

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3736922号

(P3736922)

(45) 発行日 平成18年1月18日(2006.1.18)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 53/50 (2006.01)	BO1D 53/34 124Z
BO1D 53/81 (2006.01)	BO1D 53/34 ZAB
BO1D 53/34 (2006.01)	BO1D 53/34 134A
BO1D 53/68 (2006.01)	BO1D 53/34 136A
BO1D 53/64 (2006.01)	BO9B 3/00 304G

請求項の数 7 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-351595	(73) 特許権者	390020167
(22) 出願日	平成8年12月27日(1996.12.27)		奥多摩工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-109014		東京都立川市曙町一丁目18番2号
(43) 公開日	平成10年4月28日(1998.4.28)	(74) 代理人	100071825
審査請求日	平成15年12月25日(2003.12.25)		弁理士 阿形 明
(31) 優先権主張番号	特願平8-211712	(74) 代理人	100095153
(32) 優先日	平成8年8月9日(1996.8.9)		弁理士 水口 崇敏
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	鈴木 喬
			山梨県甲府市元紺屋町43-1
		(72) 発明者	長澤 博司
			東京都青梅市河辺町573 ストリーテラスB-101
		審査官	山本 吾一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属固定化能を有する酸性ガス除去剤およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化カルシウム、及び、リン酸及び無機系リン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種のリン系無機化合物を、水酸化カルシウム-リン系無機化合物複合体又は水酸化カルシウムと水酸化カルシウム-リン系無機化合物複合体との混合物の形態で含有し、かつカルシウムとリンの含有割合がモル比で10~3000であることを特徴とする、重金属固定化能を有するごみ焼却廃ガス処理用酸性ガス除去剤。

【請求項2】

リン酸が、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の酸性ガス除去剤。

【請求項3】

無機系リン酸塩が、水酸化アパタイト、炭酸アパタイト、フッ化アパタイト、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸マグネシウムアンモニウム、リン酸八カルシウム、メタリン酸アンモニウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム及びピロリン酸水素ナトリウムの中から選ばれた少なくとも1種である請求項1又は2記載の酸性ガス除去剤。

【請求項4】

10

20

酸化カルシウムと、リン酸及び無機系リン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種のリン系無機化合物の水溶液とを、モル比で、水/酸化カルシウム = 1.00 ~ 4.00、カルシウム/リン = 10 ~ 3000の範囲に調整して、反応させることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の酸性ガス除去剤の製造方法。

【請求項5】

酸化カルシウムと、水、反応を遅延せしめる有機溶剤及びリン酸及び無機系リン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種のリン系無機化合物からなる混合溶液とを、モル比で、水/酸化カルシウム = 1.00 ~ 2.00、有機溶剤/水 = 0.1 ~ 3.0、カルシウム/リン = 10 ~ 3000の範囲に調整して、反応させることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の酸性ガス除去剤の製造方法。

10

【請求項6】

反応に先立ち、酸化カルシウムと混合溶液とを45 以下の温度で混合させる請求項5記載の製造方法。

【請求項7】

有機溶剤が、メタノール、エタノール、1 プロパノール、2 プロパノール、1 ブタノール、2 ブタノール、イソブチルアルコール、tert ブチルアルコール、ケトン及びエーテルの中から選ばれた少なくとも1種である請求項5又は6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、酸性ガス、中でもそれを含む広範囲の廃ガス、特にゴミ焼却設備より排出される廃ガスから有害酸性ガスである硫酸化物やハロゲン化水素を中和除去しうるとともに、その除去処理物、例えばゴミ焼却処理による飛灰などに含有される重金属の溶出を抑止することで重金属固定化能を有する酸性ガス除去剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ゴミ焼却廃ガス中の酸性ガスは水酸化カルシウムにより中和され、煤煙と共に飛灰として捕集されるが、同時に鉛等の有害な重金属も捕集され飛灰中に含まれる。そのため、飛灰は「特別管理一般廃棄物」に指定され、新設工場については厚生大臣が定める4方法により中間処理後、埋立処分されている。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情の下、ゴミ焼却施設の煙道等における酸性ガス中和処理後の飛灰中の重金属の溶出を防止しう、重金属固定化能をも併せもつ酸性ガス除去剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記した好ましい特性を有する重金属固定化能を有する酸性ガス除去剤を開発するために種々研究を重ねた結果、特定の塩基性アルカリ土類金属化合物系の酸性ガス除去剤中にリン系無機化合物を特定の形態で含有させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

【0005】

すなわち、本発明は、水酸化カルシウム、及び、リン酸及び無機系リン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種のリン系無機化合物を、水酸化カルシウム - リン系無機化合物複合体又は水酸化カルシウムと水酸化カルシウム - リン系無機化合物複合体との混合物の形態で含有し、かつカルシウムとリンの含有割合がモル比で10 ~ 3000であることを特徴とする、重金属固定化能を有するごみ焼却廃ガス処理用酸性ガス除去剤を提供するものである。

【0006】

本発明の重金属固定化能を有する酸性ガス除去剤は、水酸化カルシウム、及び、リン酸

50

及び無機系リン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種のリン系無機化合物を後述の形態で含有して成る。

【0007】

リン系無機化合物は、リン酸及び無機系リン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種であることが必要である。リン酸としては、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸（これを通常リン酸という）、三リン酸、四リン酸などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0008】

また、無機系リン酸塩は、上記リン酸の無機塩であれば特に制限されず、このようなものとしては、例えば水酸化アパタイト、炭酸アパタイト、フッ化アパタイト、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸マグネシウムアンモニウム、リン酸八カルシウム、メタリン酸アンモニウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸水素ナトリウムなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0009】

また、水酸化カルシウム及びリン系無機化合物の含有形態は、水酸化カルシウム - リン系無機化合物複合体、水酸化カルシウムと水酸化カルシウム - リン系無機化合物複合体との混合物である場合が有利である。

【0010】

本発明酸性ガス除去剤は、さらにカルシウムとリンの含有割合をモル比で10～3000の範囲とすることが必要であり、この割合は好ましくは30～1000、特に100～300の範囲で選ぶのが有利である。この割合が10以下になると酸性ガスとの反応性が低下し、コスト面でも不利であるし、また3000を超えると重金属固定化能が低下する。

【0011】

本発明酸性ガス除去剤は、好ましくは、酸化カルシウムと、水及びリン系無機化合物、及び場合により用いられる、反応を遅延せしめる有機溶剤からなる溶液とを反応させることにより製造することができ、モル比で、カルシウム / リン = 10～3000の範囲に調整することが必要である。

【0012】

酸化カルシウムを原料に用いる場合、酸化カルシウムには特に制限はないが、好ましくは乾式粉碎されたもの、例えば、石灰石をロータリーキルン炉、ベッケンパッハ炉、流動焙焼炉等で焼成したのち、ケージミル、バイプロミル、ボールミル、ディスクミルなどの乾式粉碎機で粉碎後、分級したものが挙げられる。

【0013】

このようにして得られた酸化カルシウム粉末は、通常20～300 μm、好ましくは20～110 μmの累積50%平均粒子径を有する。

【0014】

反応に用いる水は、清水が好ましいが、本発明の目的をそこなわない範囲で多少の不純分を含んでいても差し支えなく、工業用水で十分である。

【0015】

酸化カルシウムとリン系無機化合物の水溶液とを反応させる際には、モル比で、水 / 酸化カルシウム = 1.0～4.0、好ましくは1.1～2.0の範囲に調整するのが好ましい。

【0016】

酸化カルシウムと、水、反応を遅延せしめる有機溶剤およびリン系無機化合物からなる混合溶液とを反応させる際には、モル比で、水 / 酸化カルシウム = 1.00～2.00、好

10

20

30

40

50

ましくは1.10～1.20、有機溶剤/水=0.1～3.0、好ましくは0.4～0.9の範囲に調整するのが好ましい。

【0017】

この際反応を遅延せしめるために用いられる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテルが好ましい。

【0018】

酸化カルシウムと消化液体との混合温度は、前記水溶液を用いる場合は特に制限はないが、前記混合溶液を用いる場合は、45℃以下、好ましくは30℃以下で行うのが有利である。

【0019】

【実施例】

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、各比較例および実施例の各ガス濃度は、1時間積算値の平均値である。

【0020】

先ず、比較のために比較例を示す。

比較例1

30℃の水20556モルおよびエチルアルコール11565モルの混合溶液に粉末酸化カルシウム17832モルを添加し、消化、熟成を行った。得られた粉末を粉末X線回折法により分析した結果、生成物は水酸化カルシウムであった。また、BET法により比表面積を測定した結果、 $42\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

廃ガス処理塔により、この水酸化カルシウムを酸性ガス除去剤として用い、処理能力95トン/日のゴミ焼却炉の稼働時の廃ガス処理を行った。廃ガス処理塔の廃ガス煙道入口における廃ガス濃度はHClが482ppm、SO₂が38.9ppmであり、廃ガス量は $28800\text{ Nm}^3/\text{h}$ であった。廃ガス処理塔内に酸性ガス除去剤を31.4kg/h(HClとSO₂の合計の入口濃度に対して約2当量)噴射した。この処理後の廃ガス処理塔の出口における排ガス濃度(以下、塔出口排ガス濃度という)はHClが28ppm、SO₂が12ppmであり、除去率はHClが94%、SO₂が69%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170～180℃であった。

飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が1200mg/kg、カドミウムが50mg/kg、砒素が11mg/kg、総クロムが103mg/kg、総水銀が5.9mg/kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、各重金属溶出量は、鉛が23.1mg/リットル、水銀が0.003mg/リットルであった。また、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

【0021】

比較例2

廃ガス処理塔により、比表面積が $13\text{ m}^2/\text{g}$ の特号消石灰(奥多摩工業社製)を酸性ガス除去剤として用い、処理能力95トン/日のゴミ焼却炉の稼働時の廃ガス処理を行った。廃ガス処理塔の廃ガス煙道入口における廃ガス濃度はHClが482ppm、SO₂が38.9ppmであり、廃ガス量は $28800\text{ Nm}^3/\text{h}$ であった。廃ガス処理塔内に酸性ガス除去剤を62.8kg/h(HClとSO₂の合計の入口濃度に対して約4当量)噴射した。塔出口排ガス濃度はHClが30ppm、SO₂が15ppmであり、除去率はHClが94%、SO₂が61%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170～180℃であった。

飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が580mg/kg、カドミウムが23mg/kg、砒素が5.9mg/kg、総クロムが77mg/kg、総水銀が5.1mg/kg

10

20

30

40

50

kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、各重金属溶出量は、鉛が5mg/リットル、水銀が0.0006mg/リットルであった。また、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

【0022】

実施例1

45の水20556モル、エチルアルコール11565モル、オルトリン酸17.8モルの混合溶液に粉末酸化カルシウム17832モルを添加し、消化、熟成を行った。得られた粉末をESCA、粉末X線回折および吸光光度法で分析した結果、生成物は水酸化カルシウム-リン酸カルシウム複合体と水酸化カルシウムの混合物であり、生成物中のCa/P=1000(モル比)であった。またBET法により比表面積を測定した結果、45

10

m²/gであった。この混合物を比較例1の酸性ガス除去剤に代えて用いた以外は比較例1と同様にして廃ガス処理を行った。塔出口廃ガス濃度はHClが23ppm、SO₂が8ppmであり、除去率はHClが95%、SO₂が79%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170~180であった。

飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が1200mg/kg、カドミウムが53mg/kg、砒素が10mg/kg、総クロムが100mg/kg、総水銀が6.9mg/kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、鉛の溶出量は0.2mg/リットルであった。また、水銀、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

20

【0023】

実施例2

30の水20556モル、エチルアルコール11565モル、オルトリン酸59.4モルの混合溶液に粉末酸化カルシウム17832モルを添加し、消化、熟成を行った。得られた粉末をESCA、粉末X線回折および吸光光度法で分析した結果、生成物は水酸化カルシウム-リン酸カルシウム複合体と水酸化カルシウムの混合物であり、生成物中のCa/P=300(モル比)であった。またBET法により比表面積を測定した結果、42

m²/gであった。この混合物を比較例1の酸性ガス除去剤に代えて用いた以外は比較例1と同様にして廃ガス処理を行った。塔出口廃ガス濃度はHClが20ppm、SO₂が6ppmであり、除去率はHClが96%、SO₂が85%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170~180であった。

30

飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が1100mg/kg、カドミウムが58mg/kg、砒素が8mg/kg、総クロムが97mg/kg、総水銀が5.6mg/kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、鉛の溶出量は0.05mg/リットルであった。また、水銀、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

【0024】

実施例3

25の水20556モル、エチルアルコール11565モル、オルトリン酸178モルの混合溶液に粉末酸化カルシウム17832モルを添加し、消化、熟成を行った。得られた粉末をESCA、粉末X線回折および吸光光度法で分析した結果、生成物は水酸化カルシウム-リン酸カルシウム複合体と水酸化カルシウムの混合物であり、生成物中のCa/P=100(モル比)であった。またBET法により比表面積を測定した結果、42

40

m²/gであった。この混合物を比較例1の酸性ガス除去剤に代えて用いた以外は比較例1と同様にして廃ガス処理を行った。塔出口廃ガス濃度はHClが16ppm、SO₂が8ppmであり、除去率はHClが97%、SO₂が79%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170~180であった。

飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が1150mg/kg、カドミウムが60

50

mg/kg、砒素が12mg/kg、総クロムが107mg/kg、総水銀が4.8mg/kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、鉛の溶出量は0.02mg/リットルであった。また、水銀、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

【0025】

実施例4

20の水20556モル、エチルアルコール11565モル、オルトリン酸594モルの混合溶液に粉末酸化カルシウム17832モルを添加し、消化、熟成を行った。

得られた粉末をESCA、粉末X線回折および吸光光度法で分析した結果、生成物は水酸化カルシウム-リン酸カルシウム複合体と水酸化カルシウムの混合物であり、生成物中のCa/P=30(モル比)であった。またBET法により比表面積を測定した結果、40m²/gであった。

10

この混合物を比較例1の酸性ガス除去剤に代えて用いた以外は比較例1と同様にして廃ガス処理を行った。塔出口廃ガス濃度はHClが8ppm、SO₂が6ppmであり、除去率はHClが98%、SO₂が85%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170~180であった。

飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が1400mg/kg、カドミウムが63mg/kg、砒素が11mg/kg、総クロムが104mg/kg、総水銀が4.2mg/kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、鉛の溶出量は0.01mg/リットルであった。また、水銀、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

20

【0028】

実施例5

25の水20556モル、エチルアルコール11565モル、ピロリン酸178モルの混合溶液に粉末酸化カルシウム17832モルを添加し、消化、熟成を行った。得られた粉末をESCA、粉末X線回折および吸光光度法で分析した結果、生成物は水酸化カルシウム-リン酸カルシウム複合体と水酸化カルシウムの混合物であり、生成物中のCa/P=100(モル比)であった。またBET法により比表面積を測定した結果、43m²/gであった。この混合物を比較例1の酸性ガス除去剤に代えて用いた以外は比較例1と同様にして廃ガス処理を行った。塔出口廃ガス濃度はHClが18ppm、SO₂が8ppmであり、除去率はHClが97%、SO₂が79%であった。この際の飛灰の集塵はバグフィルターで良好に行われ、また、廃ガス温度は170~180であった。飛灰中の各重金属含有量を測定したところ、鉛が1320mg/kg、カドミウムが68mg/kg、砒素が12mg/kg、総クロムが107mg/kg、総水銀が7.2mg/kg含有されていた。この飛灰について環境庁告示13号溶出試験を行った結果、鉛の溶出量は0.02mg/リットルであった。また、水銀、カドミウム、砒素および6価クロムは検出されなかった。

30

【0030】

【発明の効果】

本発明の酸性ガス除去剤は、重金属固定化能をも併せもつので、酸性ガス、中でもそれを含む広範囲の廃ガス、特にゴミ焼却設備より排出される廃ガスから有害酸性ガスである硫酸化物やハロゲン化水素を中和除去しうるとともに、その除去処理物、例えばゴミ焼却処理による飛灰などに含有される重金属例えば鉛等の溶出を抑止しうるといって顕著な効果を奏する。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I

B 0 9 B 3/00 (2006.01)

(56) 参考文献 特開平 0 9 - 0 9 9 2 3 4 (J P , A)

特開平 0 5 - 0 2 3 5 4 0 (J P , A)

ABB FLAELT AB, Binding of heavy metals in flue gases, スウェーデン王国特許出願公開第 9
3 0 0 6 1 2 号明細書, スウェーデン, 1 9 9 4 年 8 月 2 5 日

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/34 - 53/85

B01J 20/00

B09B 3/00

WPI