

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5455907号  
(P5455907)

(45) 発行日 平成26年3月26日(2014.3.26)

(24) 登録日 平成26年1月17日(2014.1.17)

(51) Int.Cl.

F 1

B 0 1 D	53/50	(2006.01)	B 0 1 D	53/34	1 2 5 B
B 0 1 D	53/77	(2006.01)	B 0 1 D	53/34	Z A B
B 0 1 D	53/34	(2006.01)	B 0 1 D	53/34	1 3 4 B
B 0 1 D	53/68	(2006.01)	B 0 1 D	53/34	1 3 4 D
B 0 1 D	53/64	(2006.01)	B 0 1 D	53/34	1 3 6 A

請求項の数 16 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-521439 (P2010-521439)
(86) (22) 出願日	平成20年8月22日 (2008.8.22)
(65) 公表番号	特表2010-536549 (P2010-536549A)
(43) 公表日	平成22年12月2日 (2010.12.2)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/061013
(87) 國際公開番号	W02009/024612
(87) 國際公開日	平成21年2月26日 (2009.2.26)
審査請求日	平成23年8月18日 (2011.8.18)
(31) 優先権主張番号	102007039926.1
(32) 優先日	平成19年8月23日 (2007.8.23)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	509305321 カールスルーア・インスティトゥート・ フェア・テヒノロギー Karlsruher Institut für Technologie ドイツ連邦共和国, 76131 カールス ルーエ, カイザーシュトラーセ 12 Kaiserstrasse 12, 7 6131 Karlsruhe, Ger many
(73) 特許権者	510050236 イエータヴェルケン ミルイエー アクツ イエブーラーク スウェーデン国 イエーテボリ (番地な し)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排ガスの浄化法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の工程 :

1. 排ガスから二酸化硫黄を、第一のスクラバー段階 (c) においてアンモニア又はアンモニウム化合物によって部分的に分離し、
2. 該排ガスを、次いで第二のスクラバー段階 (d) に移送し、
3. 第一のスクラバー段階 (c) において分離されなかった二酸化硫黄を、第二のスクラバー段階 (d) に酸化剤を添加することによって硫酸へと酸化し、且つ分離し、それによって、第一のスクラバー段階 (c) から放出されたアンモニアを同時に、形成された硫酸と一緒に第二のスクラバー段階 (d) において分離する、

工程を含む、排ガスの浄化法であって、

10

第二のスクラバー段階 (d) における酸化を、過酸化水素の添加により実施し、

第一のスクラバー段階 (c) において、可変の所望の pH 値を、アンモニアの制御された添加によって 4 ~ 6 の範囲に調節し、かつ第二のスクラバー段階 (d) における pH 値が 1 ~ 5 の範囲にあることを特徴とする排ガスの浄化法。

## 【請求項 2】

前記所望の pH 値を、2 ~ 4 の範囲にある第二のスクラバー段階 (d) における pH 値に基づいてカスケード制御によって調節することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

排ガス中のアンモニアに対する二酸化硫黄のモル濃度比が、第二のスクラバー段階 (d)

20

)に入る前に0.5~2の間にあることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

**【請求項4】**

第一のスクラバー段階後の排ガス中の二酸化硫黄に対する酸化剤の添加量のモル比が1~2であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項5】**

第一のスクラバー段階後の排ガス中の二酸化硫黄に対する酸化剤の添加量のモル比が1~1.5であることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項6】**

第一のスクラバー段階後の排ガス中の二酸化硫黄に対する酸化剤の添加量のモル比が1.2~1.3であることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。 10

**【請求項7】**

第二のスクラバー段階におけるpH値が2~4の間にあることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項8】**

第二のスクラバー段階におけるpH値が3であることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項9】**

水、硫酸及び硫酸アンモニウム及び過剰の過酸化水素の混合物を、第二のスクラバー段階から第一のスクラバー段階へと返送することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。 20

**【請求項10】**

塵埃(a)の分離が、両スクラバー段階(c、d)の前段階で行われることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項11】**

織物フィルター又は電気フィルター(a)を、塵埃の分離のために用いることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項12】**

塵埃の分離後及び二酸化硫黄の分離前に、塩酸及びフッ化水素酸及びHgCl<sub>2</sub>を分離することを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項13】**

排ガスを、塩酸及びフッ化水素酸の分離中に水噴射によって飽和温度に冷却することを特徴とする、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。 30

**【請求項14】**

HgCl<sub>2</sub>分離中にpH値を-1~3に調節することを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項15】**

HgCl<sub>2</sub>分離中にpH範囲を0~2の間に調節することを特徴とする、請求項1から14までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項16】**

請求項1から15までのいずれか1項記載の方法を実施するための装置であって、 40

a) 排ガスからフライアッシュ(6)を分離するための塵埃分離器(a)と、

b) 該塵埃分離器(a)で処理された排ガスを冷却するための急冷装置(17)、及び排ガスから塩酸及びフッ化水素酸を分離するためのスクラバー装置(b)と、

c) 該スクラバー装置(b)で処理された排ガス中に、管(10)およびスクラバー循環流(20)を介してアンモニアを添加することによって、排ガス中の二酸化硫黄を、硫酸アンモニウム及び/又は亜硫酸アンモニウム水溶液の形で導管(19)を介して系外に排出するとともに、導管(11)を介して排ガスを第二のスクラバー装置(d)に移送するための第一のスクラバー装置(c)と、

d) 該第一のスクラバー装置(c)で処理された排ガス中に、管(12)およびスクラバー循環流(20)を介して過酸化水素水溶液を添加することによって、排ガス中に残存

する二酸化硫黄及びアンモニアをそれぞれ硫酸および硫酸アンモニウムとして分離するとともに、分離した硫酸及び硫酸アンモニウム並びに添加した過剰の過酸化水素の水溶液を導管(5)を介して第一のスクラバー装置(c)に返送する、酸化プロセスのための第二のスクラバー装置(d)とを含む装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願は、2007年8月23日付けで申請されたDE102007039926.1に対して優先権を主張する。先立つ出願の全体の開示内容は、本出願の開示内容の部分を成すとみなされるべきであり、且つ、ここに参照によって組み込まれる。

【0002】

本発明は、排気ガスを浄化するための、特に排気ガスから二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)を分離するための方法及び装置、且つ同時にアンモニア(NH<sub>3</sub>)の放出及びそれから生じる硫酸アンモニウムのエーロゾルの形成の防止に関する。

【0003】

先行技術から、排ガスを浄化するためのいくつかの方法が公知である。例えば、排ガスから二酸化硫黄を除去するための方法がDE3733319C2に記載される。それは、水を用いた洗浄による塩酸及びフッ化水素酸の分離のためのダストフィルター及び急冷スクラバーフレーム段階後に3段階の向流装置がセットされている、二酸化硫黄を分離するための三段階の向流スクラバー法に関する。二酸化硫黄のスクラバー法の最初の二段階はアンモニアの添加によって運転され、第三の段階で、放出されたアンモニアを分離するために硫酸が添加される。

【0004】

DE19731062C2から、煙道ガス、特に発電所の排ガス及びごみ焼却炉の排ガスから酸性ガスを分離するための方法が公知である。二酸化硫黄を分離するための二段階の向流スクラバー法が記載される。ダストフィルター及び急冷/スクラバーフレーム段階が、水を用いた洗浄による塩酸及びフッ化水素酸の除去のために、二酸化硫黄の分離の前に据え付けられている。最初の段階のスクラバー循環処理において、亜硫酸アンモニウム/亜硫酸水素アンモニウムが酸素含有ガスにより硫酸アンモニウムに酸化される。

【0005】

EP0778067B1は、異なる量の酸性成分で煙道ガスを浄化するための装置及び該装置の運転法を開示する。水を用いた洗浄による塩酸及びフッ化水素酸の分離のためのダストフィルター及び急冷/スクラバーフレーム段階後に、二酸化硫黄を分離するための向流スクラバー処理が配置されている。

【0006】

EP0212523は、アンモニアの添加及びスクラバー底部での空気の添加による硫酸塩への酸化を伴う一段階の向流スクラバー法を開示する。

【0007】

過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の水溶液中への吸収による排ガス中のSO<sub>2</sub>濃度の測定は、VDI規格2462, Journal 2に記載されている。

【0008】

DE4036899C2及びUS3,760,061は、過酸化水素によって硫酸の形成下でSO<sub>2</sub>を分離するための排ガスの浄化法を開示する。

【0009】

もっぱらアンモニアを添加することによる先に公知のスクラバー法では、二酸化硫黄の分離は不完全にしか成功しない。なぜなら、アンモニアの放出を防止するために低いpH値が使用されなければならないからである。第三のスクラバーフレーム段階での硫酸の添加によって(DE3733319C2)、2つの予め据え付けられたアンモニアスクラバーフレーム段階から放出されたアンモニアが分離され得る。しかしながら、そのようなスクラバー酸性溶液

10

20

30

40

50

の場合、 $\text{SO}_2$ の分離はほぼ起こらない。必要とされる硫酸のための費用に加えて、特に硫酸の供給によって生成されたアンモニアチャージを浄化及び処分するための付加的な費用が欠点である。これらの経済的なデータは、特にこの方法をごみ焼却炉において用いる場合に重要である。

#### 【0010】

従って本発明の目的は、排ガスから二酸化硫黄を効果的に分離し、且つ同時にアンモニアの放出及びそれから生じる硫酸アンモニウムのエーロゾルの形成を回避する方法を提供することである。この問題は、以下の工程を有する方法によって解決される：

1. 排ガスから二酸化硫黄を、第一のスクラバー段階（c）においてアンモニア又はアンモニウム化合物によって部分的に分離し、10

2. 該排ガスを、次いで第二のスクラバー段階（d）に移送し、

3. 第一のスクラバー段階（c）において分離されなかった二酸化硫黄を、第二のスクラバー段階（d）に酸化剤を添加することによって硫酸へと酸化し、且つ分離し、それによつて、第一のスクラバー段階（c）から放出されたアンモニアを同時に、形成された硫酸と一緒に第二のスクラバー段階（d）において分離する、工程を含む、排ガスの浄化法であつて、第二のスクラバー段階（d）における酸化を、過酸化水素の添加により実施し、第一のスクラバー段階（c）において、可変の所望の pH 値を、アンモニアの制御された添加によって 4 ~ 6 の範囲に調節し、かつ第二のスクラバー段階（d）における pH 値が 1 ~ 5 の範囲にあることを特徴とする排ガスの浄化法。

#### 【0011】

従つて本発明による方法は、2段階のスクラバーの組み合わせから成り、二酸化硫黄の一部は、第一のスクラバー段階でアンモニアによって分離され、且つ第二の段階で、第一のスクラバー段階において分離されなかった二酸化硫黄は、酸化剤によって分離され、特に過酸化水素が酸化剤として用いられる。酸化剤、有利には過酸化水素の添加は、第二のスクラバー段階に入る  $\text{SO}_2$  チャージを考慮して少なくとも化学量論量で行われる。特に有利なのは、第二のスクラバー段階に入る二酸化硫黄のチャージを考慮して僅かに増大した量の酸化剤である。2つのスクラバー段階は、1つ以上の湿式スクラバー循環装置を備えていてよい。スクラバー段階内の該湿式スクラバー循環装置は、それぞれ固有の又は共通の底部を有していてよい。

#### 【0012】

個々のスクラバー段階のスクラバー溶液（洗浄排水）は、排ガスに対して向流で導いてよい。有利には、第二のスクラバー段階において形成された硫酸 / 硫酸アンモニウム溶液混合物及びその中に存在する過剰量の過酸化水素は、予め据え付けられた第一のスクラバー段階に返送される。

#### 【0013】

本発明による第一のスクラバー段階で、アンモニアが、有利にはアンモニア水溶液の形で添加される。アンモニアに代わって、他のアンモニウム化合物、例えば炭酸アンモニウムも同様に使用可能である。スクラバー溶液中の  $\text{SO}_2$  の分離の間、pH 値はスクラバー溶液中で減少する。アンモニア又はアンモニア水溶液の制御された添加によって、pH 値は 4 ~ 6 の制御範囲で可変的に保たれる。これらの条件下で、排ガス中の二酸化硫黄は高い割合で分離される。1つのスクラバー段階における二酸化硫黄の典型的な分離率は、約 4 ~ 6 の pH 値で約 30 ~ 90 % である。より低い pH 値により  $\text{SO}_2$  の分離度は減少し、且つより高い pH 値により増加する。アンモニアは逆に挙動する。pH 値が落ちると、 $\text{NH}_3$  の放出は減少し、且つ pH 値が増大すると、アンモニアの放出される量は増大する。

#### 【0014】

第一の段階で、最初に形成された亜硫酸アンモニウムの著しい酸化が、煙道ガス中に存在する酸素によって行われる。酸素による酸化の効果は、煙道ガス及びスクラバー液との強力な接触によって最大化され得る（物質交換の大きい面積、スクラバー溶液対排ガスの高い比率）。 $\text{O}_2$  含有の煙道ガス又は空気の湿式スクラバー循環装置中の分散化は、酸

10

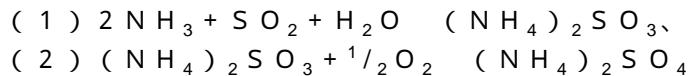
20

30

40

50

化度の増大に更に寄与し得る。詳細には、生成物は以下の反応に従って形成される：



該反応によって形成された亜硫酸アンモニウム又は硫酸アンモニウム溶液は、スクラバー溶液のpH値及び温度に依存するアンモニア分圧によって特徴付けられる。アンモニアの分圧は、低いpH値で減少する。二酸化硫黄の分離は、同様にpH値が減少するにつれて減少することが欠点である。4~6の範囲のpH値で、二酸化硫黄の十分に高い分離及びアンモニアの適度な放出が保証される。

#### 【0015】

2段階の方法のために、第一のスクラバーパー段階後の排ガス中のNH<sub>3</sub>に対するSO<sub>2</sub>のモル濃度比は、有利には0.5であり、更に有利には0.5~2の範囲にあり、特に有利には0.5~1の範囲にある。SO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>のモル濃度は、第二のスクラバーパー段階でのpH値により制御され得る。すなわち、第一のスクラバーパー段階での所望のpH値は、第二のスクラバーパー段階のpH値（所望の値とは異なるpH値）に基づいてカスケード制御により制御される。第二のスクラバーパー段階でのpH値の減少は、SO<sub>2</sub>の過剰を意味し、且つpH値の増大は、第二のスクラバーパー段階に入る前の排ガス中のNH<sub>3</sub>の過剰を意味する。第二のスクラバーパー段階でのpH値は、1~5の範囲、有利には2~4の範囲で具体的に設定され、第二のスクラバーパー段階でのpH値は、例えば約3に設定される。第二のスクラバーパー段階でのpH値が、特定値（例えばpH<3）を下回る場合、第一のスクラバーパー段階でのpH値は、自動的に制御ループにより増大する。結果として、第一のスクラバーパー段階でのSO<sub>2</sub>の分離度及びNH<sub>3</sub>の放出は増大する。これにより第二のスクラバーパー段階でのpH値は増大する。第二のスクラバーパー段階でのpH値（例えばpH>3）が増大することにより、第一のスクラバーパー段階の所望のpH値は減少する。結果としてSO<sub>2</sub>分離は減少し、且つ第一のスクラバーパー段階でのNH<sub>3</sub>の放出は低減する。この帰結として、第二のスクラバーパー段階でのpH値は減少する。制御ループの中継によって、2段階のスクラバーパー法は最適な形で制御され得、すなわち、第二のスクラバーパー段階でのpH値は約3に維持され、それゆえ第一のスクラバーパー段階後の排ガス中のNH<sub>3</sub>に対するSO<sub>2</sub>のモル濃度比は、例えば約0.5~1の所望の範囲で維持される。

#### 【0016】

工業処理、例えばごみ焼却炉の排ガス中のSO<sub>2</sub>濃度は、不均一な燃焼組成物の結果として著しく変動し得る。これは第一のスクラバーパー段階の最適なpH値が固定値にはなり得ないことを意味する。従って第一のスクラバーパー段階の最適な所望のpH値は、約4~6の比較的広い範囲内で変化してよい。第一のスクラバーパー段階における可変の所望のpH値への制御は、NH<sub>3</sub>を第一のスクラバーパー段階のスクラバーパー循環処理に供給することによってなされる。2つのスクラバーパー段階の中継及びpH値変動率の上述の制御（制御ループカスケード）によって、該処理は、第一のスクラバーパー段階前の排ガス中のSO<sub>2</sub>濃度が変化する場合ですら最適な範囲（最小化されたH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消費）で操作することができる。

#### 【0017】

第一のスクラバーパー段階後、約0.5~1の化学量論モル比であるべき少量の二酸化硫黄及びアンモニアが排ガス中に残されている。

#### 【0018】

次いで該排ガスは、第二のスクラバーパー段階に移送される。第二のスクラバーパー段階に入る前の排ガス中で測定される二酸化硫黄濃度に依存して、それから酸化剤が第二のスクラバーパー段階に添加される。SO<sub>2</sub>分離は、pH値とは実質的に無関係に、スクラバーパー溶液中への酸化剤の少なくとも化学的量論量の添加によってなされる。有利なのは、酸化剤としての過酸化水素の添加である。しかしながら、他の酸化剤、例えばオゾン、過酸化ナトリウム又は過酸化カリウムも考慮に入れてよい。酸化剤、有利には過酸化水素の要求される量は、第二のスクラバーパー段階に入る前の排ガス中のSO<sub>2</sub>チャージに対して少なくとも化学量論比で用いられる。代替的に、第二のスクラバーパー段階後の処理ガス中のSO<sub>2</sub>濃度も、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>供給のための制御パラメーターとして用いることができる。

10

20

30

40

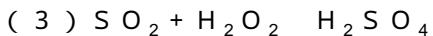
50

## 【0019】

酸化剤の添加を制御する更なる一可能性は、第二のスクラバー段階のスクラバー循環処理における酸化剤の濃度の直接的又は間接的な測定によって行うことができる。

## 【0020】

有利には、第二のスクラバー段階に入る前の排ガス中の二酸化硫黄チャージに対する添加される過酸化水素の量のモル比は、約1～2、有利には約1～1.5、特に有利には1.2～1.3の範囲である。過酸化水素の添加によって、二酸化硫黄は、硫酸の形成下で実際に定量的に分離される：



第一のスクラバー段階後の排ガス中に依然として残るアンモニアは、第二のスクラバー段階でも分離される。このために酸化から生じる硫酸が用いられる。 10



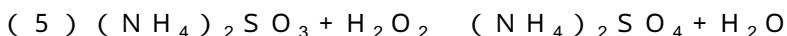
第二のスクラバー段階は、酸性( $\text{pH} < 7$ )で実施されるので、結果として硫酸性硫酸アンモニウム溶液が生じる。 $\text{SO}_2$ に対する割合が有利には僅かに過化学量論量の $\text{H}_2\text{O}_2$ 供給により、第二のスクラバー段階のスクラバー溶液は依然として未消費 $\text{H}_2\text{O}_2$ の低い残留量を含有することになる。

## 【0021】

第二のスクラバー段階の $\text{pH}$ 値は、有利には1～5、更に有利には2～4及び殊に最適な形では約3である。第二のスクラバー段階の $\text{pH}$ 値は、第一のスクラバー段階の可変の所望の $\text{pH}$ 値の適切なカスケード制御によって維持される。 20

## 【0022】

硫酸、硫酸アンモニウム及び未使用の酸化剤、例えば過酸化水素の混合物は、有利には、第一のスクラバー段階に返送することができる。次いで比較的少量で存在する硫酸は、第一のスクラバー段階で、添加されたアンモニアと反応し硫酸アンモニウムが生じる。一緒に返送された過剰の過酸化水素は、有利には、依然として存在する亜硫酸アンモニウムを酸化して硫酸アンモニウムが生じ、且つそれによって排ガスからの残留酸素により行われる酸化プロセスを補助する。



本発明による処理によって、二酸化硫黄は実際に定量的に分離される。第二のスクラバー段階で形成された硫酸は、予め据え付けられた段階で放出されるアンモニアをほぼ完全に吸収する。従って本発明による方法により、第二のスクラバー段階後に $\text{SO}_2$ 及びアンモニアの極端に低い処理ガス濃度に達し得る。 30

## 【0023】

スクラバー装置として、上記のスクラバー段階は、空の噴霧吸收塔及び/又は洗浄水が加圧される内部構造物、例えば不規則充填物又は篩板又はノズル板を有するスクラバーとして、しかしながら気泡塔としても構成されていてよい。個々の段階の操作は、並流、向流又は交流で原則的に行うことができる。個々のスクラバー段階には、有利には、液滴分離器、例えば纖維パッケージ、湿式電気フィルター又は慣性フィルター(例えばサイクロン分離器)が備え付けられている。

## 【0024】

上記のスクラバー段階は、更なる浄化段階によって補うことができる。例えば粗ガス、例えばごみ焼却炉からの粗ガスから、個々のフィルターを用いることによってフライアッシュを取り除くことができる。それは例えば、処理されるべきガスからフライアッシュ又は他の塵埃が放出されるように、繊物フィルター又は電気フィルターを二段階の $\text{SO}_2$ スクラバープロセスの前に予め据え付けてよいことを意味する。 40

## 【0025】

その上、例えば塩酸又はフッ化水素酸を、第二の段階の $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ スクラバープロセスに入る前に取り除くことが有利である。例えば高温の煙道ガス中に水を噴射することによって、飽和温度に冷却してよい。ごみ焼却炉の場合、急冷処理に際して水蒸気飽和温度は約60～65℃である。水冷において、例えば塩酸及びフッ化水素酸、しかし $\text{HgC}$  50

$\text{I}_2$ も（ごみ焼却炉の場合に重要）、同時に - 1 ~ 3、有利には 0 ~ 2 の低い pH 値で吸収することができる。これらの条件下では、形成された塩酸水溶液中の二酸化硫黄は一様に分離されない。

【0026】

例えば、塩酸及びフッ化水素酸の除去は、例えば洗浄水が加圧される不規則充填物、多孔板塔を有する装置、しかしながら液滴分離器をそれぞれ備え付けている気泡塔又は噴霧吸収塔を有する装置により達成することができる。スクラバー処理の洗浄水の導通は、直流、向流又は交流の方法として実施することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明による排ガスの浄化用装置を示す図

10

【図2】第一のスクラバー段階後の排ガス中の  $\text{SO}_2$  濃度及び  $\text{NH}_3$  濃度の pH 値に基づく基本的な依存関係を示す図

【0028】

以下で本発明を、排ガスの浄化用装置に関する図1に記載された実施例を参照することによって説明する。

【0029】

粗ガス 16 からフライアッシュ 6 をフィルター (a) ( 例えば織物フィルター又は電気フィルター ) で取り除く。急冷装置 17 で、飽和温度への排ガスの冷却を水 18 の噴射によって行う。煙道ガスを冷却するための水 18 の噴射は、スクラバー段階 b からの洗浄水と取り替え又は補充してもよい。この場合、急冷装置 17 及びスクラバー段階 (b) の共通のスクラバー底部が有利である。急冷装置 17 で、煙道ガスの冷却に加えて、 $\text{HCl}$  及びフッ化水素酸及びまた  $\text{HgCl}_2$  の部分的な分離も行う。

20

【0030】

続く段階 (b) で、次いで塩酸及びフッ化水素酸のほぼ完全な分離を、3を下回る、有利には 2 ~ 0 の pH 値で実施する。該 pH 値は、分離される洗浄水対搬入される  $\text{HCl}$  チャージの比率及び / 又は中和剤、例えば  $\text{NaOH}$  又は  $\text{Ca(OH)}_2$  の制御された添加によって調節することができる。急冷及び段階 (b) の 2 つのスクラバー処理は、共通のスクラバー底部を有していてよい。本発明による実施例において、液滴分離器 15 を用いる。該装置には不規則充填物 14 が備え付けられている。洗浄水は循環流 20 として向流で不規則充填物 14 を介して排ガスに送られる。

30

【0031】

分離された洗浄水 7 ( 塩酸及びフッ化水素酸水溶液及び該水溶液中に分離された  $\text{HgCl}_2$  ) 及び蒸発水の量を、新鮮な水 8 及び / 又は 18 で置き換えることにより、実際に水循環における洗浄水の一定の体積を維持する。

【0032】

次いで該排ガスを、導管 9 を介して第一のスクラバー段階 (c) に導通する。アンモニア水溶液 10 のスクラバー循環流 20 への添加を制御することによって、可変の所望の pH 値を 4 ~ 6 の範囲で調節する。第一のスクラバー段階の所望の pH 値の出発値は、第二のスクラバー段階 (d) の pH 値 ( pH 値変動 ) に基づいてカスケード制御により行う。排ガス中の残留酸素の酸化作用及びアンモニアの添加によって、二酸化硫黄を、主として硫酸アンモニウムの形で、且つ少量のみを亜硫酸アンモニウムの形で分離し、且つ導管 19 を介して水溶液として分離する。可変の所望の pH 値に基づいて調整される第一のスクラバー段階の方法によって、> 0.5、有利には 0.5 ~ 1 の範囲のアンモニアに対する二酸化硫黄のモル濃度比を、排ガス 11 中で第一のスクラバー段階後に調節する。

40

【0033】

次いで該排ガスを、導管 11 を介して第二のスクラバー段階 (d) に導通する。ここで過酸化水素水溶液を、導管 12 を介して水循環流 20 に添加する。二酸化硫黄に対する過酸化水素の化学量論比は、本発明の実施例で 1.3 である。

【0034】

50

第一のスクラバー段階( c )における所望の pH 値を適切に制御することによって、第二のスクラバー段階( d )における pH 値を、2 ~ 4 の間の値、有利には約 3 の一定の値で維持する。第一のスクラバー段階( c )における pH 値の所望の値の出発値を調整することにより、二酸化硫黄の分離及び NH<sub>3</sub> の放出を間接的に制御する。第二のスクラバー段階( d )に入る前の排ガス 11 中の SO<sub>2</sub> 濃度の測定のためのガス分析( 非図示 )によつて、第二のスクラバー段階( d )への過酸化水素 12 の供給の制御を行う。過酸化水素は、過剰量で( 1 ~ 2 の範囲の化学量論で )、有利には 1 . 3 で添加する。

#### 【 0 0 3 5 】

第二のスクラバー段階( d )で生成された硫酸及び硫酸アンモニウム及び未使用の過酸化水素の混合物を、導管 5 を介して第一のスクラバー段階( c )に返送する。净化された排ガスを、第二のスクラバー段階( d )から導管 13 を介して分離する。10

#### 【 0 0 3 6 】

図 2 は概略的に、第一のスクラバー段階( c )後の排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度及び NH<sub>3</sub> 濃度の pH 値に基づく基本的な依存関係を示す。第一のスクラバー段階( c )後の排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度変化は、第一のスクラバー段階( c )の pH 値及び粗ガス濃度の pH 値に依存する。曲線 1 は、低い SO<sub>2</sub> 粗ガス濃度での SO<sub>2</sub> 処理ガス濃度の変化を例示的に示し、且つ曲線 2 は、高い粗ガス濃度での変化を例示的に示す。NH<sub>3</sub> の放出は、本質的に第一のスクラバー段階の pH 値に依存する。これは可変の SO<sub>2</sub> 粗ガス濃度の場合に第一のスクラバー段階の pH 値の最適な動作点が、定義された SO<sub>3</sub> / NH<sub>3</sub> モル濃度比を維持するために約 4 ~ 6 の範囲内にあることを意味する。それゆえ定性的に際立った個々の最適な動作点 A 及び B が出される。従つて低い SO<sub>2</sub> 粗ガス濃度では、高い SO<sub>2</sub> 粗ガス濃度の場合より低い pH 値に調節する。第二のスクラバー段階( d )の pH 値に基づいてカスケード制御により、第一のスクラバー段階( c )における所望の pH 値を、排ガス中の SO<sub>2</sub> 及び NH<sub>3</sub> のモル比が第一のスクラバー段階( c )後に 0 . 5 ~ 1 の範囲となるように 4 ~ 6 の範囲に調節する。20

#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 0 3 7 】

5 導管、 6 フライアッシュ、 7 洗浄水、 8 水、 9 導管、 10 アンモニア水溶液、 11 排ガス、 12 導管、 13 導管、 14 不規則充填物、  
15 液滴分離器、 16 粗ガス、 17 急冷装置、 18 水、 19 導管、30  
20 スクラバー循環流、 a フィルター、 b スクラバー装置、 c 第一のスクラバー段階、 d 第二のスクラバー段階

【図1】

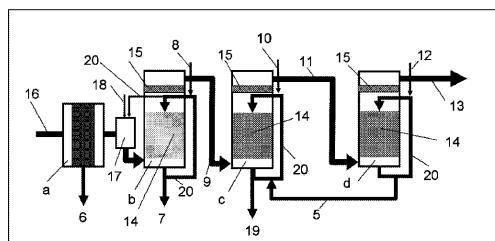
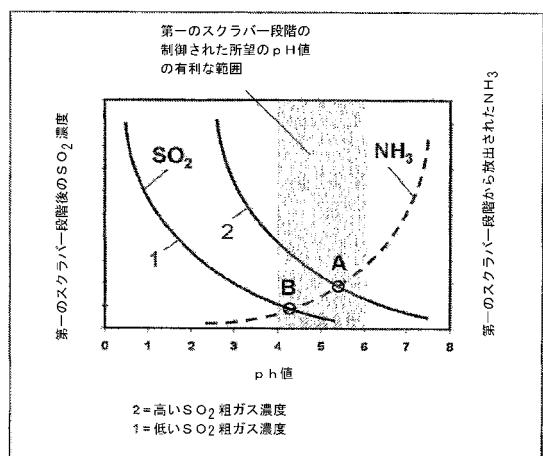


Fig. 1

【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.CI.

F I

B 0 1 D 53/34 1 2 2 Z

(74)復代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 ハンス フンズィンガー

ドイツ連邦共和国 ヴァインガルテン ルーレンダーヴェーク 1

(72)発明者 マーティン カールソン

スウェーデン国 イエーテボリ メランガータン 13ベ-

(72)発明者 スヴェン アンダーソン

スウェーデン国 ヒズィングス バッカ ヒエルスガーズガータン 9

(72)発明者 ウルフ ヘグ

スウェーデン国 メルンリュック スクーグスヴェーゲン 69

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開昭50-104169(JP,A)

特開昭61-090724(JP,A)

特表2000-511108(JP,A)

特開昭50-057985(JP,A)

特開昭52-027068(JP,A)

特開昭60-153923(JP,A)

特開平03-275125(JP,A)

特開2000-070666(JP,A)

特開昭49-089675(JP,A)

特開平11-137959(JP,A)

特開平09-248422(JP,A)

特開平05-192536(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

B 0 1 D 53 / 34