

(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
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/053058 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 7/42 (2006.01) *C04B 7/60* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068376
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 19 日(19.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西岡 朝明(NISHIOKA, Asaaki) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 電気化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉野 亮悦(YOSHINO, Ryoetsu) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 松尾 靖史(MATSUO, Yasufumi) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 中島 一平(NAKAJIMA, Ipppei)

[JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 齊藤 智己(SAITO, Tomomi) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 大森 博昭(OHMORI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

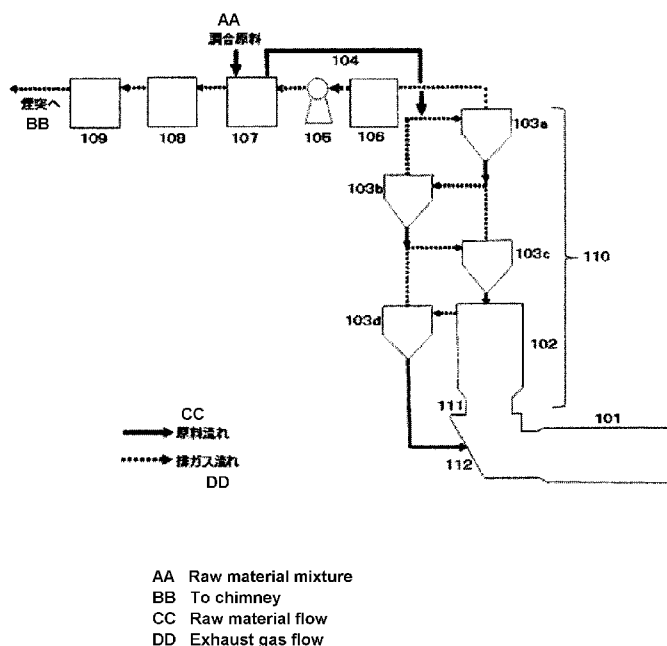
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3 丁目 1 3 番 1 1 号油脂工業会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

[続葉有]

(54) Title: CEMENT CLINKER MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: セメントクリンカーの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a cement clinker manufacturing method capable of effectively suppressing the concentration of dioxins in the exhaust gas without significantly changing the process. The cement clinker manufacturing method comprises a step of producing a modified cement clinker raw material mixture by adding slaked lime having a terminal settling velocity from 0.5 to 10 cm/sec to a cement clinker raw material mixture, and a step of introducing the modified cement clinker raw material mixture to the pre-heater of a cement clinker production facility equipped with a pre-heater and a kiln.

(57) 要約: 本発明は大幅なプロセスの変更をせずに、排ガス中のダイオキシン類の濃度を効果的に抑制することのできるセメントクリンカーの製造方法を提供する。セメントクリンカー調合原料中に、終末沈降速度が0.5～10 cm/secである消石灰を添加することで改質されたセメントクリンカー調合原料を作製する工程と、プレヒーター及びキルンを備えたセメントクリンカー製造設備のプレヒーターに当該改質されたセメントクリンカー調合原料を投入する工程を含むセメントクリンカー製造方法。



(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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 : セメントクリンカーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セメントクリンカーの製造方法に関し、とりわけ、SP（サスペンションプレヒーター）付セメントキルン設備やNSP（ニューサスペンションプレヒーター）付セメントキルン設備などのセメントクリンカー製造設備におけるセメントクリンカーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、都市ゴミ等の一般廃棄物や事業活動に伴う産業廃棄物を処理する焼却炉等では排気ガスから有害物質であるダイオキシン類が発生しやすい。ダイオキシン類は、150～500℃で分解、再合成を繰り返す。ダイオキシン類の抑制対策としては、800℃以上の高温で、十分燃焼させ、焼却炉を還元雰囲気としない事、及び、500℃以下での排気ガスの冷却速度を大きくする事、等が示されてきている。

[0003] 800℃以上の高温で、十分燃焼させ、焼却炉を還元雰囲気としない事としては、「中小企業総合事業団化学物質安全対策用マニュアル平成13年1月」や「廃掃法施行規則の一部を改正する省令、平成9年12月1日施行、厚生省令第65号」等において、構造規準として、燃焼ガスの温度が800℃以上の状態で、2秒以上滞留できる燃焼室を設置することや、燃焼ガスの温度をおおむね200℃以下に冷却出来る冷却設備を設置すること、維持管理基準として、燃焼室への燃焼ガス温度を800℃以上に保つことや、集じん器に流入する燃焼ガスの温度を、おおむね200℃以下に冷却することが示されている。

[0004] 一方、500℃以下での排気ガスの冷却速度を大きくする事例としてはセメントプラントでの事例が挙げられる。図1に示す通り、セメントプラントでは、キルン排ガスは、約1,000℃のキルン窯尻からサイクロンで調合原料を、向流により、脱炭酸させ、サイクロン上段で約400℃となり、ボ

イラーで水を蒸発、加熱蒸気を発生させる事により急冷され、ボイラー出口で約250℃迄、冷却される為、約400℃から約250℃への冷却速度が大きい為、一般の都市ゴミ等の産業廃棄物を処理する焼却炉と比較して、ダイオキシン類の発生が抑制される。

[0005] しかし、近年の循環型社会形成法の普及によりセメントプラントでの産業廃棄物使用量が増加しており、排熱発電ボイラーを有するSP、及びNSP付セメントキルン設備を用いても、塩素等を有する産業廃棄物のセメントプラントでの原単位の増加により、キルン排ガスからのダイオキシン類の発生量は増加している。

[0006] 又、セメントプラントで、原燃料消費及び動力消費により排出されるCO₂は、原料中石灰石の熱分解、燃料中石炭等の燃焼、エネルギー起源による動力消費からのCO₂から形成される。CO₂は、地球温暖化ガスである為、これらの原燃料消費及び動力消費によるエネルギーを低減する事は、重要な技術である。

[0007] 以下、実例を用いて従来の過去の技術を更に明確に説明する。

一般に、セメントプラントにおけるセメントクリンカー製造設備は、図1に示す通り、複数のサイクロン103a、103b、103c、103dを有するプレヒーター110、プレヒーター110からのキルン排ガスを熱交換して排熱発電を行う為の排熱発電用ボイラー106及び調合原料をセメントクリンカーに焼成する為のキルン101を主要部として構成される。上段のサイクロン103aに投入された調合原料は、上段約400℃のプレヒーター110でキルン101からの排ガスと向流を形成し、熱交換、脱炭酸され、約1,000℃で、キルン101へ導入され、セメントクリンカーに焼成される。キルン排ガスはキルン窯尻112で約1,000℃であり、サイクロン103a～dを通過する間に、調合原料を、向流により、脱炭酸させながら、冷却され、最上段のサイクロン103aで約400℃となり、排熱発電ボイラー106で水を蒸発、加熱蒸気を発生させる事により冷却され、ボイラー106出口で約340℃迄、冷却され、キルンIDF (Induc

ed Draft Fan) 105に吸引され、原料粉碎乾燥機107で乾燥用熱量を消費され、スタビライザー108で調温加湿され、電気集塵機109で集塵された後、煙突から排気される。

[0008] 一方、セメントクリンカー製造設備では、キルン窯尻部112、ライジングダクト部111及びプレヒーター110では、ダイオキシン類の有機塩素化合物が、排ガス中で、分解、再合成を繰り返して、キルン排ガス中に含まれている。

[0009] これらのセメントクリンカー製造設備からのダイオキシン類の有機塩素化合物の低減方法としては、排ガスを工業的に循環する等、プロセスを大規模に変更する方法がある。

[0010] 特開2004-244308号公報（特許文献1）には、（A）セメント製造装置の排ガスを、集塵手段を用いて処理し、有機塩素化合物を含むダストを捕集する一方、前記集塵手段による処理後の排ガスを排出する工程と、（B）前記捕集されたダストの少なくとも一部を、前記セメント製造装置内の800℃以上の場所に投入する工程とを含むことを特徴とするセメント製造装置の排ガスの処理方法が記載されている。

[0011] 特開2007-70173号公報（特許文献2）にはセメント製造装置内の有機塩素化合物低減方法として、プレヒーターの上部からの排ガスを原料粉碎工程部に供給する途中、その排ガスの一部を第一の排ガス分岐管により分取し、これをセメント製造設備の通常運転時に800℃以上となるプレヒーターの下段部に投入する方法が記載されている。こうして、排ガスに含まれるダイオキシン類、PCBなどの有機塩素化合物を熱分解すれば、セメント製造設備から排出される有機塩素化合物の排出量を、従来に比べて低減出来るとされている。

[0012] 更に、特開2007-91547号公報（特許文献3）には、（A）セメントの製造過程において発生した排ガスを前記プレヒーター内に流入させる工程と、（B）前記プレヒーターに設けられた加熱手段により、前記プレヒーター内の800℃以上の領域を拡大する工程とを含むことを特徴とするセ

メント製造装置の排ガス処理方法が記載されている。

[0013] 特開 2009-184902 号公報（特許文献 4）にはセメント製造方法として、セメント焼成設備のサスペンションプレヒーター上部から排出される排ガスを、原料粉碎工程でセメント原料の乾燥に使用し、原料粉碎工程から排出される排ガスを集塵機で浄化排ガスと集塵ダストとに分離した後、浄化排ガスを大気中に放出し、集塵ダストをセメント原料の一部としてサスペンションプレヒーター上部に送入するセメント製造工程において、（A）集塵ダストの一部を、セメントクリンカー製造工程の循環経路から排出する工程と、（B）工程（A）により排出した集塵ダストを、加熱装置内に導入し、還元雰囲気中で加熱処理する工程と、（C）工程（B）により加熱処理した集塵ダストを急速冷却する工程と、（D）工程（C）により急速冷却した集塵ダストを、セメントクリンカー製造工程の循環経路に戻し、サスペンションプレヒーター上段からセメント原料として再度送入する工程とを含む事の特徴とするセメントの製造方法が記載されている。

[0014] 更に、これらのセメントプラントからのダイオキシン類の有機塩素化合物の低減方法としては、添加物を加えて化学反応を生じさせる方法がある。

[0015] 特開 2007-90261 号公報（特許文献 5）には、（A）塩素分を含むセメント原料を用いたセメント製造過程において、塩化水素を含む排ガスが発生する工程と、（B）工程（A）において発生した塩化水素を含む排ガスに対し、乾燥機又は粉碎機の排ガス上流側の地点において、 CaO と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から選択された少なくとも 1 つのカルシウム化合物を投入し、該カルシウム化合物と前記排ガス中の塩化水素との中和生成物である塩化カルシウムを生成させる工程とを含む事の特徴とするセメント製造装置の排ガス処理方法が記載されている。当該方法では、塩化水素が中和されて、固体分である塩化カルシウムになる事によって、排ガス中の塩化水素の量が低減し、その結果、カルシウム化合物投入口の排ガス下流側の領域において、ダイオキシン類等の残留性有機汚染物質の生成が抑制される。排ガス中の塩化水素 1 当量当たりの CaO 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の投入量を 1.0～10 当量とする

のが良いことも記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開2004-244308号公報

特許文献2：特開2007-70173号公報

特許文献3：特開2007-91547号公報

特許文献4：特開2009-184902号公報

特許文献5：特開2007-90261号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 特許文献1～4の方法では、いずれも大幅で高価なプロセスの変更を必要とし、且つそのダイオキシン類の有機塩素化合物の低減効果も定かでない。特許文献5に記載の方法によれば、このような大規模なプロセス変更を必要せず、カルシウム化合物は排ガス中の塩化水素の量を低減し、ダイオキシン類等の残留性有機汚染物質の生成が抑制されるとしているが、ダイオキシン類の有機塩素化合物の低減効果は定かでなく、未だ改善の余地が残されている。

[0018] そこで、本発明は大幅なプロセスの変更をせずに、排ガス中のダイオキシン類（ DXN_s ）の濃度を効果的に抑制することのできるセメントクリンカーの製造方法を提供することを課題の一つとする。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意研究したところ、所定の温度領域の排ガスが通過するサイクロン内に、所定の終末沈降速度を有する消石灰を添加すると、セメントクリンカー製造設備の排ガス中のダイオキシン類（ DXN_s ）の濃度が有意に減少することを見出した。

[0020] 従って、本発明は一側面において、複数のサイクロンを有するプレヒーター及びロータリーキルンを備えたセメントクリンカー製造設備におけるセメ

ントクリンカー製造方法であって、終末沈降速度が $0.5 \sim 10 \text{ cm/sec}$ である消石灰を排ガス出口における排ガス温度が $350 \sim 500^\circ\text{C}$ のサイクロン内に投入する工程を含む方法である。

[0021] 本発明に係るセメントクリンカー製造方法の一実施形態においては、セメントクリンカー 1 t 当たり前記消石灰 $20 \sim 200 \text{ kg}$ となる様に、前記消石灰が投入される。

[0022] 本発明に係るセメントクリンカー製造方法の別の一実施形態においては、前記消石灰は最上段のサイクロンに投入される。

[0023] 本発明に係るセメントクリンカー製造方法の更に別の一実施形態においては、前記消石灰はセメント調合原料と混合してから若しくは調合原料と並行して原料粉碎乾燥機に供給され、セメント調合原料と共に調合原料供給ラインを通して最上段のサイクロンに投入される。

[0024] 本発明に係るセメントクリンカー製造方法の更に別の一実施形態においては、セメントクリンカー調合原料の終末沈降速度に対する、前記消石灰の終末沈降速度の比が $0.5 \sim 1.5$ である。

[0025] 本発明に係るセメントクリンカー製造方法の更に別の一実施形態においては、前記消石灰はカルシウムカーバイドからアセチレンを発生する際に副生する消石灰である。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、セメントクリンカー製造設備において、大幅なプロセスの変更をせずに、排ガス中のダイオキシン類 (D X N_s) の濃度を効果的に抑制することが可能となる。本発明によれば、セメントクリンカー製造設備の排ガス中のダイオキシン類の濃度を、例えば $20 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] 本発明の一実施形態に係るセメントクリンカー製造設備のシステム図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について詳述する。本実施形態に係るセメントクリンカー製造設備はNSP（ニューサスペンションプレヒーター）付セメントキルン設備であり、図1に示すように、ロータリーキルン101、プレヒーター110、排熱発電用ボイラー106、キルンIDF105、原料粉碎乾燥機107、スタビライザー108、及び、電気集塵機109で構成されている。

[0029] プレヒーター110は縦方向に配列された4つのサイクロン（1段目サイクロン103a、2段目サイクロン103b、3段目サイクロン103c、4段目サイクロン103d）、仮焼炉102、及び、これらを連結するダクトを有する。セメントクリンカー調合原料は一般に石灰石、粘土、珪石、及び鉄原を含有しており、その他に都市ごみの焼却で発生する主灰や、鑄物砂等廃棄物を適宜添加してもよい。セメントクリンカー調合原料は原料粉碎乾燥機107で粉碎、混合、及び乾燥される。セメントクリンカー調合原料はその後、調合原料供給ライン104を通して最上段の1段目サイクロン103aからプレヒーター110に投入されると、図1中の実線に沿って順に、ロータリーキルン101から排出される高温の排ガスと熱交換を行いながら調合原料が予熱される。仮焼炉102では予熱されたセメントクリンカー調合原料を仮焼する。サイクロンの数は適宜増減することができる。仮焼炉102は焼成効果を高めるために設置されるが、必ずしも設置されていなくてもよい。

[0030] 約1000℃でロータリーキルン101に投入されたセメントクリンカー調合原料は、ロータリーキルン101内を出口に向かって徐々に移動しながら温度が約1400～1500℃程度にまで上昇する。調合原料はこの間に焼成されて、セメントクリンカーが製造される。ロータリーキルン101からはキルン窯尻112で約1000℃の排ガスが排出される。排ガス中には、ダイオキシン類（DXNs）が含まれている。

[0031] 排ガスは、キルン窯尻112から直上に延びたライジングダクト111、仮焼炉102、及びサイクロン103a～103dを図1中の点線に沿って

順に進んでいき、キルン I D F ファン 1 0 5 へと向かう。排ガスはこの間に熱交換によって冷却され、典型的な実施形態においては、最下段の 4 段目サイクロン 1 0 3 d の排ガス出口で 8 2 0 ~ 8 7 0 °C、3 段目サイクロン 1 0 3 c の排ガス出口で 7 3 0 ~ 7 9 0 °C、2 段目サイクロン 1 0 3 b の排ガス出口で 5 9 0 ~ 6 5 0 °C、最上段の 1 段目サイクロン 1 0 3 a の排ガス出口で 3 5 0 ~ 5 0 0 °C となり、排熱発電ボイラー 1 0 6 で水を蒸発する際の蒸発潜熱により更に冷却され、ボイラー 1 0 6 の出口で約 3 4 0 °C 迄冷却される。更に、キルン I D F 1 0 5 に吸引され、原料粉碎乾燥機 1 0 7 で乾燥用熱量を消費され、スタビライザー 1 0 8 で調温加湿され、電気集塵機 1 0 9 で集塵された後、煙突から排気される。

[0032] 本発明においては、排ガス中のダイオキシン類 (DXN_s) の濃度を低減するために、終末沈降速度が 0.5 ~ 10 cm/sec である消石灰を排ガス出口における排ガス温度が 3 5 0 ~ 5 0 0 °C のサイクロン内に投入することを特徴の一つとする。

[0033] 理論によって本発明が限定されることを意図しないが、このような特定の終末沈降速度を有する消石灰を添加することでダイオキシン類の濃度が低減される推定メカニズムについて説明する。図 1 を参照すると、1 段目サイクロン 1 0 3 a 入口温度は 5 9 0 ~ 6 5 0 °C 程度であり、出口温度は 3 5 0 ~ 5 0 0 °C である。従って、1 段目サイクロン 1 0 3 a を通過する排ガスはダイオキシン類が再合成しやすい温度領域にある。一方で、消石灰は 4 0 0 ~ 5 0 0 °C の温度で次式： $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ によって脱水反応（吸熱反応）を起こすと共に、生成した水は蒸発によって潜熱を奪うから温度を低下させる。従って、排ガスの出口温度が上記範囲にある 1 段目サイクロン 1 0 3 a に消石灰を投入すると、消石灰が当該サイクロン内で脱水反応することにより急冷効果が生まれ、ダイオキシン類の再合成を抑制できるものと考えられる。

[0034] 消石灰を投入するサイクロンの排ガス出口における排ガス温度は、サイクロン及びサイクロン以降のボイラー、キルン I D F、スタビライザー、原料

粉碎乾燥機、電気集塵機等を構成するプラントの鉄の耐久性を確保する理由により、好ましくは 440°C 以下である。一般に、キルンやプレヒーター下段のサイクロンは耐火物で保護されているが、1段目サイクロン以降のプラントを構成する材料は鉄であることが多く、鉄の降伏点は 440°C であるためである。一方、排ガス温度の下限については、ダイオキシン類の発生抑制を行う点と、ボイラー内で高圧蒸気回収を行う点が、考慮される。即ち、ダイオキシン類の発生抑制には、 $400\sim 250^{\circ}\text{C}$ における冷却速度を高めるとよい事は、前述の通りであり、あまり低い温度でボイラー内に排ガスを送るとボイラーにおける急冷によるダイオキシン類の発生抑制効果を十分に得られない可能性がある。また、ボイラーの高圧蒸気回収は高温になる程、タービンでの発電エネルギーが得られる事は、公知である。更には、前述したように、消石灰の脱水反応が進行しやすいのは $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ である。従って、サイクロンの排ガス出口温度を 400°C に比べて過度に低い温度に設定することは適切ではないため、 370°C 以上とすることが好ましく、 390°C 以上とするのがより好ましい。

[0035] 但し、サイクロン内で消石灰の保持時間が十分に確保ない場合には、消石灰は脱水反応が完了する前に当該サイクロンから流出してしまう。本発明者の検討結果によれば、サイクロン内で十分な保持時間を得るためには、消石灰は終末沈降速度が 0.5 cm/sec 以上あることが必要であり、 1 cm/sec 以上あることが好ましく、 2 cm/sec 以上あることがより好ましく、 4 cm/sec 以上あることが更により好ましい。一方で、消石灰の終末沈降速度が 10 cm/sec を超えると、通常のプレヒーターではサイクロン内で旋回流を十分形成せず、サイクロン内を落下することによりショートパスし、運転が困難となる可能性がある。そのため、消石灰の終末沈降速度は 10 cm/sec 以下とすることが好ましく、 7 cm/sec 以下がより好ましい。

[0036] 消石灰の投入地点は、上記サイクロン内に投入できる限り特に制限はなく、例えば専用の供給ラインを設けることができ、原料粉碎乾燥機107と1

段目サイクロン 103 a の間の調合原料供給ライン 104 に投入することができ、又は、調合原料と混合してから若しくは調合原料と並行して原料粉碎乾燥機 107 に投入することもできる。

[0037] クリンカーの組成を制御する為の原料調合制御を行う原料分析計は、調合原料を合算一括分析して、その結果により原料供給器を演算制御するところ、本発明で投入する消石灰は最終的にはクリンカーの石灰成分をなす。従って、調合原料値に含まれ、分析され、石灰原料としての供給量を制御された方が、クリンカーの組成の変動が少なく制御される為、消石灰は調合原料として原料一括に含まれ、調合原料と混合してから若しくは調合原料と並行して原料粉碎乾燥機 107 に投入されるのが好ましい。

[0038] 次に、消石灰の投入量について述べる。前記所定の終末沈降速度をもつ消石灰の投入量が少なくなるにつれて、ダイオキシン類の低減効果が小さくなる一方で、消石灰の投入量が多くなりすぎると、プレヒーターで大きな圧力損失を生じて、正常な運転が困難となる可能性がある。そこで、セメントクリンカー 1 t 当たり前記消石灰 20 ~ 200 kg (20 ~ 200 kg / t cl) となる様に、セメントクリンカーの調合原料中に前記消石灰を添加することが好ましく、セメントクリンカー 1 t 当たり前記 40 ~ 100 kg (40 ~ 100 kg / t cl) となる様に、セメントクリンカーの調合原料中に前記消石灰を添加することがより好ましい。

[0039] 終末沈降速度が 0.5 ~ 10 cm / sec である消石灰としては、副産消石灰はカーバイド法によるアセチレンガスの製造工程で発生するものを利用することが便宜であり、資源の有効利用にも役立つ。カルシウムカーバイドからアセチレンが発生する化学反応は次式： $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ によって表すことができる。

消石灰の終末沈降速度の調整は、篩い分け、造粒及び粉碎などの方法により行うことができる。

[0040] また、セメントクリンカー調合原料の終末沈降速度に対して、投入される消石灰の終末沈降速度の比が大きすぎる場合には消石灰がサイクロン内で旋

回流れを充分形成せず、ショートパスし、沈降する為、熱交換が充分行われなくなり、キルンの燃料効率が悪化して、クリンカー焼成量が低下する傾向にある一方で、当該比が小さすぎる場合にはサイクロン内の圧力差が大きくなる傾向があり、また、投入した消石灰の捕集効率も低下するために熱交換が充分行われず、キルン I D F のガス流量が低下し、キルンの燃料効率が悪化して、クリンカー焼成量が低下する傾向となりやすい。そこで、セメントクリンカー調合原料の終末沈降速度に対する、添加される消石灰の終末沈降速度の比が 0.5 ~ 1.5 であるのが好ましく、0.7 ~ 1.3 であるのがより好ましい。原料粉碎乾燥機 107 を通過した後のセメントクリンカー調合原料は、一般的には 0.2 ~ 15 cm/sec、典型的には 0.5 ~ 13 cm/sec、より典型的には 1 ~ 10 cm/sec の終末沈降速度を有する。

実施例

[0041] 以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] <例 1：副産消石灰の製造>

粒度 4.0 mm 以下のカルシウムカーバイドに、水を添加し、アセチレンガスを発生させ、終末沈降速度が 0.5 ~ 15 cm/sec である消石灰を副生した。副産消石灰の水分量は 7 ~ 10 質量%であり、終末沈降速度は 5 cm/sec であった。カルシウムカーバイドの品位及びアセチレン発生機の仕様を表 1 に、得られた副産消石灰の成分量を表 2 に示す。カルシウムカーバイドの粒度は J I S Z 8 8 0 1 金属性鋼篩を用いて測定した。終末沈降速度は J I S Z 8 8 2 1 に規定されるアンドレアゼンピペット沈降法により測定した。成分量は J I S R 5 2 0 2 に準拠して測定した。水分量は赤外線水分計（ケット科学研究所製型式「FD-800」）にて測定した。

[0043]

[表1]

カルシウムカーバイド	品位	288 L/kg
	CaC ₂	79 質量%
	CaO他	21 質量%

アセチレン発生機	直胴部	3,300mmφ × 5,290mmH
	反応段	2段(面積17m ²)
	混合段	8段(面積60m ²)
	C ₂ H ₂ 発生量	2,000[Nm ³ /h]

[0044] [表2]

成分	Igloss	Insol	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cl	その他	合計
質量%	23	0.2	72.6	1.5	0.2	0.1	0.1	0.044	2.256	100

Iglossは強熱減量、Insolは不溶残分

[0045] <例2：副産消石灰の終末沈降速度が与える排ガス中のダイオキシン類濃度等への影響>

表3に記載の成分組成を有し、終末沈降速度が4 cm/secであるセメント調合原料を用意した。また、例1で製造した終末沈降速度5 cm/secの副産消石灰を適宜粉砕して製造した種々の終末沈降速度の消石灰、及び市販の消石灰「ヒシカール」（菱光石灰工業）を用意した（表4参照）。比較例で用いた消石灰「ヒシカール」（菱光石灰工業）は、一般焼却炉のダイオキシン抑制吸着剤として使用されているものである。終末沈降速度はJIS Z 8821に規定されるアンドレアゼンピペット沈降法により測定した。

[0046] 次に、上記セメント調合原料を使用して、図1に示す構成のセメントクリンカー製造設備を運転した。この際に、上記各消石灰を原料粉砕乾燥機107にセメント調合原料と並行して供給することにより、各々50 kg/t clの原単位で最上段のサイクロン103aに投入した。各サイクロンの内径は3 mとした。

[0047]

[表3]

原材料		石灰石	頁岩	珪石	Fe原料 カラミ	石炭灰	副産消石灰
原材料の 組成 [質量%]	igloss	43	3	1	3	2	24
	SiO ₂	2	64	91	24	59	1
	Al ₂ O ₃	0	17	4	2	26	0
	Fe ₂ O ₃	0	6	1	70	5	0
	CaO	53	2	0	1	6	72
	Na ₂ Oeq	0	5	1	0	1	0
原料原単位[kg/tcl]		1,168	80	67	26	137	50
原料比率[質量%]		76	5	4	2	9	3

[0048] [表4]

No.	消石灰終末沈降速度 [cm/sec]	消石灰の製造方法
1	5	例1で得られた副産消石灰
2	2	例1で得られた副産消石灰をミルにて粉碎した。
3	0.5	例1で得られた副産消石灰をミルにて粉碎した。
4	0.1	市販品:「ヒシカル」(菱光石灰工業)

[0049] この場合の電気集塵機（EP）の出口における排ガス中のダイオキシン類（D_XN_S）の濃度、キルンIDF出口圧力、1段目サイクロン103a出口消石灰捕集効率、サイクロン各段の圧力差平均値、1段目サイクロン103aの排ガス入口及び排ガス出口の排ガス温度、IDF出口ガス流量、IDF効率、及び動力原単位の差を表5に示す。

[0050] D_XN_Sの濃度測定は、「JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類分析」に準拠して行い、キルン排ガス1m³N当たりのダイオキシン類（PCDDs、PCDFs及びDL-PCB）の有機塩素化合物の濃度（ng/m³N）の総和として評価した。

[0051] 1段目サイクロン103a出口消石灰捕集効率は、1段目サイクロン103aの排ガス出口におけるガス中のダストをJIS Z 8814「ロウポリウムエアサンプラ」に示される分粒特性に適合する分粒方法、及びJIS K 0901「気体中のダスト試料捕集用ろ過材の形状、寸法並びに性能試験方法」により捕集し、ダスト中の消石灰をX線回折により定量し、1段

目サイクロン 103a に加えた消石灰の量で割って求めた。

サイクロン各段の圧力差平均値は、サイクロン 103a～d それぞれについて、サイクロン出口圧力－サイクロン入口圧力を求め、その平均値を測定値とした。

キルン I D F ファン効率 [%] は次式に従って求めた。

$$\text{キルン I D F ファン効率} [\%] = \text{風量} [\text{m}^3/\text{min}] / 60 [\text{sec}/\text{min}] \times \text{圧力} [\text{MPa}] / \text{軸動力} [\text{kW}] \times 100$$

I D F 動力原単位は、1 トンのクリンカーを製造するのに必要な重油量に換算して、No. 1 に対する差として表示した。

[0052] [表5]

試験No.	1	2	3	4
消石灰終末沈降速度[cm/sec]	5	2	0.5	0.1
EP出口DXNs[ng/m ³ N]	14	16	20	70
キルンIDF出口圧力[kPa]	-7.0	-7.1	-7.3	-8.0
1段目サイクロン出口消石灰捕集効率[%]	99	95	20	5
サイクロン各段の圧力差平均[kPa]	-1.0	-1.0	-1.0	-1.25
温度(1段目サイクロン排ガス出口)[°C]	400	405	415	420
温度(1段目サイクロン排ガス入口)[°C]	590	589	591	590
IDF出口排出ガス流量[m ³ /min]	6000	5000	4500	4000
IDF効率[%]	65	64.5	64	60
IDF動力原単位の差[L/tcl]	-	0.24	0.48	1.59

[0053] 副産消石灰 (No. 1) は終末沈降速度が 5 cm/sec であり、調合原料の終末沈降速度 4 cm/sec に近いことから、サイクロン各段の圧力差平均値は -1.0 kPa と小さく、キルン I D F 出口圧力は -7 kPa と小さく、通常の運転範囲内であった。また、1 段目サイクロン 103a 出口での投入消石灰の捕集効率は 99 % と良好で、E P 出口での D X N_s 濃度は 14 ng/m³N と抑制されていた。副産消石灰をミルで粉砕した場合 (No. 2 及び 3) は、粉砕度合が進んで終末沈降速度が低下するに従ってセメントクリンカー製造設備の性能が低下したが、目標とする D X N_s 濃度である 20 ng/m³N 以下は達成した。

- [0054] 一方、No. 4の粉砕法製造消石灰「ヒシカール」は終末沈降速度が0.1 cm/secであり調合原料の終末沈降速度4 cm/secに対して著しく小さい。この為、サイクロン各段の圧力差平均値は-1.25 kPaと大きくなった。また、キルンIDF出口圧力は-8 kPaと大きく、通常の運転範囲を外れ、1段目サイクロン出口での投入消石灰の捕集効率は5%と小さく、EP出口でのDXNs濃度は70 ng/m³Nと高かった。
- [0055] 終末沈降速度5 cm/secの副産消石灰を原単位50 kg/tclで使用した場合、キルンIDF出口圧力=-7 kPaでは、キルンIDF風量=6,000 m³/minが得られている。これに対して、終末沈降速度0.1 cm/secの微粉消石灰を原単位50 kg/tclでセメントクリンカー製造設備にフィードした場合、セメントSP各段での圧力損失=約-1.25 MPaであり、キルンIDF出口圧力=-8 MPaと負圧が大きくなった為、キルンIDF風量=4,000 m³/minと低下し、セメントクリンカー製造設備プレヒーターの熱交換効率、捕集効率が低下した。
- [0056] 消石灰の終末沈降速度が排ガス中のダイオキシン類濃度等へ影響する原因について以下、考察する。1段目サイクロンの排ガス入口温度及び出口温度から、消石灰Ca(OH)₂から生石灰CaOへの脱水反応が生じる温度である400~500℃は1段目サイクロン内部で行われている事が理解出来る。
- この際、No. 1では、投入した消石灰の終末沈降速度が適切であったため、消石灰粒子が1段目サイクロン内で充分旋回し、サイクロン内での十分な熱交換保持時間が確保されて高い冷却効果が得られたために、ダイオキシン類の抑制効果が高かったと考えられる。また、消石灰が高い捕集効率で回収されたために、キルンIDFに流入する消石灰の量が少なくなり、大きなIDF風量を得られ、IDF効率も高かったと考えられる。
- これに対して、消石灰の終末沈降速度を小さくしていくと、消石灰粒子の1段目サイクロン内における保持時間が短くなり、冷却効果が低減してダイオキシン類の抑制効果が徐々に低下したと考えられる。また、消石灰の捕集

効率が低下し、圧力損失や I D F 効率が徐々に低下していったと考えられる。N o. 4 ではその低下度合いが甚だしく、ダイオキシン類の濃度を目安である $20 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下にすることはできなかったと考えられる。

[0057] <例 3：副産消石灰の投入量を与える排ガス中のダイオキシン類濃度等への影響>

例 1 で得られた終末沈降速度 5 cm/sec の副産消石灰の投入量を変化させた場合の、排ガス中のダイオキシン類濃度等への影響について調べた。

例 2 と同様に、図 1 に示す構成のセメントクリンカー製造設備において、副産消石灰を種々の原単位で原料粉碎乾燥機 107 から上段のサイクロン 103a に投入し、セメントクリンカー製造設備を運転した。

[0058] この場合の電気集塵機 (E P) の出口における排ガス中のダイオキシン類の有機塩素化合物 (DXNs) の濃度を測定した。また、 DXNs と共に、 DXNs の発生機構と一般的に関係があるとされている、排ガス中の HCl も測定した。結果を表 6 に示す。

[0059] DXNs の濃度測定は、「J I S K 0311 排ガス中のダイオキシン類分析」に準拠して行い、キルン排ガス $1 \text{ m}^3\text{N}$ 当たりのダイオキシン類の有機塩素化合物の濃度 ($\text{ng/m}^3\text{N}$) として評価した。

排ガス中の HCl は、「J I S K 0107 排ガス中の塩化水素分析方法」により求めた。

[0060] [表 6]

副産消石灰原単位	kg/tcl	300	200	50	20	10	5	2	0
EP 出口 DXNs 濃度	$\text{ng/m}^3\text{N}$	14	14	14	20	60	144	166	170
EP 出口 HCl 濃度	質量 ppm	1.65	1.65	1.60	1.70	1.70	1.75	1.65	1.60
1 段サイクロン排ガス出口温度	$^{\circ}\text{C}$	460	420	400	399	401	399	400	401
2 段サイクロン排ガス出口温度	$^{\circ}\text{C}$	589	591	590	591	592	590	589	590

[0061] 副産消石灰添加量を 0、2、5、10、20、50、200、300 kg/tcl と増加させる事で DXNs は低下するが、特に、副産消石灰が 20 kg/tcl 以上の原単位の場合は、排ガス中のダイオキシン類の有機塩素化合物の濃度が $20 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下に低下することが分かる。副産消石灰が 200 kg/tcl の原単位の場合は、1 段サイクロン出口温度が上昇し、3

00 kg / t c l では1段サイクロン出口温度が460℃となる。副産消石灰の原単位過多の場合は、1段サイクロンの出口温度が上昇傾向にあった。

1段サイクロンを構成する鉄材料の降伏点は440℃程度の領域である為、副産消石灰の原単位は200 kg / t c l 以下が適切である。

- [0062] 特開2007-90261号公報（特許文献5）では、塩化水素を含む排ガスに対しCaO又はCa(OH)₂を投入し、排ガス中の塩化水素の量が低減し、中和生成物である塩化カルシウムを生成させその結果、ダイオキシン類等の残留性有機汚染物質の生成が抑制されるとしている。しかしながら、本発明の結果では、消石灰添加量が増しても排ガス中の塩化水素の量は低減されず、排ガス中の塩化水素の量の消石灰添加量依存性は無い。

理論によって本発明が限定されることを意図しないが、これらの事から、本発明による排ガス中のダイオキシン類の有機塩素化合物の濃度の低減効果は、特開2007-90261号公報（特許文献5）に記述されている中和機構ではなく、むしろ、消石灰の脱水反応による1段目サイクロン103aにおける温度低下が影響しているものと考えられる。

符号の説明

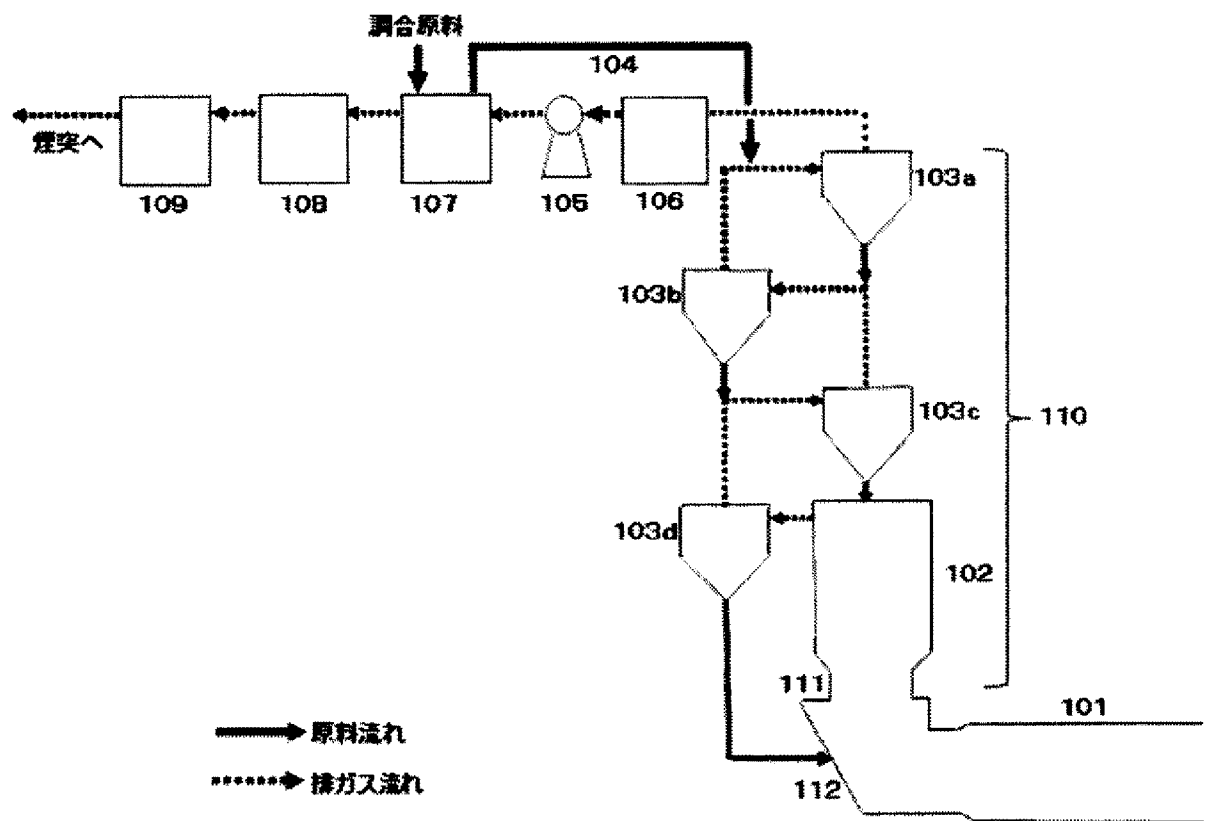
- [0063]
- | | |
|------|-----------|
| 101 | ロータリーキルン |
| 102 | 仮焼炉 |
| 103a | 1段目サイクロン |
| 103b | 2段目サイクロン |
| 103c | 3段目サイクロン |
| 103d | 4段目サイクロン |
| 104 | 調合原料供給ライン |
| 105 | キルンIDF |
| 106 | 排熱発電用ボイラー |
| 107 | 原料粉碎乾燥機 |
| 108 | スタビライザー |
| 109 | 電気集塵機 |

1 1 0	プレヒーター
1 1 1	ライジングダクト部
1 1 2	キルン窯尻部

請求の範囲

- [請求項1] 複数のサイクロンを有するプレヒーター及びロータリーキルンを備えたセメントクリンカー製造設備におけるセメントクリンカー製造方法であって、終末沈降速度が $0.5 \sim 10 \text{ cm/sec}$ である消石灰を排ガス出口における排ガス温度が $350 \sim 500^\circ\text{C}$ のサイクロン内に投入する工程を含む方法。
- [請求項2] セメントクリンカー 1 t 当たり前記消石灰 $20 \sim 200 \text{ kg}$ となる様に、前記消石灰が投入される請求項1に記載のセメントクリンカー製造方法。
- [請求項3] 前記消石灰は最上段のサイクロンに投入される請求項1又は2に記載のセメントクリンカー製造方法。
- [請求項4] 前記消石灰はセメント調合原料と混合してから若しくは調合原料と並行して原料粉碎乾燥機に供給され、セメント調合原料と共に調合原料供給ラインを通して最上段のサイクロンに投入される請求項1～3の何れか一項に記載のセメントクリンカー製造方法。
- [請求項5] セメントクリンカー調合原料の終末沈降速度に対する、前記消石灰の終末沈降速度の比が $0.5 \sim 1.5$ である請求項1～4の何れか一項に記載のセメントクリンカー製造方法。
- [請求項6] 前記消石灰はカルシウムカーバイドからアセチレンを発生する際に副生する消石灰である請求項1～5の何れか一項に記載のセメントクリンカー製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B7/42(2006.01) i, C04B7/60(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)

C04B7/00-28/36

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
X Y	JP 2007-90261 A (Taiheiyo Cement Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0009], [0013], [0022], [0027], [0030]; fig. 1 (Family: none)	1-5 6
Y	JP 2007-62263 A (Tekken Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraph [0009] (Family: none)	6
Y	JP 2002-321957 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 November 2002 (08.11.2002), paragraph [0016] (Family: none)	6

☐ 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
05 January, 2011 (05.01.11)Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B7/42(2006.01)i, C04B7/60(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 (I P C))

Int.Cl. C04B7/00-28/36

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
X Y	JP 2007-90261 A (太平洋セメント株式会社) 2007.04.12, 請求項1-3, 【0001】-【0009】, 【0013】, 【0022】, 【0027】, 【0030】, 図1 (ファミリーなし)	1-5 6
Y	JP 2007-62263 A (鉄建建設株式会社) 2007.03.15, 【0009】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2002-321957 A (電気化学工業株式会社) 2002.11.08, 【0016】 (ファミリーなし)	6

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

05.01.2011

国際調査報告の発送日

18.01.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

末松 佳記

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3443