(19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int. Cl.

(12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第5118800号 (P5118800)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

CO4B 7/60 (2006, 01)

7/60 CO4B

FL

請求項の数 5 (全 7 頁)

特願2002-532332 (P2002-532332) (21) 出願番号 (86) (22) 出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19) (65) 公表番号 特表2004-510677 (P2004-510677A) (43) 公表日 平成16年4月8日(2004.4.8) (86) 国際出願番号 PCT/1B2001/001713

(87) 国際公開番号 W02002/028512

(87) 国際公開日 平成14年4月11日 (2002.4.11) 審査請求日 平成20年6月18日 (2008.6.18)

(31) 優先権主張番号 PA 2000 01479

(32) 優先日 平成12年10月5日(2000.10.5)

デンマーク (DK) (33) 優先権主張国

||(73)特許権者 503063906

エフ. エル. スミス エー/エス デンマーク国 ディーケー-2500 ヴ ヴィゲルスレフ アレ 77 ァルビー.

(74)代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

(72) 発明者 ラース スカールップ イェンゼン

デンマーク国 DK-2625 ヴァレン

スペーク リリィアパーケン 24

||(72)発明者 エベ スキュム ユーンス

デンマーク国 DK-3500 ヴェルー

ゼ スコフモゼ アレ 52A

審査官 相田 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメントクリンカ製造設備からのSOXの放出を低減する方法及びそのような設備

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

サイクロンプレヒータ(1)とキルン(7)とを備えた設備内で、セメント原料粉を予 熱、 焼成 してセメントクリンカを製造する設備からのSO 〟の放出を低減する方法であっ て、

- ・1種の塩化物及び/または数種の塩化物の混合物の状態の触媒は、SOっが形成され る前記プレヒータのゾーンでは固体または溶融状態で存在して効果を発揮し、前記キルン 内では気化状態で存在する特性を有し、前記触媒を、最上位置の、またはその次のサイク ロンステージ(2、3)で前記プレヒータ(1)に導入し、
 - ・前記触媒を前記プレヒータ(1)内を通して前記キルン(7)へ導き、
- ・気化状態の前記触媒を含むキルン排出ガス流れの一部の量を、前記キルン(7)から 抽出し、
 - ・前記抽出した排出ガス流れを、前記触媒が固体状態で存在するように冷却し、
 - ・前記固体物質を前記冷却された排出ガス流れから分離し、
- ・前記触媒を含む前記分離された固体物質の少なくとも一部を、前記プレヒータ(1) に再導入のために再循環させ、

前記触媒を単独で前記プレヒータ(1)に導入することを特徴とする方法。

【請求項2】

サイクロンプレヒータ(1)とキルン(7)とを備えた設備内で、セメント原料粉を予 熱、 焼成 してセメントクリンカを製造する設備からのSOxの放出を低減する方法であっ 10

て、

- ・1種の塩化物及び/または数種の塩化物の混合物の状態の触媒は、 SO_2 が形成される前記プレヒータのゾーンでは固体または溶融状態で存在して効果を発揮し、前記キルン内では気化状態で存在する特性を有し、前記触媒を、最上位置の、またはその次のサイクロンステージ(2、3)で前記プレヒータ(1)に導入し、
 - ・前記触媒を前記プレヒータ(1)内を通して前記キルン(7)へ導き、
- ・気化状態の前記触媒を含むキルン排出ガス流れの一部の量を、前記キルン(7)から抽出し、
 - ・前記抽出した排出ガス流れを、前記触媒が固体状態で存在するように冷却し、
 - ・前記固体物質を前記冷却された排出ガス流れから分離し、

・前記触媒を含む前記分離された固体物質の少なくとも一部を、前記プレヒータ(1)に再導入のために再循環させ、

再導入のために再循環される前記触媒を含む前記分離された固体物質を、<u>原料粉砕設備</u> (21)内で生原料と混合し、新しい触媒を追加することを特徴とする方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の方法であって、前記触媒は、1種または数種の塩化物を含むことを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項3に記載の方法であって、前記触媒の融点は、1気圧の圧力で550 より低いことを特徴とする方法。

【請求項5】

サイクロンプレヒータ(1)とキルン(7)とを備え、請求項1から4のいずれか1項 に記載の方法を行うための設備であって、

最上位置の、またはその次のサイクロンステージで前記プレヒータに触媒を導入する手段(8a)と、

前記キルンから排出ガス流れの一部を抽出する手段(14)、前記抽出された排出ガス流れを冷却する手段(15、16)、前記冷却された排出ガス流れから固体物質を分離する手段(17)、及び前記プレヒータへの再導入のために前記触媒を含む前記分離された固体物質の少なくとも一部を再循環する手段(20)を有するバイパスシステムとを備えたことを特徴とする設備。

【発明の詳細な説明】

[0001]

(技術分野)

本発明は、セメント原料粉をサイクロンプレヒータとキルンとを備えた設備内で予熱、焼成して、セメントクリンカを製造する設備からのSO_Xの放出を低減する方法に関する。また、本発明は、前記方法を行うための設備に関する。

[0002]

(背景技術)

セメントクリンカを製造するための上記種類の設備は、一般的に文献より公知である。

[0003]

キルン及び仮焼炉にとって、投入燃料中に含有される硫黄は、クリンカで埋められたキルンから放出される硫酸塩の状態で極めて効果的に化合するという事実のために、セメントクリンカを製造するためのそのような最新のキルン設備からのSO₂の放出は、通常相対的に低い。しかし、利用される生原料が、頻繁に生じる無機質黄鉄鉱や白鉄鉱のような硫化物を含んでいるなら、前記プレヒータからある量の放出は起こる可能性がある。

[0004]

この理由は、黄鉄鉱 FeS_2 は、反応式(1)に従って、およそ 550 の温度で前記プレヒータ内で分解されるからである。

(1) FeS₂ = FeS + S

[0005]

20

10

30

40

その後、気化した硫黄はすぐに燃焼することにより SO $_2$ に転換する。 Fe Sは幾分抵抗性があり、それが燃焼される前に仮焼ゾーンに到達し、そして、このようにして発生した SO $_2$ は、燃料から発生するものと同様に、その後 Ca O と化合する。これは、反応式(2)に従って起こる。

(2) SO₂ + CaO + 1 / 2O₂ = CaSO₄

[00006]

前記生原料中に黄鉄鉱を含有する場合、およそ硫黄含有量の半分がSO₂の状態で流出してしまう可能性がある。

[0007]

そのような SO $_2$ の流出の程度を低減するために、 SO $_2$ を亜硫酸塩の状態で化合することができるように、プレヒータ内の数カ所に CaO、 Ca(OH) $_2$ または他の塩基性化合物の状態の吸収促進剤を導入することが行われている。

(3) CaO + SO₂ = CaSO₃

[0008]

このプロセスの次の段階で、亜硫酸塩は硫酸塩に転換される。

[0009]

この公知の方法の重大な不利点は、過剰量の吸収促進剤の使用を必要とすることであり、 特に、使用される前記吸収促進剤を国外から購入しなければならないなら、前記方法は相 対的に高価になる。

[0010]

WO93/10884では、CaO含有粉末を含む排出ガスを仮焼炉付近の位置から抽出し、該排出ガスをSO₂の吸収が起こるプレヒータ内の位置に向ける方法が開示されている。この方法は有効であるが、実質的に相当量のCaOを必要とし、このように、熱交換ユニットとしてプレヒータの効率を幾分低減する。

[0011]

デンマーク国特許出願No. PA1999 00867は、仮焼セメント原料粉をプレヒータに導入する前に抽出し、消和させ、粉砕することによる改良方法を提案している。しかし、この方法もまた熱交換ユニットとしてのプレヒータの効率を低減する不利点を有する。

[0012]

(発明の開示)

本発明の目的は、プレヒータの効率の顕著な低減を引き起こすことなく、安価で効果的な SO_X の放出の低減を達成することによる、セメントクリンカの製造設備及び方法を提供 することである。

[0013]

これは、序文で述べた種類の方法によって達成され、

- ・1種の塩化物及び/または数種の塩化物の混合物の状態の触媒は、SO₂が形成される前記プレヒータのゾーンでは固体または溶融状態で存在して効果を発揮し、前記キルン内では気化状態で存在する特性を有し、前記触媒を、最上位置の、またはその次のサイクロンステージで前記プレヒータに導入し、
- ・前記触媒を前記プレヒータ内を通して前記キルンへ導き、
- ・気化状態の前記触媒を含むキルン排出ガス流れの一部の量を、前記キルンから抽出し、
- ・前記抽出した排出ガス流れを、前記触媒が固体状態で存在するように冷却し、
- ・前記固体物質を前記冷却された排出ガス流れから分離し、
- ・前記触媒を含む前記分離された固体物質の少なくとも一部を、前記プレヒータに再導入のために再循環する、

ことを特徴とする。

[0014]

この結果、 SO_2 の放出を有効に低減することができる。この理由は、融点及び沸点に関する上記特性を有する 1 種の塩化物及び / または数種の塩化物の混合物が、反応式(3)

10

20

30

40

に従って触媒的に反応を促進させるという驚くべき観察結果のためである。

(3) C a O + S O $_{2}$ = C a S O $_{3}$

そして、さらに反応式(4)の反応を促進させる。

(4) C a C O $_3$ + S O $_2$ = C a S O $_3$ + C O $_2$

[0015]

大変驚くべきことに、SO $_2$ は、実際に生原料のおよそ80%を構成する炭酸カルシウム (CaCO $_3$)と反応するという触媒作用を起こすことができることが判明した。1つの 反応物質、即ち、CaCO $_3$ は多量に存在しているので、SO $_2$ の低減を、無関係な化学薬品、さらにはその反応の使用なしに達成することが可能となり、従って、SO $_2$ の低減は、ほぼ完了すると推測されるはずである。

[0016]

本発明による方法を行うための設備は、最上位置の、またはその次のサイクロンステージで前記プレヒータに触媒を導入する手段と、前記キルンから排出ガス流れの一部を抽出する手段、前記抽出された排出ガス流れを冷却する手段、前記冷却された排出ガス流れから固体物質を分離する手段、及び前記プレヒータに再導入のための前記触媒を含む前記分離された固体物質の少なくとも一部を再循環する手段を有するバイパスシステムとを備えたことを特徴とする。

[0017]

前記設備のさらなる特徴は、以下の詳細な説明から明瞭となるであろう。

[0018]

前記触媒を前記プレヒータに単独で導入しても良い。しかし、前記触媒を前記生原料と優先的に原料粉砕設備内で混合し、それにより、前記プレヒータに前記生原料と共に導入するのが好ましい。また、前記触媒を含有する前記分離された固体物質を、再導入のために再循環し、前記原料粉砕設備内で前記生原料と混合するのが好ましい。再循環される触媒の量が不十分な場合には、新しい触媒を追加することが可能である。

[0019]

様々な塩化物、例えば、 $NaCl \times MnCl_2$ を触媒として用いても良い。前記塩化物を単独で使用しても良いが、特に融点に関して適切な特徴を有する触媒を手に入れるために、異なる塩化物の混合物を使用するのが好ましい。 SO_2 は、本質的に550 を越える温度でプレヒータ内で生成されるので、前記触媒の融点は、1 気圧の圧力で550 よりも低いことが好ましい。

[0020]

多数の従来のキルン設備は、キルンシステムから塩化物やアルカリ金属を排出するために設計されたバイパスシステムを組み込んでいる。そのような場合、前記バイパスシステムもまた、触媒を含有するキルン排出ガスを抽出、冷却、分離するために使用される。しかし、この場合、前記分離された固体物質は、例えば、セメント中で好ましくない元素である C 1、N a、 K などの成分を含んでおり、それゆえ、この材料の一部だけをプレヒータ内に再導入のために再循環し、さらに、新しい触媒を供給する必要がある。

[0021]

(発明を実施するための最良の形態)

本発明は、本発明の方法を行うための設備を示す唯一の形態を有する次の概略図面を参照して、さらに詳細に説明されるであろう。

[0022]

図では、サイクロン 2 , 3 , 4 及びそれ以降に分かれたサイクロン 6 を有する仮焼炉 5 からなるサイクロンプレヒータ 1 と、ロータリーキルン 7 とを備えたセメント製造設備が示されている。前記設備は、さらに、焼成されたセメントクリンカを冷却するクリンカ冷却器 9 と、前記仮焼炉 5 に予熱された空気を導くダクト 1 1 とを備えている。原料粉砕設備2 1 からの生原料を、排出ガスダクト 8 に導入する。前記排出ガスダクト 8 は、前記プレヒータの 2 つの最上位置のサイクロン 2 , 3 に接続しており、前記生原料を、 3 つのサイクロンを通して排出ガスに向流して予熱し、その後、仮焼炉 5 内で仮焼する。前記分離サ

10

20

30

40

イクロン 6 の下側放出口から、仮焼された生原料をロータリーキルン 7 に送る。ロータリーキルン 7 及び仮焼炉 5 からの排出ガスを、サイクロン 6 を介して仮焼炉 5 から集め、そして、ファン 1 0 によって、プレヒータ 1 を介して上方へ集める。

[0023]

本発明では、SO₂が形成されるプレヒータのゾーンを構成する最上位置の、または次のサイクロンステージで、前記触媒を1種の塩化物及び/または数種の塩化物の状態で、前記プレヒータ内に供給する。前記触媒を、単独で開口8aを介して排出ガスダクト8に供給することができ、または、サイクロン4にサイクロン3を接続する関連排出ガスダクト12で供給することができる。しかし、前記生原料と効果的な混合を達成するためには、前記触媒を前記原料粉砕設備21に供給し、そして、それによって、前記生原料と混合された状態で前記開口8aを介して前記プレヒータに供給するのが好ましい。

[0024]

その後、前記触媒は、前記生原料とともにプレヒータ 1 を通ってキルン 7 へ運ばれる。プレヒータ内で前記触媒は、 CaOとの反応を促進することにより SO_2 を吸収して $CaSO_3$ を形成し、そして、 $CaCO_3$ との反応により $CaSO_3$ 及び CO_2 を形成する触媒作用を起こす。形成された $CaSO_3$ は、さらに、反応して $CaSO_4$ を形成し、 $CaSO_4$ はクリンカで埋められたキルンから放出される。

[0025]

前記プレヒータ内でその作業が完了すると、前記触媒は、ロータリーキルン内でその役目を終える。1100 以上の通常のキルン温度によって、前記触媒はキルン系から抽出するために重要な状態である気化状態で存在する。これは、ダクト14を用いて、気化状態の前記触媒及び粉末を含有する排出ガス流れの一部を抽出し、ロータリーキルンの材料投入端部から流出することによりなされる。

[0026]

次いで、前記空気吹込手段16を介して前記ダクト14内に空気を吹き込み、調整タワー 15内で水の注入に晒すことにより、抽出された排出ガス流れを部分的に冷却して、前記 触媒が固体状態で存在するようにする。前記触媒は、実質的に、冷却プロセスの間、アルカリ塩化物の状態で粉末に濃縮される。

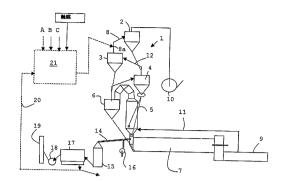
[0027]

冷却後、固体物質を、フィルタ設備17内で前記冷却された排出ガス流れから分離し、そこから、前記濾過された排出ガス流れを、ファン18及び煙突19を介して大気中に解き放す。一方、前記濾過されなかった前記触媒を含む材料の少なくとも一部を原料粉砕設備21に再循環し、または代わりに、前記プレヒータ内への再導入のための、明記しない運搬手段20によって直接送る。ここで、前記原料粉砕設備は、多くの原材料成分A,B,C及び触媒を添加される単なるボックスとして示されている。

10

20

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-226241(JP,A) 特開昭49-102717(JP,A) 国際公開第99/042416(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名) C04B 7/00~7/60