2
- (72)発明者 ウィリアム・ダウンス
アメリカ合衆国オハイオ州アライアンス、シューバート・アベニュー8 6 4 5

合議体

審判長 寺本 光生

審判官 藤井 昇

審判官 金丸 治之

- (56)参考文献 特開昭6 1 - 2 2 2 5 2 5 (J P , A)
特開昭6 3 - 1 4 7 5 1 9 (J P , A)
特開2 0 0 0 - 3 1 2 8 1 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D53/34