

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4242297号  
(P4242297)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>BO1D 53/64</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34	136A	
<b>BO1D 53/56</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34	129B	
<b>BO1D 53/34</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/34	ZAB	

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-574314 (P2003-574314)	(73) 特許権者	390040349
(86) (22) 出願日	平成15年2月26日 (2003.2.26)		フォスター・ホイラー・エナジー・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2005-519732 (P2005-519732A)		FOSTER WHEELER ENERGY CORPORATION
(43) 公表日	平成17年7月7日 (2005.7.7)		アメリカ合衆国ニュージャージー州 08809-4000, クリントン, ペリービル・コーポリット・パーク (無番地)
(86) 国際出願番号	PCT/IB2003/000753		
(87) 国際公開番号	W02003/076051	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開日	平成15年9月18日 (2003.9.18)		弁理士 浅村 皓
審査請求日	平成16年11月10日 (2004.11.10)	(74) 代理人	100072040
(31) 優先権主張番号	10/095,013		弁理士 浅村 肇
(32) 優先日	平成14年3月12日 (2002.3.12)	(74) 代理人	100107504
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱煙道ガスから水銀種を除去するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化石燃料エネルギー転換プラントから生じて煙道ガスダクトを通り抜ける、水銀及び粒子状固形分を含有する煙道ガスから水銀を除去する方法であって、次の諸工程、すなわち

(a) 水銀を酸化して  $HgCl_2$  にするために、溶媒に溶解した少なくとも1種の塩化物含有塩を含有する溶液を、注入位置で煙道ガスダクトの中に注入することによって、前記煙道ガス中の水銀を該溶液と接触させる工程、

(b) (b1) 注入位置での煙道ガス温度が  $370 \sim 650$  であるように該注入位置を選定し、且つ、注入を行う前、溶液を少なくとも  $300$  に加熱すること、

又は

(b2) 注入位置での煙道ガス温度が  $650 \sim 980$  となるように該注入位置を選定し、且つ、注入を行なう前、溶液を少なくとも  $100$  に加熱すること、

の工程のいずれか1工程を用いて、前記溶液を少なくとも  $300$  に加熱する工程、及び

(c) 前記煙道ガスから粒子状固形分を除去するための手段を用いて、該煙道ガスから酸化済み水銀を除去する工程、を包含する、上記除去方法。

【請求項2】

溶媒は水である、請求項1に記載の方法。

10

20

## 【請求項 3】

塩化物含有塩は塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

注入位置での煙道ガス温度が  $650 \sim 980$  となるように該注入位置を選定し、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を解離させ、少なくとも  $\text{NH}_3$  を形成すること、及び、形成された  $\text{NH}_3$  が、選択的無触媒還元法によって、煙道ガスの  $\text{NO}_x$  濃度を減少させることを更に包含する、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 及び塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) から成る群から塩化物含有塩を選定することを更に包含する、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 6】

煙道ガスから除去した粒子状固形分の一部を、煙道ガスダクトに戻して再循環させることを更に包含する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

再循環済み粒子状固形分は、煙道ガスダクトに戻して注入する前、該再循環済み固形分から最も大きい粒子群を選別して除くことによって処理することを更に包含する、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

再循環済み粒子状固形分は、煙道ガスダクトに戻して注入する前、水銀の酸化に触媒作用を及ぼす物質を添加することによって処理することを更に包含する、請求項 6 に記載の方法。

20

## 【請求項 9】

酸化済み水銀を、洗浄装置によって煙道ガスから除去することを更に包含する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

酸化済み水銀を、噴霧乾燥機によって煙道ガスから除去することを更に包含する、請求項 1 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、化石燃料エネルギー転換プラントで生成される熱煙道ガスから水銀種（とりわけ、単体水銀）を除去するための方法と装置とに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

高濃度の水銀にさらされることは、ヒトに及ぼす神経系及び発育上の重大な影響と関連している。空気中の水銀濃度は、通常、低くてほとんど問題にならないが、水銀が一旦水に入り込むと、水銀は魚に蓄積されることがあり、水銀汚染魚を食する人々に害をもたらす。化石燃料は、水銀を包含する多種の重金属を含有している。たとえ石炭中の水銀濃度が低い（通常、約  $0.05 \sim 0.2 \text{ ppmw}$ ）としても、石炭を燃料とする火力発電所からの水銀の放出量は、環境衛生に重大な危険を引き起こすことが最近確認された。従って、公益事業発電所からの排ガス中の水銀を減少させることは、非常に重要である。

40

## 【0003】

化石燃料を燃料とする火力発電所からの排ガスが、単体形態、酸化された形態、及び粒子状形態の水銀を含有することがあることは知られている。それら排ガス中の単体水銀は、煤煙及び他の粒子には固着しないが、それら排ガスが約  $65$  に冷却された後でさえ、蒸気形態で残留する傾向がある。従って、それら排ガス中の単体水銀は、従来の除塵装置（例えば、電気集塵装置、布フィルター、又は従来のガス洗浄機）では回収されず、その代わり、大気中に放出されるだけである。

## 【0004】

50

固形都市廃棄物焼却炉からの排ガスにおける多量の水銀排出量はしばしば、大気汚染防止装置の上流で該排ガスの中に粉末の活性炭素を注入することによって、調整されている。しかし、発電所からの煙道ガスの単位体積当りの水銀排出量の濃度は、廃棄物焼却炉から放出される濃度に比べて、約1桁又は2桁小さい。このことが、費用効率の高い方法として現行の活性炭素技術を用いることによって、発電所からそのような低水銀濃度を回収するのが非常に困難にしている。

【0005】

多くの燃料は塩素を含有している。この塩素は、煙道ガス中の水銀の一部と反応して塩化水銀(mercury chlorides)を形成する。気体状塩化水銀は、フライアッシュ粒子の上、又は高表面積の吸着剤の上で凝結する(condense)傾向がある。それら粒子及び吸着剤は、従来の集塵装置によって、排ガスから効果的に除去することができる。塩化水銀はまた、水に非常に良く溶ける。従って、それら塩化水銀は、洗浄装置の水溶液に吸収させることによって、煙道ガスから除去することができる。

10

【0006】

石炭燃焼装置から放出される微量元素に関する初期の研究によって、それら燃焼装置の炉における塩素含有量が増大することにより、 $HgCl_2$ の形成が増大すること；及び、噴霧乾燥機は、該炉から出る煙道ガスから $HgCl_2$ を除去するのに効果的であること；が分かった。もっと最近では、複数の特許明細書に、特殊な煙道ガス清浄化装置を用いて使用する水銀減少方法であって、排ガス中のCl含有量を増加することを含む該方法を開示している。

20

【0007】

米国特許第5,435,980号明細書は、塩化物含有量の低い石炭を燃焼させることによって生じる煙道ガスを清浄化する場合、単体Hgを $HgCl_2$ に転化するために、噴霧乾燥機に供給される塩化物の量を増加することを開示する。その塩化物の増加は、例えば、噴霧乾燥機中の塩基性吸収剤の水懸濁液の中にアルカリ金属塩の溶液を組み入れることによるか；炉中の石炭に塩素含有物質を供給することによるか；又は、炉の下流で煙道ガスの中に気体状HClを注入することによって；行なわれる。もう1つの方法として、米国特許第5,900,042号明細書は、ガス流を、例えば、塩素溶液又は塩素酸( $HClO_3$ )と反応させて、該ガス流中の単体水銀を可溶性水銀化合物に転化させ、次いで、該ガス流を洗浄機に通過させることを示唆する。

30

【0008】

欧州特許公開第0860197号明細書は、水銀塩素化剤(mercury chlorinating agent) [例えば、塩化水素( $HCl$ )又は塩化アンモニウム( $NH_4Cl$ )]を接触 $NO_x$ 還元ユニットの上流で排ガスに添加して、脱硝触媒上で単体水銀を塩化水銀( $HgCl_2$ )に添加することを示唆する。この方法において、水溶性の $HgCl_2$ は、アルカリ性吸収溶液を有する湿式脱硫ユニットで除去される。この方法は、脱硝触媒を備えた装置においてのみ使用することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、前記の諸特許明細書で検討されている方法は全て、低水銀濃度において水銀除去効率が低いという欠点があることがあり、及び(又は)排ガスダクトに腐食を生じさせることがある。

40

【0010】

(発明の概要)

本発明の1つの目的は、熱煙道ガスから水銀を除去するための新規で効率的な方法及び装置を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、多量の煙道ガス流れから低濃度の水銀を効率的に除去するための方法及び装置を提供することである。

本発明の更なる目的は、熱煙道ガスから水銀を効率的に除去して、煙道ガスダクトの腐

50

食を最小限に抑えるための方法及び装置を提供することである。

それに加えて、本発明の更なる目的は、熱煙道ガスから水銀及び窒素酸化物を同時に除去するための、低コストの方法と装置とを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明のこれらの目的及び他の目的を達成するために、方法の独立請求項に記述するような、煙道ガスから水銀を除去する新規方法を提供する。従って、本発明は、化石燃料エネルギー転換プラントから生じる、水銀及び粒子状固形分を含有する煙道ガスであって、煙道ガスダクトを通り抜ける該煙道ガスから水銀を除去する方法を提供する。該方法は、次の諸工程：(a) 水銀を酸化して $HgCl_2$ にするために、注入位置で煙道ガスダクトの中に、例えば水に溶解した塩化物含有塩を含有する溶液を注入することによって、煙道ガス中の水銀を該溶液と接触させる工程；(b) 工程(a)の前又は後に、前記溶液を少なくとも約300 に加熱する工程；及び(c) 前記煙道ガスから粒子状固形分を除去するための手段を用いて、該煙道ガスから酸化済み水銀を除去する工程；を包含する。

10

【0012】

また、装置の独立請求項に記述するような、煙道ガスから水銀を除去するための新規装置を提供する。従って、本発明は、化石燃料エネルギー転換プラントから生じる、水銀及び粒子状固形分を含有する煙道ガスから水銀を除去するための装置を提供する。該装置は、

排ガスを運搬するための煙道ガスダクト；

20

(i) 例えば水に溶解した塩化物含有塩の溶液を少なくとも約300 に加熱するための手段、及び該溶液を前記煙道ガスダクトの中に注入するための手段、又は(ii) 前記煙道ガス中の水銀を酸化して $HgCl_2$ にするために、前記煙道ガスダクトの上流部分の中に、水に溶解した塩化物含有塩の溶液を注入するための手段；及び

粒子状固形分と該粒子状固形分の上に凝結する酸化済み水銀とを、前記煙道ガスから除去するための手段；

を備えている。

【0013】

煙道ガスが冷える時、煙道ガス中の酸素は、その中のHgの少なくとも一部分を $HgO$ に酸化する。該 $HgO$ のほんの少しの部分は、煙道ガス中のフライアッシュ粒子の上で凝結し(condenses)；従って、粒子状固形分を煙道ガスから除去するための手段(例えば、電気集塵装置又は布フィルター)を用いて、煙道ガスから除去することができる。

30

本発明の基本的な考え方は、煙道ガス中の単体水銀は、溶媒(例えば、水)に溶解した塩化物含有塩を含有する溶液であって、少なくとも約300 に加熱された該溶液と、該単体水銀を接触させることによって、効率良く酸化されて塩化水銀(mercury chlorides)になることである。該溶液中の塩は、加熱を行なっている間、諸分子と諸イオンとに解離する。従って、該溶液を加熱することによって、煙道ガス中の単体水銀を $HgCl_2$ に転化する、該塩の能力は改善される。

【0014】

本発明の好ましい具体例によると、その注入位置は、(i) その位置における煙道ガスの温度が約650 ~ 約980 であり、且つ、煙道ガスダクト中で、該溶液が少なくとも約300 に急速に加熱されるように選定するか、又は(ii) その位置における煙道ガスの温度が約650 を下回り、且つ、該溶液が、煙道ガスダクトの中に注入される前、少なくとも約300 に加熱されるように選定する。

40

本発明の好ましい具体例によると、塩化物含有塩は、塩化アンモニウム( $NH_4Cl$ )である。溶媒(例えば、水)に入っている $NH_4Cl$ の溶液は、煙道ガスの温度が約650 を上回る注入位置で、煙道ガスダクトの中に注入するとき、該溶液中の $NH_4Cl$ は、急速に加熱されて、 $Cl^-$ イオン、 $NH_4^+$ イオン、 $Cl_2$ 分子、 $NH_3$ 分子及び $HCl$ 分子を包含する多くの形態に解離する。煙道ガスが煙道ガスダクト中で冷える時、塩素種は約370 又はそれを下回る温度でHg及び $HgO$ と反応して、大抵 $HgCl_2$ が形

50

成する。NH<sub>4</sub>Cl から形成される塩素種が、単体水銀のほとんどがHgCl<sub>2</sub> に転化するのに十分な滞留時間を持つように、注入位置は煙道ガスダクトの上流部分であるのが好ましい。

【0015】

注入位置は、煙道ガスの温度が約700 を上回り、いっそう好ましくは約800 を上回るような位置であるのが好ましい。これらの温度では、選択的無触媒還元(SNCR)法によって、NH<sub>4</sub>Cl から形成されるNH<sub>3</sub>は、煙道ガスの窒素酸化物濃度を減少させる。しかし、NH<sub>3</sub>とNO<sub>x</sub>との反応速度は、約700 を下回る温度で実質的に低下する。

該エネルギー転換プラントが循環流動床ボイラーを備えている場合、NH<sub>4</sub>Cl 溶液は、該ボイラーの炉の直ぐ下流に〔好ましくは、該ボイラーの炉とホットループサイクロン(hot loop cyclone)の間のチャネルの中に〕注入するのが好都合である。この位置において、該温度は典型的には約800 を上回り、灰分及び未燃焼粒子の濃度は比較的高い。微粉炭燃焼装置を備えているプラントにおいて、NH<sub>4</sub>Cl は、該炉の直ぐ下流であって、温度が典型的には約800 を上回り、排ガスが依然として未燃焼炭素粒子を含有している所に注入するのが好都合である。

【0016】

NH<sub>4</sub>Cl 溶液は、該溶液を煙道ガスダクトの中に注入する前、ある程度(例えば、約100 ~ 約200 に)加熱するのが都合が良い。該溶液の初期温度がいっそう高いことによって、煙道ガスダクト中でNH<sub>4</sub>Cl が多種類のイオン及び分子に解離する速度が高まり、従って、煙道ガスが約370 に冷却される前に所望の塩素化合物及び塩素イオンが確実に形成され、そこでは、重要なHgCl<sub>2</sub> が形成し始める。

本発明のもう1つの好ましい具体例によると、NH<sub>4</sub>Cl 溶液は先ず、該溶液を煙道ガスダクトの中に注入する前、NH<sub>4</sub>Cl 分子が例えばNH<sub>3</sub>及びHCl 分子に解離するように約300 を上回る温度まで加熱する。このようにして、該溶液は、いっそう低い温度で煙道ガスの中に注入することができる。なぜなら、HCl 及び他の塩素化合物及び塩素イオンは、Hg と迅速に反応してHgCl<sub>2</sub> を形成することができるからである。同時に、注入したNH<sub>3</sub>は、例えば選択的触媒還元(SCR)ユニットで、煙道ガスのNO<sub>x</sub>濃度を低減するのに利用することができる。

【0017】

本発明の更にもう1つの好ましい具体例によると、塩化物含有塩は、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)及び塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)から成る群から選定する。他の好ましい塩と同様、これらの塩は、煙道ガスダクトの高温帯域の中に注入して、その中で少なくとも約300 に迅速に加熱することができる。或いは、これらの塩は、煙道ガスダクトのいっそう低い温度の帯域の中に注入する前、少なくとも最低温度に加熱する。最低加熱温度は、塩化物含有塩の形態によって変わるが、最低加熱温度は通常、約300 ~ 約700 の間である。

【0018】

HgCl<sub>2</sub> 分子は、単体水銀と比べて、煙道ガスダクト中のフライアッシュ粒子の上に凝結しようとする傾向が遥かに大きい。十分な量の塩化物含有塩を、上述のように煙道ガスダクトの中に注入するとき、煙道ガスダクト中のほとんど全ての単体水銀は酸化され、残留単体水銀は痕跡レベルに減少する。従来の低温集塵装置は、約130 ~ 約170 の間の温度で配置するのが都合が良く、酸化された水銀又は粒状水銀の約90%より多くを除去するのに使用することができる。該集塵装置は、例えば、電気集塵装置又は布フィルター(fabric filter)である場合がある。これら2つの選択肢では、布フィルターがいっそう効果的であるように思える。このことは、HgCl<sub>2</sub> 分子は、フィルターバッグに回収された粉塵の上に凝結する確率が高いためであると思われる。

【0019】

煙道ガス中のそれら粒子の上にHgCl<sub>2</sub> 分子が凝結する確率を高めるために、フライアッシュの量は、粒子除去装置に回収されたフライアッシュの一部分を煙道ガスダクトに

10

20

30

40

50

戻して循環させることによって、都合良く増大させることができる。循環させるフライアッシュの該一部分は、煙道ガス中のフライアッシュ含有量が少なくとも約  $1 \text{ g} / \text{Nm}^3$  に増大するように選定することが好ましい。煙道ガス中の固形分濃度は、諸変量（例えば、灰の表面多孔性、イオウ酸化物濃度、投入固形分中の塩素濃度、煙道ガスの含水率、及び作動温度）によって決まるが、約  $1000 \text{ g} / \text{Nm}^3$  もの大きさに上昇することがある。

#### 【0020】

循環させるフライアッシュは、それを煙道ガスダクトに戻して送り込む前、処理することも可能であり、そうすることによって、煙道ガスから  $\text{HgCl}_2$  を除去する該フライアッシュの能力が改善される。該フライアッシュを処理する1つの方法には、煙道ガスダクトの中に該フライアッシュを再び送り込む前、該フライアッシュからの最も小さい粒子群から、いっそう大きい粒子を、例えば、サイクロンによって、選別して除くことが包含される。従って、微粒子分級物によって、塩化水銀の除去は増大する。なぜなら、とりわけ、微粒子分級物は表面積が大きく且つ多孔性表面構造を持つからである。このことは、微粒子分級物が、比較的高い未燃焼炭素含有量を有することに関連している。該フライアッシュはまた、その組成に依るが、煙道ガス中の  $\text{HCl}$  の存在下、単体水銀の酸化に触媒作用を及ぼすことがある。この効果は、水銀の酸化に触媒作用を及ぼす物質（例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  又は  $\text{CuO}$  のような微量の金属酸化物）を、循環するフライアッシュに添加することによって高めることができる。

#### 【0021】

水銀の除去は、集塵装置を用いて煙道ガスから除去されなかった  $\text{HgCl}_2$  分子を除去することによって更に改善することができる。残留している  $\text{HgCl}_2$  分子の少なくとも一部分は、煙道ガスダクトの下流に配置した噴霧乾燥機又は洗浄装置に入れた吸収性物質又は吸収性溶液によって除去することができる。

$\text{NH}_4\text{Cl}$  の価格は、活性炭素の価格とほぼ同一である。しかし、 $\text{Hg}$  と、 $\text{Cl}^-$  含有粒子（例えば、 $\text{HCl}$  分子）の間の反応は気相反応であり、物理吸着は全く必要でない。従って、水銀を減少させる同じ効果を得るための  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の所要量は、活性炭素の所要量よりも少ない。また、水銀を減少させるのに活性炭素の使用を回避する場合、該アッシュ中の炭素の増大は回避される。このことによって、該アッシュの有益な使用が改善される。

#### 【0022】

注入するのに使用する塩化物含有塩の量は、使用する燃料の種類（とりわけ、該燃料の水銀及び塩素の含有量）によって決まる。燃料中にいっそう多くの塩素が存在する場合、水銀を十分に酸化するのにいっそう少ない塩が必要である。本発明の好ましい具体例によると、注入される塩化物含有塩の量は、煙道ガス中の塩素濃度が、乾燥燃料供給原料中に  $0.3\%$  の塩素含有量を有する燃焼用燃料から生じると思われる塩素濃度と同等又はそれ未満であるような濃度である。例えば、煙道ガスの望ましい塩素濃度は、 $0.1 \sim 0.2\%$  の塩素含有量を有する燃料によって創り出される塩素濃度（即ち、煙道ガス中の塩素濃度は典型的には、約  $100 \sim 200 \text{ ppm}$ ）に相当することがある。

#### 【0023】

$\text{Hg}$  を  $\text{HgCl}_2$  に酸化するのに、煙道ガス中の  $\text{HCl}$  濃度と  $\text{Hg}$  濃度の間で少なくとも  $100:1$  のモル比を用いるのが都合が良い。水銀濃度が低い場合、煙道ガス中の  $\text{HCl}$  濃度と  $\text{Hg}$  濃度の所要比は、 $100:1$  より遥かに大きい（例えば、 $1000:1$ 、或いは更に大きく  $50000:1$  に達する）ことがある。注入に使用する塩化物含有塩の量の上限は、煙道ガスダクト、又はその中の熱回収表面及び他の装置の如何なる腐食をも回避するという要求によって決定する。

#### 【発明の効果】

#### 【0024】

本発明によって、水銀を含有する煙道ガスの中に塩素種を添加するための新規な方法及び装置であって、注入される塩素の使用方法を改善する該方法及び該装置が提供される。それを注入する位置と、煙道ガスの温度と、注入する塩化物含有塩とを適切に選定するこ

10

20

30

40

50

とによって、塩素のいっそう効果的な使用方法が得られる。これをもとにして、過剰塩素の量は最小限に抑えられ、従って、煙道ガスダクトの腐食は最小限に抑えられる。

本発明は、多くの種類の化石燃料転換プラントに適用することができる。これらプラントには、例えば、循環流動層燃焼装置、気泡流動層燃焼装置、循環流動層ガス化炉、気泡流動層ガス化炉、微粉炭・噴霧燃料燃焼装置、微粉炭・噴霧燃料ガス化炉、及び廃棄物焼却炉が包含される。

【0025】

(諸図面の簡単な記述)

上記の簡単な記述だけでなく、本発明の更なる目的、特徴及び利点もまた、添付図面と併せて考慮したとき、現時点では好ましい(ただし例示的な)本発明に基づく具体例に関する次の詳細な記述を参照することによって、いっそう十分に理解することができるものと思われる。

【実施例1】

【0026】

(好ましい諸具体例の詳細な記述)

図1は、循環流動層燃焼装置12を備えたボイラープラント10を概略的に示す。循環流動層燃焼装置において、燃料と、流動媒体と、(考えられる)吸着剤材料とは、流動化空気(fluidizing air)と共に、炉14中で流動化している。流動化空気は、燃焼用空気導入手段16によって炉に導入する。空気は通常、該炉の多数のレベルで炉14に導入する。しかし、明瞭にするため、図1は、炉の底部に配置されている空気導入手段16のみを示している。炉14で生成される排ガスと、該排ガスと一緒に運搬される層粒子(bed particles)とは、炉14の上部のチャネル18を通過して、固形分セパレータ20に放出する。固形分セパレータ20(通常、サイクロンである)において、大抵の層粒子は、排ガスから分離して、戻しダクト22を経由して炉14に戻す。

【0027】

それら排ガスは、セパレータ20から排ガスダクト24に導く。排ガスダクト24は、排ガスを冷却するための伝熱面26と、蒸気を生成して流動化空気16を加熱するための伝熱面28とを有している。冷却済み排ガスは、集塵装置(dust separator)30に導く。該集塵装置は、静電集塵装置又はバッグフィルタ分離機である場合がある。集塵装置30で、大部分のフライアッシュ粒子及び他の小さい塵粉は、煙道ガスから取り除き、次いで、灰排出管(ash discharge)32を通して排出する。集塵装置30によって清浄化した煙道ガスは、次に、スタック(stack; 積み重ねられたもの)34に導いて、環境に放出する。

排ガスダクト24は、追加のガス清浄器(例えば、 $\text{NO}_x$ 放出量を低減するための触媒; 及び、 $\text{SO}_2$ 放出量を低減するための洗浄装置又は噴霧乾燥器)を備えることができる。しかし、そのような追加のガス清浄器は、図1に示していない。

【0028】

本発明の好ましい具体例によると、水等の溶媒に溶解した塩化物含有塩の溶液は、注入手段36によって、炉14と粒子セパレータ20の間のチャネル18の中に注入する。チャネル18における排ガスの温度は典型的には、少なくとも約700である。従って、塩化物含有塩は、急速に高温(少なくとも約300を上回る温度)まで熱くなって解離し、多くの種類の分子及びイオンになる。使用目的によっては、注入手段36は、排ガスダクト24の上流端(しかし、セパレータ20の下流ではない)に配置するのが好都合である。注入手段36は、第1の熱交換器26の上流に配置するのが好ましい。

【0029】

本発明の好ましい具体例によると、塩化物含有塩は、塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )である。塩化アンモニウムは、排ガス中で、少なくともアンモニア( $\text{NH}_3$ )種と塩素種とに解離する。排ガスが、熱交換器(26及び28)によって約370に冷却されるとき、( $\text{HCl}$ 分子及び $\text{Cl}_2$ 分子及び $\text{Cl}^-$ イオンを含有することもある)形成された $\text{Cl}$ 含有粒子の少なくとも一部分は、 $\text{Hg}$ 原子と反応して、 $\text{HgCl}_2$ 分子を形成する。そ

れら  $\text{HgCl}_2$  分子は、排ガス中に残存している塵粒(dust particles)の上に吸着する傾向があり、従って、集塵装置 30 によって排ガスから除去される。

【0030】

本発明の好ましい具体例によると、灰排出手段 32 は、排出手段 32 によって排出されるフライアッシュの粒子の一部を集塵装置 30 から排ガスダクト 24 に戻して再循環させるための手段 38 を有する灰処理装置を備えている。再循環するフライアッシュは、排ガスダクト 24 の下流部分 40 の中に送り込むのが好ましい。フライアッシュ再循環手段は、再循環するフライアッシュを処理するための処理装置 42 を備えていることがある。フライアッシュを処理するための処理装置 42 は、排ガスダクト 24 の中に送り込むべき最も小さいフライアッシュ粒子を選別するための分離機である場合がある。また、単体水銀の酸化に触媒作用を及ぼす物質（例えば、微量の金属酸化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  又は  $\text{CuO}$ ）を、再循環するフライアッシュに添加することも可能である。

10

【0031】

手段 36 によって注入する塩化物含有塩は、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 及び塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) から成る群から選定してもよい。これらの塩は、排ガスダクト 24 の高温帯域の中に注入したとき、急速に諸分子及び諸イオンを形成する。これらは、 $\text{Hg}$  原子と反応して  $\text{HgCl}_2$  分子を形成することがある。 $\text{HgCl}_2$  分子は、それらフライアッシュ粒子の上に吸着する傾向があり、従って、集塵装置 30 によって集めることができる。

塩化物含有塩を、排ガスダクト 24 の早期段階で注入する場合、排ガスの高温によって、それら分子の急速な解離が引き起こされる。また、この早期注入位置は、該溶液の長期滞留時間を保証するので、約 370 である  $\text{HgCl}_2$  形成の開始温度まで排ガスを冷却するとき、全ての塩の解離が起きてしまう。

20

【0032】

塩化物含有塩として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を使用する場合、結果として得られる  $\text{NH}_3$  分子の形成物は、無触媒  $\text{NO}_x$  還元を行うために使用することができる。具体的に言えば、十分に高い温度（好ましくは、約 700 を上回る温度）で形成された  $\text{NH}_3$  分子は、窒素酸化物を  $\text{N}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  に転化する。また、 $\text{NH}_3$  は、煙道ガス中の粒子結合の水銀の量を増大させることができる。

塩化物含有塩溶液の注入手段 36 は、排ガスダクト 24 の中に該塩化物含有塩溶液を注入する前、該溶液をある程度（例えば、約 100 ~ 約 200 ）加熱するための手段（図示せず）を備えることができる。該溶液のいっそう高い初期温度は、排ガスダクト中で該塩が多くイオンと分子とに解離する速度を高める。このようにして、有意な  $\text{HgCl}_2$  の形成が開始する約 370 に煙道ガスが冷却される前、所望の塩素化合物と塩素イオンとが確実に形成される。

30

【0033】

反応器 12 は、循環流動層燃焼装置である必要はない。該反応器は、気泡流動層燃焼装置、流動層式ガス化炉、微粉炭・噴霧燃料燃焼装置(pulverized fuel combustor)若しくは微粉炭・噴霧燃料ガス化炉、又は廃棄物焼却炉であってもよい。本発明の第 1 の好ましい具体例によると、塩化物含有塩溶液は、上述の反応器又は他の適切な反応器のいずれかの排ガス管路の中に、排ガスの温度が少なくとも約 650 である位置で注入する。そのような位置は、炉 14 の直ぐ下流であるのが好ましいが；使用目的によっては、排ガスダクト 24 の後の方である場合があり；また、好ましくは、第 1 の熱交換器 26 の上流である。

40

【実施例 2】

【0034】

図 2 は、本発明の第 2 の好ましい具体例による、ボイラープラント 10 を概略的に示す。ボイラープラント 10 は、主として、排ガスダクト 24 が、触媒による  $\text{NO}_x$  還元を行なうための触媒ユニット 46 を備えているという点、及び集塵装置 30 の下流に、 $\text{SO}_x$  還元を行なうための洗浄装置 48 が存在するという点で、図 1 に示すボイラープラ

50

トと相違している。洗浄装置 48 の代替物は、集塵装置の下流の噴霧乾燥機である。図 2 は、図 1 に示すような、フライアッシュを再循環させるための手段 38 を示していないが、そのような装置は、ボイラープラント 10 の中に、又は本発明が適用される他のプラントの中にも組み込むことができるかも知れない。

【0035】

図 2 に示すような、本発明の第 2 の好ましい具体例によると、水等の溶媒に溶解している塩化物含有塩の溶液は、熱交換器 26 の下流の位置であって、その位置における排ガスの温度が約 650 を下回り、好ましくは約 370 を上回る該位置へ、手段 36 によって排ガスダクト 24 の中に注入する。排ガスが約 370 まで冷却される前に塩化物含有塩が必要な諸分子及び諸原子に解離されるのを保証するために、その溶液は、該溶液を排ガスダクト 24 の中に注入する前、先ず、熱交換器 44 によって少なくとも約 300 の温度に加熱する。

10

【0036】

手段 36 によって排ガスダクト 24 の中に注入された塩化物含有塩溶液は、塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) である場合がある。塩化アンモニウムが加熱器 44 によって加熱されるとき、解離して、例えば、 $\text{NH}_3$  分子を形成する。従って、解離した塩化アンモニウム溶液を、 $\text{NO}_x$  触媒ユニットの上流に注入することによって、SCR (選択的触媒還元) による  $\text{NO}_x$  還元を行なうのに直ちに利用することのできる  $\text{NH}_3$  分子が提供される。本発明の多くの用途において、塩化物含有塩は、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) 及び塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) から成る群から選定することも可能である。

20

【実施例 3】

【0037】

図 3 は、本発明の第 3 の好ましい具体例による、ボイラープラント 10 を概略的に示す。図 3 は、第 1 の熱交換器 26 の下流に集塵装置 30 を有しているボイラープラントにおいて、水銀の還元を行なう方法を示す。それは、図 1 及び図 2 に示す諸具体例における温度よりもいっそう高い温度である。同様に、 $\text{NO}_x$  触媒ユニット 46 及び空気加熱器 28 が、集塵装置 30 の下流に配置されている。図 3 によると、洗浄装置 48 は、 $\text{NO}_x$  触媒ユニット 46 の下流に配置されている。洗浄装置 48 はまた、例えば、噴霧乾燥器及び追加の粒子分離機によって置き換えることができるかも知れない。

30

【0038】

本発明の第 3 の好ましい具体例によると、図 3 に示すように、塩化物含有塩溶液は、排ガスダクト 24 の部分であって、集塵装置 30 の下流にあり且つ  $\text{NO}_x$  触媒ユニット 46 の上流にある該部分の中に、手段 36 によって注入する。該溶液を手段 36 によって、排ガスダクト 24 の上述の部分の中に注入する前、塩化物含有塩溶液を、加熱器 44 によって少なくとも約 300 に加熱するとき、該溶液は多くの種類の分子及び原子に解離する。1 種以上の塩が解離することによって形成される  $\text{Cl}$  含有粒子であって、 $\text{HCl}$  分子、 $\text{Cl}_2$  分子、及び  $\text{Cl}^-$  イオンの 1 種以上を含有する該  $\text{Cl}$  含有粒子は、排ガス中の水銀と  $\text{HgCl}_2$  分子を形成するのに直ぐ利用することができる。また、多分形成されると思われる  $\text{NH}_3$  は、触媒 46 で、SCR による  $\text{NO}_x$  還元を行なうのに直ぐ利用することができる。

40

【0039】

本発明は、現時点で最も好ましい具体例であると思われる実施例に関連し、例証として、本明細書に記述してきた。しかし、本発明は、開示したそれら具体例に限定されないが、特許請求の範囲に規定する本発明の範囲の中で、本発明の特徴及び他の用途に関する種々のコンビネーション (combinations) 及び (又は) 部分的修正を包含するように意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】本発明の第 1 の好ましい具体例に基づくボイラープラントを概略的に示す。

50

【図2】本発明の第2の好ましい具体例に基づくボイラープラントを概略的に示す。  
【図3】本発明の第3の好ましい具体例に基づくボイラープラントを概略的に示す。

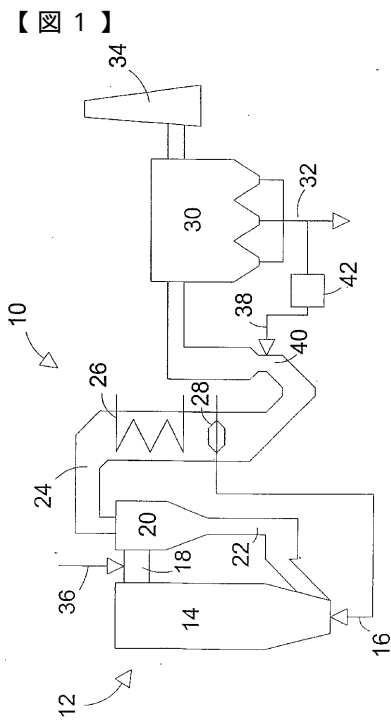


Figure 1

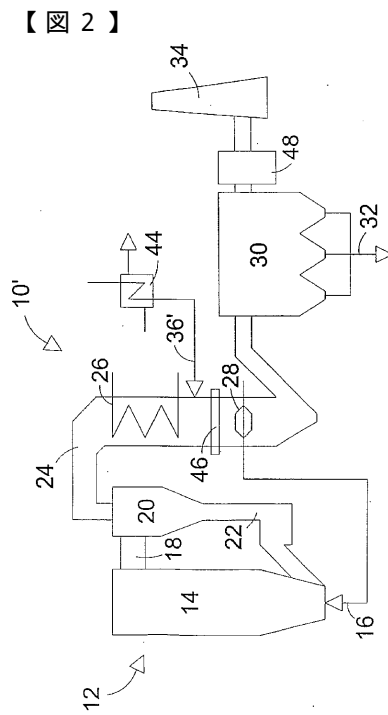


Figure 2

【 3 】

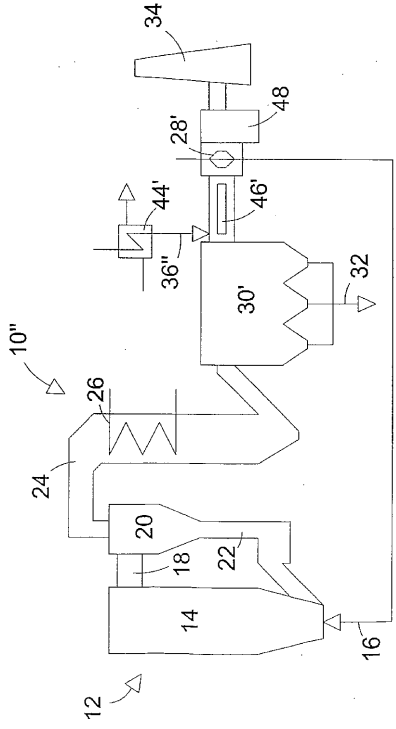


Figure 3

---

フロントページの続き

(72)発明者 セラクマー、クマー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー、ブリッジウォーター、 ロングビュー ロード 240

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開2000-325747(JP,A)  
特開2001-198434(JP,A)  
特開平10-230137(JP,A)  
特開2000-197811(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01D 53/34 - 53/85