

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5144509号  
(P5144509)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>CO4B 2/06 (2006.01)</b>	CO4B 2/06	Z A B
<b>CO1F 11/02 (2006.01)</b>	CO1F 11/02	Z
<b>BO1D 53/68 (2006.01)</b>	BO1D 53/34	1 3 4 A
<b>BO1D 53/50 (2006.01)</b>	BO1D 53/34	1 2 4 Z
<b>BO1D 53/81 (2006.01)</b>	BO1J 20/04	B
請求項の数 15 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-518808 (P2008-518808)	(73) 特許権者	506218228
(86) (22) 出願日	平成18年6月26日 (2006.6.26)		ソシエテ アノニム ロワ ルシェルシュ
(65) 公表番号	特表2008-546631 (P2008-546631A)		エ ディベロブマン
(43) 公表日	平成20年12月25日 (2008.12.25)		ベルギー国, ベー-1342 オッティニ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/063542		ールベン-ラーヌープ, リュ シャルル
(87) 国際公開番号	W02007/000433		デュボワ 28
(87) 国際公開日	平成19年1月4日 (2007.1.4)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成21年4月30日 (2009.4.30)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	2005/0328	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成17年6月28日 (2005.6.28)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	ベルギー (BE)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 粉末状石灰組成物、その製造プロセス及びその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

25 m<sup>2</sup> / g 以上の BET 比表面積及び 0.1 cm<sup>3</sup> / g 以上の窒素脱着 B J H 総多孔質体積を呈する水酸化カルシウム粒子を含む粉末状石灰組成物であって、さらに、その合計質量に基づいて 0.2% 以上かつ 3.5% 以下のアルカリ金属含有率を有することを特徴とする石灰組成物。

【請求項2】

残留含水率が 3 質量% 以下である、請求項1 に記載の組成物。

【請求項3】

アルカリ金属が、その水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過硫酸塩、及びモノカルボン酸塩、ならびにそれらの混合物からなる群の中から選択されたアルカリ化合物に由来することを特徴とする、請求項1 ~ 2 のいずれか1 項に記載の組成物。

【請求項4】

アルカリ金属がナトリウム、カリウム、及び / 又はリチウムであることを特徴とする、請求項1 ~ 3 のいずれか1 項に記載の組成物。

【請求項5】

- 15 ~ 35 質量% の間の残留水分を呈する水酸化カルシウムを得るために充分な量の消和水を用いて 10 mm 以下の粒度の CaO 粒子を消和 ( 1 ) する段階、及び  
- 前記水酸化カルシウムを乾燥 ( 8 ) させて粉末状石灰組成物を得る段階、  
を含み、さらに消和段階の前、途中及び / 又は後に、それぞれ CaO 粒子、消和水及び /

又は水酸化カルシウムに対してアルカリ化合物を一定量加える(4、6)段階が含まれ、この数量が、前記粉末状石灰組成物中でその合計質量に基づき0.2質量%以上かつ3.5質量%以下のアルカリ金属含有率を得るのに十分なものであることを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の粉末状石灰組成物を製造する方法。

【請求項6】

前記数量のアルカリ化合物を消和水に添加(4)する段階が前記消和段階の前に行われる、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

前記数量のアルカリ化合物を消和水に添加(6)する段階が前記消和段階と同時に行われる、請求項5に記載の製造方法。

10

【請求項8】

アルカリ化合物が、その水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過硫酸塩、及びモノカルボン酸塩、ならびにそれらの混合物からなる群の中から選択されている、請求項5~7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】

乾燥(8)が、100~550の間に含まれる温度を呈する気体を用いて(9)行なわれ、3質量%以下の値まで残留水分を低下させる、請求項5~8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

さらに、消和の後に、前記水酸化カルシウムの少なくとも一部の粉碎を行うことを含む、請求項5~9のいずれか1項に記載の製造方法。

20

【請求項11】

粉碎が乾燥後及び/又はその途中に行なわれる、請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】

- 10~50質量%の固形分含有率を呈する石灰乳を得るのに十分な量の水とCaO及び/又はCa(OH)<sub>2</sub>を混合する段階、
- 前記石灰乳から水を分離する段階、
- かくして水から分離された前記石灰乳を乾燥させ、粉末状石灰組成物を得る段階、及び
- 混合段階の前、途中又は後でそれぞれCaO及び/又はCa(OH)<sub>2</sub>、混合用水及び/又は石灰乳に対して一定量のアルカリ化合物を添加する段階であって、この量が、前記粉末状石灰組成物中で組成物の合計質量に基づいて0.2質量%以上かつ3.5質量%以下のアルカリ金属含有率を得るのに十分なものである段階、

を含んでなる請求項1~4のいずれか1項に記載の粉末状石灰組成物を製造する方法。

30

【請求項13】

煙道ガス浄化のために、請求項1~4のいずれか1項に記載の粉末状石灰組成物を使用する方法。

【請求項14】

前記煙道ガス中に存在する含イオウ化合物及びハロゲン化合物の削減のための、請求項13に記載の使用方法。

40

【請求項15】

前記煙道ガスの浄化のために、前記粉末状石灰組成物を整形することを含む請求項13及び14のいずれか1項に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、煙道ガスの含イオウ及びハロゲン化合物の削減のための粉末状水和石灰組成物、その製造プロセス及びその利用に関する。

【背景技術】

【0002】

50

消石灰とも呼ばれる水和石灰というのは、主として水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  で構成された固体粒子全体を意味する。

【0003】

この消石灰は、当然のことながら、酸化マグネシウム又は水酸化マグネシウム、シリカ、アルミナなどといった不純物をキログラムあたり数十グラム程度含み得る。一般にこの粉末状物質の粒子サイズは全て1mm未満であり250 $\mu\text{m}$ 未満であることが多い。消石灰は自由水つまり化合物に化学的に結合されていない水を約50g/kgまで含有し得る。

【0004】

粉末状消石灰は、数多くの利用分野特に煙道ガス内に存在する酸性化合物 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_3$ 、...) の中和剤として数多くの利用分野において利用されている。単純で廉価なこの「乾式」プロセスにおいては、吸収剤として用いられる粉末状石灰を、浄化すべき気体と直接接触させる。しかしながら、気体と固形分の間での中和反応は、容易ではなく、増々厳しくなる排出規格を遵守するためには、中和させるべき酸の数量に対して大幅に余剰のカルシウム試薬が往々にして必要である。この余剰の試薬は、下流側で処理すべき副産物又は残渣の追加発生という問題を惹起する。

【0005】

使用すべき余剰の試薬又は吸収剤を減少させる目的で、「乾式プロセス」とも呼ばれる乾燥方式で酸性ガスを捕捉する能力をより高めるような形で数多くの粉末状消石灰ベースの製品が開発されてきた。

【0006】

特に、従来の消石灰をアルカリ性水酸化物又は炭酸塩又はアルカリ性塩化物といったような添加物と組合せると、これらの消石灰による気体  $\text{HCl}$  の捕捉に有利に作用することが知られている [CHEN, D. et coll., International Academic Publishers, 1999, p337~342]。この文書中では、問題の添加物は、水和石灰の調製の際に生石灰の消和水に添加される。著者らは、200 $^{\circ}\text{C}$  超の実施温度で添加剤が無い場合に比べ、かくして得られる消石灰の気体  $\text{HCl}$  削減性能の改善を観察している。これに対して、 $\text{SO}_2$  の削減に対する効果には全く言及されていない。

【0007】

米国特許第4,604,269号の中で紹介されている通りのその他の研究作業は、生石灰の消和水に対し、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) といったような添加剤を生石灰との関係において5~10質量%程度、さらには塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) といったような塩化物を添加することを推奨している。かくして得られた消石灰は、230 $^{\circ}\text{C}$  未満、好ましくは175 $^{\circ}\text{C}$  未満の「低」温で煙霧の脱硫に有利に作用する。実際には、添加剤の作用は、吸収剤の使用温度が25 $^{\circ}\text{C}$  未満、好ましくは10 $^{\circ}\text{C}$  未満だけ露点と異なる場合に明らかになる。これらの条件下では、添加剤は、水分の存在下で吸収剤に潮解性を付与する結果となり、このことが固体-気体界面の液体薄膜の存在に有利に作用し、 $\text{SO}_2$  の捕捉を改善させる。

【0008】

国際公開第88/09203号パンフレットは、生石灰の消和水に対して  $\text{NaOH}$  といったアルカリ化合物又は  $\text{CaCl}_2$  といった塩化物を添加するというこの概念を再度取り上げている。ただしこれらの添加物の数量及び効果が実際に解説されているとは言えない。前者は添加剤の塩基性を増大させる役目を有し、後者は上述の米国特許第4604269号にあるように、水を保持する役目を果たすと思われる。

【0009】

文書 [塩化ナトリウム水溶液を含有する水で生石灰を水和することによる反応性クール・サイド吸着剤の生産方法 - クール・サイズプロセス用反応性吸着剤の生産 -、Research Disclosure, 1988年, 295(898), No. 29564, ISSN; 03744353] は、吸収剤の5質量%以上で存在する  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{CaCl}_2$  そして特に  $\text{NaCl}$  といった添加物を消和水に添加することで、飽和に近い条件 (好ましくは露点より20 $^{\circ}\text{C}$  未満だけ高い温度) において脱硫についてのプラスの影響があることを確認している。しかしながら、かくし

10

20

30

40

50

て修飾された消石灰は、添加物の不在下で得られる従来の水和石灰のものよりも低いBET比表面積を呈する。研究対象の使用条件においては、糖及び界面活性剤といったような有機添加物を利用することによって、消石灰の脱硫が改善されることはない。

【0010】

ここでは、上述のものと同じタイプの添加物を添加すること、すなわち「化学的」方法による修飾によって「従来の」又は「標準的」な消石灰に比べて酸性ガス捕捉能力が改善された消石灰ベースの先行技術吸収剤を「第一世代」と呼ぶことにする。

【0011】

従来の水和石灰のものよりも高い酸性ガス捕捉能力をもつ消石灰ベースのもう1つの種類の吸収剤が存在する。これらの吸収剤の利点は、ここではテクスチャである物理的特性の変更すなわち、より高いBET比表面積及び/又はBJH多孔質体積に由来する。これらの吸収剤を、「物理的」方法による修飾に由来する「第2世代」の吸収剤と呼ぶことにする。[OATES, J. A. H., 石灰と石灰石、Weinheim: Wiley-VCH、1998年、455、p219~221]を参照のこと。

10

【0012】

例えば国際公開第97/14650号パンフレットから、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 超のBET比表面積及び少なくとも $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ の窒素脱着BJH総多孔質体積を呈する水酸化カルシウム粒子を含む粉末状石灰組成物が知られている。

【0013】

この文書は、特に、標準的水酸化カルシウムのものよりもはるかに発達したBJH多孔質体積及びBET比表面積を有する水和石灰ベースの生成物について記述している。このような水和石灰の酸性ガス捕捉能力は、従来の水和石灰と比べてのみならず第1世代の消石灰と比べても明らかに改善されている。国際公開第79/14650号に従った第2世代の水和石灰は現在、広範囲の作業条件内での乾式酸性ガス捕捉のために最も性能の高いカルシウム試薬とみなされている。

20

【0014】

それでも、この第2世代の石灰は、煙道ガス内に潜在的に存在するあらゆる酸性ガスに対して同じ位大きい捕捉性能増加を呈してはいない。特に、 $\text{SO}_2$ といったような含イオウ化合物の削減のための第2世代のこれらの吸収剤の性能の増大は、 $\text{HCl}$ の削減に関するものほど大きくない。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

該発明は、 $\text{HCl}$ の優れた捕捉特性に加えて、第2世代の吸収剤よりも優れた含イオウ化合物捕捉能力を呈する粉末状水和石灰組成物を入手することにより、技術的現状に付随する欠点を補正することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この問題を解決するために、本発明に従うと、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積及び $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の窒素脱着BJH総多孔質体積を呈する水酸化カルシウム粒子を含む粉末状石灰組成物において、さらに、その合計質量に基づいて3.5%以下のアルカリ金属含有率を含む石灰組成物が想定されている。

40

【0017】

好ましくは、組成物の合計質量に基づき0.2%以上のアルカリ金属含有率を呈する粉末状組成物を想定することになる。

【0018】

消石灰ベースの粉末状組成物中にアルカリ金属が存在することにより、組成物は第2世代の吸収剤として知られる吸収剤より優れた $\text{SO}_2$ 捕捉性能を提示する。さらに、この粉末状組成物は、共に高く特に従来の水和石灰についての同じ特性よりも高いBET比表面積及びBJH多孔質体積といった優れた特性を保持しており、このことはすなわち、そのH

50

C1といったような酸性化合物捕捉能力が改変されないということを意味している。アルカリ金属が存在する結果、組成物の合計質量に基づいて好ましくは2～35g/kgの間に含まれる数量のアルカリ金属を呈する修飾されたテクスチャをもつ消石灰ベースの粉末状石灰がもたらされる。

【0019】

有利には、残留含水率は3質量%以下、好ましくは2.5%以下、特に2%以下である。

【0020】

驚くべきことに、アルカリ土類金属及び非アルカリ金属を3.5%以下の数量で利用する場合、 $(Mg(OH)_2)$ 及び $(MgSO_4)$ での $SO_2$ の削減率に関して第2世代の生成物に比べ有意な利点は全く現われず、さらには $(CaCl_2)$ での分解さえ出現する。同様にして、アルカリ金属含有率が3.5%を超えた場合、性能は第2世代生成物を下回ることになる。

10

【0021】

特に有利には、アルカリ金属は、アルカリ金属の酢酸塩といったようなその水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過硫酸塩、及びモノカルボン酸塩、ならびにそれらの混合物、特にナトリウム、カリウム及び/又はリチウムの混合物からなる群の中から選択されたアルカリ化合物に由来する。

【0022】

これらのアルカリ化合物は、先行技術に従った生成物のテクスチャの物理的改善に由来する性能の増大を予想外の形で保ちながら、含イオン化合物の削減性能を増大させることができる。

20

【0023】

好ましくは、組成物は、5質量%以下、有利には3%以下の $CO_2$ 含有率を呈することができる。

【0024】

一部の実施形態においては、水酸化カルシウム粒子は、 $32\mu m$ 未満の粒度の第1の粒子画分及び $32\mu m$ 超の粒度の第2の粒子画分を含む混合物の形をしており、 $32\mu m$ 残留分の質量百分率は10～50の間に含まれる。

【0025】

このような粒度分布では、本発明に従った組成物は、(精確かつ容易な)秤量上の便宜及び優れた流動性を呈し、これは特に煙道ガスの処理といったような処理の効率を改善する。

30

【0026】

その上、一部のケースでは、 $32\mu m$ での粒度残留分は20%～40%の間に含まれ得る。

【0027】

本発明に従うと、BET比表面積は $25m^2/g$ 以上である。このことはすなわち、 $25m^2/g$ を含むすべての値、例えば $30m^2/g$ 超、 $35m^2/g$ 超ひいては45又は $50m^2/g$ までの値が、該発明の範囲内に含まれるBET比表面積の値であることを意味している。

40

【0028】

同様にして、脱着のBJH総多孔質体積は $0.1cm^3/g$ 以上である。このことはすなわち、 $0.1cm^3/g$ を含む全ての値、例えば $0.15cm^3/g$ 超、 $0.17cm^3/g$ 超、 $0.19cm^3/g$ 超さらには $0.20cm^3/g$ 超の値が本発明の範囲内に含まれる窒素での脱着のBJH総多孔質体積値であることを意味している。

【0029】

本発明に従った組成物のその他の実施形態は、添付のクレームの中に記されている。

【0030】

本発明に従った粉末状組成物は、

50

- 15 ~ 35 質量%の間の残留水分を呈する水酸化カルシウムを得るために十分な量の消和水を用いて10 mm以下の粒度のCaO粒子を消和する段階、及び
- 前記水酸化カルシウムを乾燥させて粉末状石灰組成物を得る段階、を含むプロセスに従って調製可能である。

## 【0031】

このプロセスには、さらに、消和段階の前、途中及び/又は後に、それぞれCaO粒子、消和水及び/又は水酸化カルシウムに対してアルカリ化合物を一定量加える段階が含まれ、この数量は、前記粉末状石灰組成物中でその合計質量に基づき3.5質量%以下のアルカリ金属含有率を得るのに十分なものである。

## 【0032】

このプロセスは、国際公開第97/14650号パンフレット内で記述されているものと類似のプロセス、すなわち特に、著しく余剰の水の存在下で生石灰を消和させ次に余剰の水を乾燥させることによって第2世代の吸収剤を獲得できるようにするが、ここではさらにアルカリ化合物の添加も想定されている。このようにして、アルカリ金属を含有するテクスチャが修飾された消石灰ベースの粉末状石灰が得られる。該発明に従った粉末状石灰は、HClタイプの酸性化合物に対するその性能を顕著な形で保ちながら、含イオウ化合物に対する改良された捕捉性能を呈する。予期せぬことに、この石灰は、優れたHBr及びHF捕捉能力をも呈するよう思われた。

## 【0033】

有利には、3質量%以下の値まで残留水分を低下させながら、100 ~ 550 の間に含まれた温度を呈する気体を用いて乾燥が行なわれる。

## 【0034】

アルカリ添加剤は有利には、消和水に添加される。この消和水への添加は、消和の前又はこれと同時であり得る。

## 【0035】

消和に先立ち、酸化カルシウム粒子に対しアルカリ添加剤を乾燥状態で添加することも考慮できる。同じく、特に消和後に得られた水酸化カルシウムとこれを混合することも想定できる。添加剤は同様に、プロセスの異なる複数の時点で加えることもできる。

## 【0036】

有利な1実施形態においては、アルカリ金属は、好ましくはナトリウム、カリウム及び/又はリチウムである。

## 【0037】

特に好ましくは、アルカリ化合物は、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過硫酸塩、さらにはモノカルボン酸塩例えば酢酸塩又は蟻酸塩、又はそれらの混合物からなる群の中から選択される。

## 【0038】

有利には、該発明に従ったプロセスは、さらに、消和の後に、前記水酸化カルシウムの少なくとも一部分の粉碎を含み、該粉碎は乾燥の後及び/又はその間に行なわれる。

## 【0039】

該発明に従った組成物は同様に

- 10 ~ 50 質量%の固形分含有率を呈する石灰乳を得るのに十分な量の水とCaO及び/又はCa(OH)<sub>2</sub>を混合する段階、
- 前記石灰乳から水を分離する段階、
- かくして水から分離された前記石灰乳を乾燥させ、粉末状石灰組成物を得る段階、及び
- 混合段階の前、途中又は後でそれぞれCaO及び/又はCa(OH)<sub>2</sub>、混合水及び/又は石灰乳に対して一定量のアルカリ化合物を添加する段階であって、この数量が、前記粉末状石灰組成物中で組成物の合計質量に基づいて3.5質量%以下のアルカリ金属含有率を得るのに十分なものである段階、を含むプロセスを用いて得ることもできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

一部の実施形態においては、該プロセスは有利には、石灰ベースの混合物又は組成物の粉碎段階、碎片ならし段階又は凝集解除段階を含み得る。場合によって、水分離（脱水）段階が、特に蒸発、ろ過又はそれら2つの組合せによって実施される。

## 【 0 0 4 1 】

該発明に従ったプロセスのその他の実施形態は、添付のクレームの中に記されている。

## 【 0 0 4 2 】

該発明は同様に、煙道ガス浄化、特にこれらの煙道ガスの含イオウ及びハロゲン化合物の削減を目的とする該発明に従った粉末状石灰組成物の利用をも目的としている。前記削減の対象である煙道ガスの含イオウ及びハロゲン化合物は、特に  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  及び  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  及び  $\text{HBr}$  である。

10

## 【 0 0 4 3 】

該発明のその他の特徴、詳細及び利点は、制限的な意味なく、添付の図面を参考にして以下で記されている記述から明らかになることだろう。

## 【 0 0 4 4 】

図中、同一又は類似の要素は同じ参照番号を有している。

## 【 0 0 4 5 】

先行技術の吸収剤と該発明に従った組成物を有効に比較するために、類似の基本原料（水及び生石灰）及び作業条件で、同じパイロット設備上で、これらの異なる吸収剤のロットを製造した。この水和石灰の調製用パイロット設備は、図1に概略的に示されている。

20

## 【 0 0 4 6 】

図1に例示されている装置は、単段加湿器1とも呼ばれる消和ユニットを含んでいる。この単段加湿器1は、100kg/時の割合で補給器2を介して粉碎済み生石灰の補給を、又、補給器3を介して水の補給を受ける。吸収剤の製造に添加剤が用いられる場合には、この添加剤は、補給器4を介して補給され、これはタンク5内で溶液状態にされ、そこからポンプ12を用いて圧送され、加湿器1内に進入する前に消和水の補給器に添加される。

## 【 0 0 4 7 】

代替的には、必要な場合、補給器6を用いて加湿器1内に直接添加剤を添加することもできる。

30

## 【 0 0 4 8 】

加湿器の出口で、生成物の水分率（自由水）は、赤外線器具7により連続的に測定されている。この水分が20g/kgを上回る場合、生成物は、10g/kgを超えない残留水分を有するような形で生成物の凝集を解除し乾燥させることができる、補給器9を介した高温空気の補給を受けている粉碎機/乾燥機8の中に導かれる。このとき、完成生成物は、バッグフィルタ10の中で乾燥用空気流から分離され、次に貯蔵サイロ11に向かって導かれる。

## 【 0 0 4 9 】

前述のパイロット設備内で製造された異なる吸収剤のそれぞれの性能を比較するべく、酸性ガスの削減に適した形で吸収剤をテストする手段を開発することが必要であると思われる。そのため、図2に例示された装置においては、制御された流量及び初期酸組成を有する合成ガス流内の粉末状吸収剤の既知の流量を、既定の温度で並流射出する。この吸収剤テスト装置は、工業規模での利用条件にできるかぎり近づく。これは、異なる吸収剤をそのそれぞれの性能に応じて相対的に分類するために判別的なものである。

40

## 【 0 0 5 0 】

図2を見ればわかるように、吸収剤テスト装置は、その流束が質量流量調節器17によって制御されているガス補給ライン13、14、15及び16を4本含んでおり、第1ラインは窒素中1モル%の $\text{SO}_2$ の混合物を搬送し、第2ライン14は窒素中5%の $\text{HCl}$ 混合物を、第3ライン15は窒素中15%の $\text{CO}_2$ を、そして最後のライン16は窒素を輸送している。過熱水蒸気補給器18は同様に、気体流の水分を調整することもできる。

50

酸性ガス濃度は、窒素及び酸性ガスのそれぞれの流量に基づいて定められる。吸収剤は、24で、窒素流の一分による補給を受けている粉末計量器19を用いて反応装置のヘッドで射出される。

【0051】

約3mの長さ及び4cmの内径をもつ管状反応装置20は、約数秒の気体/固体接触時間を達成することを可能にする。この上には、反応温度までガスを加熱するコイル21が備わっている。反応装置の長さ全体にわたるこの温度の維持は、温度調節によって制御される加熱抵抗により確保される。

【0052】

反応装置の出口において、反応生成物はガラスフィルタ22上で収集され、気体流のHCl、SO<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>が赤外線分析装置23により連続的に測定される。

10

【0053】

実験の初めに、上流側のHCl又はSO<sub>2</sub>の含有率が赤外線分析装置により決定される。測定されたこの濃度が設定値の±3%で安定している場合、テストすべき吸収剤は、一定の与えられた質量流量Qで反応装置内に射出され、これが実験のゼロ時間に対応する。吸収剤の射出は、下流側のHCl又はSO<sub>2</sub>濃度が漸近値の±2%で安定した時点で直ちに停止され、これが実験の最終時間に対応する。

【0054】

流量Qについての試薬の脱硫及び/又は脱塩性能は、パーセント単位の最終削減率、つまり実験のゼロ時間におけるHCl又はSO<sub>2</sub>濃度と実験の最終時間におけるHCl又はSO<sub>2</sub>濃度の間の偏差を、実験のゼロ時間におけるHCl又はSO<sub>2</sub>の濃度と関係づけしたものを測定することにより判定される。

20

【0055】

その他の点の全てが等しいとすると、同じ流量の第1世代の吸収剤により、従来の消石灰よりも高いSO<sub>2</sub>削減率が達成できる、ということが確認される。同様にして、第2世代の吸収剤の脱硫性能はつねに、第1世代の水和石灰のものよりも高い。それでも、法外な量の試薬を利用するのでない限り、得られるSO<sub>2</sub>削減率は増々厳しくなる排出規格を達成するのになお不十分なままであることがある。実際、余剰の吸収剤の利用はそれ自体コストが高くつくばかりでなく、酸性ガスと吸収剤の反応の後、より多くの量の副産物を相次いで処理しなければならないという問題がでてくる。

30

【0056】

該発明に従った組成物においては、アルカリ添加剤は、考慮対象の添加剤のタイプ及び金属のタイプに応じて、添加剤を構成するアルカリ金属含有量が最終組成物1kgにつき2~35gの間に含まれることとなるような割合で添加される。

【0057】

従って、該発明に従ったこれらの粉末状組成物は、添加されるアルカリ化合物が付与するSO<sub>2</sub>削減性能の増大の恩恵を享受しながら、高いBET比表面積(25m<sup>2</sup>/g超)及びBJH多孔質体積(0.15cm<sup>3</sup>/g超)という要請を組合せることを可能にする。

【0058】

図2の装置内での該発明に従った組成物の利用は、第2世代の消石灰に比べて、HCl削減性能の有意な劣化がないばかりでなく、その改善さえみられるということを示している。

40

【0059】

該発明に従った組成物のより優れたSO<sub>2</sub>削減性能により、単純でコストの低い乾式プロセスの応用分野を、従来かかるプロセスによってはこのような脱硫率を実現することが不可能であった設備の煙の浄化にまで拡大することが可能となる。

【0060】

該発明についてここで、制限的な意味のない例を用いてより詳細に記述していく。

【実施例】

【0061】

50

例 1

工業的に生産される消石灰が、基準粉末状化合物（従来の又は標準的な石灰）として選択される。そのBET比表面積は $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ でありそのBJH総多孔質体積は $0.08 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

## 【0062】

本書で言及されるすべてのケースについてそうであるように、BET比表面積は、Micromeritics ASAP 2010タイプの機器を用いて真空下で予め脱ガスされた試料から出発して、周知の多点BET方法に従って、77Kでの窒素吸着により決定される。総多孔質体積は、77Kでの窒素吸着により同じ機器上で決定され、BJH法（細孔円筒幾何形状仮説）により解釈される。

10

## 【0063】

なお、第1世代の2つの消石灰が、上述の基準消石灰の生産に使用されるものと類似の生石灰から出発して、同じプロセスに従って、ただし添加剤の存在下で、図1のパイロット設備内で製造される。第1の消石灰については、添加剤はNaOHであり、第2の消石灰については、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ であり、これらは、完成生成物が吸収剤1kgあたり約15gの添加剤を含むような量で添加される。NaOHが添加された石灰は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET比表面積及び $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ のBJH総多孔質体積を呈する； $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が添加されたものは $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積及び $0.04 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の多孔質体積を有する。

## 【0064】

前述の先行技術 [Method for producing (... ) ISSN; 03744353] の中で報告されているように、添加剤の添加は、基準に比べ第1世代の消石灰の比表面積の減少を導く。当該例は、多孔質体積の減少も同時にひき続き発生するというを示している。

20

## 【0065】

この例の3つの消石灰の脱硫性能は、以下の作業条件において、図2の吸収剤テスト装置を用いて比較される：

浄化すべきガスの組成：

$\text{SO}_2$  ;  $1500 \text{ mg} / \text{Nm}^3$

水分 ; 10体積%

$\text{CO}_2$  ; 9体積%

吸収剤流量 ; Q

化学量論係数 (SR) ; 6.5

30

## 【0066】

吸収剤流量Qは、射出された吸収剤の一部が実際に反応に参加しないということを考慮に入れて、「化学量論」係数(SR)を乗じ、反応の収率が100%であった場合(化学量論平衡)の、 $\text{SO}_2$ の流量の中和に必要な石灰流量に対応する。

## 【0067】

図2の装置内での前述の3つの石灰での $\text{SO}_2$ の削減率は、反応装置の温度に応じて下表1の中で再度取上げられている。

## 【0068】

【表 1】

表 1 ; SO<sub>2</sub>削減率

温度 ℃	基準	石灰+NaOH	石灰+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
150	29%	31%	33%
200	29%	33%	34%
240	30%	36%	35%
350	42%	49%	54%

10

## 【0069】

表 1 は、第 1 世代の吸収剤が、図 2 の装置内の基準石灰よりも優れた脱硫能力を有することを示している。

## 【0070】

## 例 2

第 2 世代の消石灰は、国際公開第 97 / 14650 号パンフレット中に記述されているものと類似のプロセス、つまり大量の余剰水（乾燥前の残留水分 200 ~ 300 g / kg）の存在下での石灰の消和とそれに続く完成生成物からの余剰水の乾燥に従って、図 1 のパイロット設備内で製造される。

20

## 【0071】

なお、該発明に従った 5 つの消石灰は、上述の第 2 世代の消石灰の生産に使用されるものと類似の生石灰から出発して、類似のプロセスに従い、ただし添加剤の存在下で、同じ設備内で製造される。添加剤はそれぞれに、完成生成物が吸収剤 1 kg あたり約 7 g のナトリウムを含有するような量で添加された NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaCOOH（ギ酸ナトリウム）である。

## 【0072】

例 2 の 6 つの消石灰の脱硫性能は、例 1 と同じ要領で、かつ、化学量論係数が 2.5 であり温度が最も判別的なものの 1 つとみなされている 220 に定められているという点を除いて同じ作業条件下で評価される。

30

## 【0073】

例 2 の 5 つの石灰の BET 比表面積及び BJH 総多孔質体積ならびに図 2 の装置内での上述の条件下でのそれらの SO<sub>2</sub>削減性能は、表 2 に再度取上げられている。

## 【0074】

【表 2】

表 2 ; B E T 比表面積、B J H 多孔質体積及び S O<sub>2</sub> 削減率

吸収剤	B E T 比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	B J H 合計多孔 質体積 [cm <sup>3</sup> /g]	S O <sub>2</sub> 削減率
国際公開第 9 7 / 1 4 6 5 0 号パンフレットに従 った第 2 世代の石灰	40	0. 21	20%
N a O H を添加した該発 明に従った石灰	36	0. 21	27%
N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> を添加した該 発明に従った石灰	38	0. 20	29%
N a <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> を添加した該 発明に従った石灰	29	0. 17	25%
N a C O O H を添加した 該発明に従った石灰	29	0. 19	26%
N a N O <sub>3</sub> を添加した該発 明に従った石灰	30	0. 17	25%

10

20

## 【 0 0 7 5 】

表 2 の結果は、該発明に従った吸収剤の比表面積及び / 又は多孔質体積の値が、単独では S O<sub>2</sub> 削減性能を予測できないものであることを示している。実際、該発明に従った吸収剤は、これら 2 つのパラメータについて匹敵する値を伴って明らかに有利な S O<sub>2</sub> 削減率を提示している。

30

## 【 0 0 7 6 】

驚くべきことに、調製条件は類似でありかつ特に該発明に従った 5 つの粉末状組成物のナトリウム含有率が匹敵するものである ( 約 7 g / k g ) にもかかわらず、比表面積及び多孔質体積の値だけではなく脱硫性能の増大も異なっているように思われる。

## 【 0 0 7 7 】

比表面積及び / 又は多孔質体積がより低いことがあるにも関わらず、該発明に従った吸収剤はつねに、図 2 の装置内の第 2 世代の石灰よりも優れた脱硫能力を有する。ただし、この第 2 世代の石灰にしてもすでに、従来の又は第 1 世代の石灰よりもはるかに優れた脱硫能力を有している。

40

## 【 0 0 7 8 】

実際、例 1 の吸収剤は例 2 の作業条件 ( 2 2 0 - S R = 2 . 5 ) 下では 6 % ~ 8 % の脱硫率の達成しか可能にしない、という点に留意すべきである。

## 【 0 0 7 9 】

## 例 3

例 2 の 6 つの消石灰の H C l の削減性能は、浄化すべきガスの組成が 1 2 0 0 m g / N m<sup>3</sup> の H C l を含み、S O<sub>2</sub> を含まないという点を除いて、例 2 の作業条件下で図 2 のテスト装置内で評価される。

## 【 0 0 8 0 】

例 2 の 6 つの石灰の B E T 比表面積及び B J H 総多孔質体積ならびに前述の条件下で図

50

2の装置内でのそれらのHCl削減性能は表3の中で再度取上げられている。

【0081】

【表3】

表3；BET比表面積、BJH多孔質体積及びHCl削減率

吸収剤	BET比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	BJH合計多孔 質体積[cm <sup>3</sup> /g]	HCl削減率
国際公開第97/14650号パンフレットに従った第2世代の石灰	40	0.21	90%
NaOHを添加した該発明に従った石灰	36	0.21	88%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> を添加した該発明に従った石灰	38	0.20	88%
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> を添加した該発明に従った石灰	29	0.17	85%
NaCOOHを添加した該発明に従った石灰	29	0.19	85%
NaNO <sub>3</sub> を添加した該発明に従った石灰	30	0.17	85%

10

20

【0082】

表3の結果は、HCl削減率が、基準第2世代生成物に比べて、該発明に従った処理による影響を全く又はほとんど受けていないことを示している。

30

【0083】

例4：

例2のものと類似した第2世代の粉末状組成物、及び例2のものと類似した調製様式に従い添加剤としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いて得られた該発明に従った粉末状組成物が、SO<sub>2</sub>を放出する工業設備で利用される。

【0084】

浄化すべきガスの主要な特性は、以下の通りである；ガス流量：22000Nm<sup>3</sup>/時、ガス水分：最高15%、SO<sub>2</sub>：5000mg/Nm<sup>3</sup>及び温度：165。

【0085】

遵守すべきSO<sub>2</sub>最終濃度は400mg/Nm<sup>3</sup>であり、これは90%を超えるSO<sub>2</sub>削減率を予想させる。

40

【0086】

該発明に従った組成物は、もう1つの試薬すなわち第2世代の石灰に比べて約15%の吸収剤消費の減少を伴って、上述の条件下での90%に定められたSO<sub>2</sub>削減率目標を達成することを可能にする。なお、該発明に従った組成物と同じ用量で従来の水和石灰を利用した場合は、40%を超えないSO<sub>2</sub>削減率しか導かないことになる。

【0087】

例5

該発明に従って実施されるものと類似の粉末状組成物は、例2のものと類似した調製様

50

式に従って、かつ類似の生石灰から出発して調製されるが、アルカリ金属ベースの添加剤の代りに類似の量で添加された（最終組成物 1 kg あたり約 7 g のアルカリ土類金属）アルカリ土類添加剤を用いて得られる。3つの組成物を、それぞれアルカリ土類添加剤  $Mg(OH)_2$ 、 $MgSO_4$  及び  $CaCl_2$  を用いて調製する。

【0088】

例5の3つの消石灰の脱硫性能は、例2と同じ要領で評価され、（国際公開第97/14650号パンフレットに従って）第2世代の石灰の性能と、例2の場合と同様に比較される。

【0089】

例5の3つの石灰のBET比表面積及びBJH総多孔質体積ならびに前述の条件下で図2の装置内でのそれらの $SO_2$ 削減性能は、表4で再度取上げられている。この表は、比較のため、第2世代の石灰の特性及び性能を再び取上げている。

【0090】

【表4】

表4；アルカリ土類が添加された石灰のBET比表面積、BJH多孔質体積及び $SO_2$ 削減率

吸収剤	BET比表面積 [ $m^2/g$ ]	BJH合計多孔 質体積 [ $cm^3/g$ ]	$SO_2$ 削減率
国際公開第97/14650号パンフレットに従った第2世代の石灰	40	0.21	20%
$Mg(OH)_2$ を加えた石灰	36	0.20	18%
$MgSO_4$ を加えた石灰	21	0.16	8%
$CaCl_2$ を加えた石灰	12	0.09	6%

【0091】

表4の結果は、吸収剤の比表面積及び/又は多孔質体積の値が、それら単独で $SO_2$ 削減率を予想させ得るものではないということを示している。実際、（製造プロセスは類似しているものの添加剤は含まない）第2世代の石灰に近くかつ従来の石灰よりもはるかに高いこれら2つのパラメータ特に多孔質体積の値を有するが、アルカリ土類添加剤が加えられた石灰は、第2世代の石灰よりもはるかに低くかつ第1世代の石灰すらも超えない $SO_2$ 削減率を示す。

【0092】

例5は、該発明のアルカリ金属添加剤の付加とは異なり、アルカリ土類添加剤の類似の量を使用しても、第2世代石灰と比べ $SO_2$ 削減性能のいかなる増大ももたらされず、さらには、第1世代の石灰又は従来の石灰と類似した削減率を有するまでに、添加を受けた石灰を完全に劣化させさえする、ということを示す。実験によると、アルカリ土類添加剤のこの不利な効果がアルカリ土類添加剤がその他の用量で存在する場合にも現われる、ということがわかっている。

【0093】

例6

該発明に従って実施されたものと類似した粉末状組成物は、例2のものに類似した調製様式に従って、類似の生石灰から出発して調製されるが、該発明の中で推奨されているも

10

20

30

40

50

のよりも多い量で（この場合最終組成物 1 kg あたり約 50 g のアルカリ金属）付加されるアルカリ金属添加剤を用いて得られる。2つの組成物が、それぞれ添加剤 NaOH 及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて調製される。

【0094】

例6の2つの消石灰の脱硫性能は、例2と同じ要領で評価され、（国際公開第97/14650号パンフレットに従って）第2世代の石灰の性能と、例2の場合と同様に比較される。

【0095】

例6の2つの石灰のBET比表面積及びBJH総多孔質体積ならびに前述の条件下で図2の装置内でのそれらの $\text{SO}_2$ 削減性能は、表5で再度取上げられている。この表は、比較のため、第2世代の石灰の特性及び性能を再び取上げている。

【0096】

【表5】

表5；余剰の添加剤が添加された石灰のBET比表面積、BJH総多孔質体積及び $\text{SO}_2$ 削減率

吸収剤	BET比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	BJH総多孔質 体積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$\text{SO}_2$ 削減率
国際公開第97/14650号パンフレットに従った第2世代の石灰	40	0.21	20%
余剰のNaOH (50 g Na/kg) を添加した石灰	5	0.03	15%
余剰の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (50 g Na/kg) を添加した石灰	16	0.12	13%

【0097】

表5の結果は、さらに又、吸収剤の比表面積及び/又は多孔質体積の値が、それら単独で $\text{SO}_2$ の削減性能を予想させ得るものではない、ということを示している。実際、これら2つのパラメータの値を見ると、Na 5質量%のNaOHを添加した石灰は、Na 5質量%の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を添加した石灰のものよりもはるかに低い $\text{SO}_2$ 削減率を有するはずである。

【0098】

なお、表5はさらに、余剰のアルカリ金属添加剤を加えた石灰が第2世代の石灰を下回る性能しか呈さないということも示している。

【0099】

当然のことながら、本発明はいかなる形であれ上述の実施形態に制限されず、添付のクレームの枠内から逸脱することなく多くの修正をこれに加えることが可能である。

【0100】

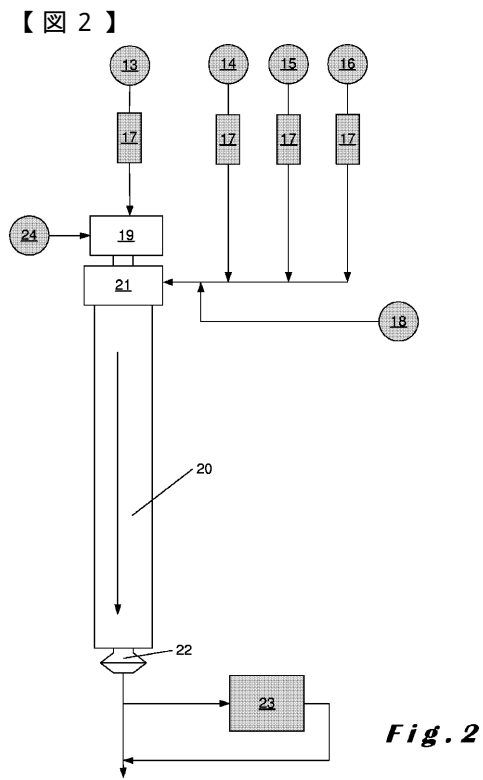
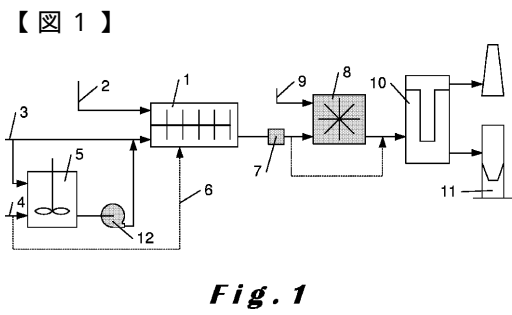
例えば、押し出し加工などによって整形した後、煙道ガスの浄化のために本発明に従った粉末状石灰組成物を利用することを考慮することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】吸収剤試験ロットの製造用パイロット設備の概略図である。

【図 2】吸収剤試験用装置の概略図である。



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

**B 0 1 J 20/04 (2006.01)**

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 ローデ, アラン

ベルギー国, ベー - 5 0 0 0 ナムール, ボワトゥ 4, リュ テオドール パロン 28

(72)発明者 ガムバン, アマンディーヌ

フランス国, エフ - 7 0 2 7 0 テルニュエイ, リュ ドゥ ロニヨン 19

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開2002-114543(JP, A)

特表平11-513654(JP, A)

特開平10-139501(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 2/00-2/12

C01F 11/02-11/16