

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-104855
(P2017-104855A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)	
B01J	20/30	(2006.01)	B01J	20/30	ZAB	4D002	
B01D	53/50	(2006.01)	B01D	53/50	100	4G066	
B01D	53/83	(2006.01)	B01D	53/83			
B01J	20/04	(2006.01)	B01J	20/04	A		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2016-227328 (P2016-227328)
 (22) 出願日 平成28年11月22日(2016.11.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-232419 (P2015-232419)
 (32) 優先日 平成27年11月27日(2015.11.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 597118061
 株式会社 セテック
 北海道札幌市中央区南1条西6丁目16
 (74) 代理人 100106954
 弁理士 岩城 全紀
 (72) 発明者 瀬戸 弘
 北海道札幌市中央区南20条西13丁目2
 番27号
 (72) 発明者 中島 耀二
 北海道札幌市中央区北3条西13丁目3番
 12号
 (72) 発明者 山岡 寛司
 北海道札幌市白石区本郷折通7丁目南3-
 15-806

最終頁に続く

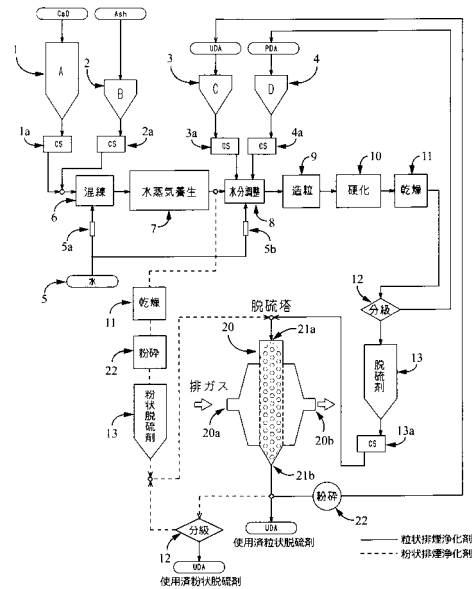
(54) 【発明の名称】 乾式排煙浄化剤の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 排煙脱硫装置において、脱硫剤の性能向上と脱硫剤製造に要するコストの低減を図る排煙浄化剤の製造方法の提供。

【解決手段】 固体原料の総量を100質量部とした場合、第1原料1は水酸化カルシウム40~70質量部、または酸化カルシウム30~53質量部、及びシリカヒューム30~10質量部として攪拌混合する第1原料混合工程6と、第2原料3として排煙脱硫に使用した排煙浄化剤30~20質量部を、第1原料総量100質量部に対して、第1原料混合工程にて水酸化カルシウムを使用した場合に水40~60質量部を加えて混練、又は第1原料混合工程にて酸化カルシウムを使用した場合に水52~73質量部を加えて混練する第2原料混合工程8と、混練物を造粒9硬化10後、乾燥11し含水率10%以下の粒状浄化剤を製造する粒状化工程と、を具備する排煙浄化剤の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排煙浄化剤の製造において固体原料の総量を100質量部とした場合に、第1原料は水酸化カルシウム40～70質量部、または酸化カルシウム30～53質量部、及びシリカヒューム30～10質量部として攪拌混合する第1原料混合工程と、
第2原料として排煙脱硫に使用した当該排煙浄化剤30～20質量部を、
前記第1原料総量100質量部に対して、前記第1原料混合工程にて水酸化カルシウムを使用した場合に水40～60質量部を加えて混練、又は前記第1原料混合工程にて酸化カルシウムを使用した場合に水52～73質量部を加えて混練する第2原料混合工程と、
前記混練物を造粒硬化後、乾燥し含水率10%以下の粒状浄化剤を製造する粒状化工程と、
を具備することを特徴とする排煙浄化剤の製造方法。

10

【請求項 2】

請求項1における第1原料混合工程において、第1原料に水を加えて混練し水蒸気雰囲気中で養生した後、乾燥し、含水率10%未満とした粉体浄化剤を製造することを特徴とする排煙浄化剤の製造方法。

【請求項 3】

請求項1項の第1原料中のシリカヒュームに代替として非晶質性二酸化珪素40質量部以上を含有する石炭灰、珪藻土、ベントナイト、天然ゼオライト（中国産クリノプチロライトなど）などの鉱物原料を使用したことを特徴とする請求項1、2に記載の排煙浄化剤の製造方法。

20

【請求項 4】

請求項1項の第2原料中の使用済み脱硫剤の代替として、セメント5～15質量部を使用したことを特徴とする請求項1、2に記載の排煙浄化剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、石炭、重油、及び各種廃棄物の燃焼による排煙ガスから硫黄酸化物（SO_x）を除去するための粒状体、または粉状体の排煙浄化剤の製造方法に関するものである。また、本発明によって製造される浄化剤は塩化水素（HCl）の除去機能をも有するものである。

30

【背景技術】

【0002】

排煙中の硫黄酸化物（SO_x）を除去するための排煙脱硫装置は、湿式石灰石膏法（脱硫剤に炭酸カルシウムを使用）、又は湿式水マグ法（脱硫剤に水酸化マグネシウムを使用）が広く普及している。一方、脱硫反応に水を使用せず、排煙温度を低下させない乾式脱硫は望まれているが、乾式脱硫で実用化している活性炭脱硫法、及び石炭灰利用脱硫法はコスト高のため使用実績は少なく、石炭灰利用脱硫は国内で一例のみである。

【0003】

石炭灰と水酸化カルシウムを主原料とした脱硫剤（特許文献1、2、3）による石炭灰利用乾式脱硫方式は1990年代に北海道電力株式会社によって開発され、同社の火力発電所にて実用化された。当該方式は産業廃棄物である石炭灰のリサイクル利用として循環型社会構成に有望な技術であるが、コスト要因から普及していなかった。主原料に石炭灰と石灰を利用するのは石炭灰に含有するシリカ（二酸化ケイ素）と石灰（カルシウム）によりカルシウムシリケートを生成させ、固気反応を容易にすることから排煙ガス中のSO_xの吸収性が向上する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第2686292号

【特許文献2】特許第3409285号

50

【特許文献3】特許第4259633号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

産業廃棄物のリサイクル利用の一環として、石炭灰利用の脱硫剤を使用した排煙乾式脱硫方式は、社会的ニーズに適合した方式であるが、普及しない要因は当該方式のコスト高によるものであった。当該方式は石炭灰利用脱硫剤の製造と、その脱硫剤により排煙ガス中の硫黄酸化物を除去する脱硫塔から構成される。コストの低減には脱硫剤製造設備、及び脱硫塔設備の設備費低減が課題である。

【0006】

乾式脱硫において脱硫剤に水酸化カルシウムを煙道に吹込み、排煙ガスと接触させ、さらに水酸化カルシウムをバグフィルター表面に付着させて脱流・脱塩反応させる方式もあるが、バグフィルターに付着した脱硫剤はバグフィルターの粉塵付着による圧力損失抑制のため、間欠的に逆洗・払落しが必要となり、結果的に粉体状浄化剤の利用率は半減する。一方で、浄化剤を粒状として、排煙を移動層粒子と固気反応させる方式においては、移動層容積を大型化しなければならないことから、粒子の固気反応速度が課題になる。

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、排煙浄化剤の性能向上と排煙浄化剤製造に要するコストの低減を目的としている。なお、前述した石炭灰利用乾式脱硫における脱硫剤製造と脱硫塔のうち、脱硫塔（脱硫装置）については別途特許出願（特願2015-230001、乾式排煙移動層浄化装置）を行っていることから、本発明は排煙浄化剤の製造方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に記載の発明は、前記課題の解決策として、「排煙浄化剤の製造において固体原料の総量を100質量部とした場合に、第1原料は水酸化カルシウム40～70質量部、または酸化カルシウム30～53質量部、及びシリカヒューム30～10質量部として攪拌混合する第1原料混合工程と、

第2原料として排煙脱硫に使用した当該排煙浄化剤30～20質量部を、

前記第1原料総量100質量部に対して、前記第1原料混合工程にて水酸化カルシウムを使用した場合に水40～60質量部を加えて混練、又は前記第1原料混合工程にて酸化カルシウムを使用した場合に水52～73質量部を加えて混練する第2原料混合工程と、

前記混練物を造粒硬化後、乾燥し含水率10%以下の粒状浄化剤を製造する粒状化工程と、を具備することを特徴とする排煙浄化剤の製造方法。」としている。

【0009】

請求項1の発明によれば、脱硫剤性能を向上させるためカルシウムシリケートの表面構造や細孔径分布が固気反応を容易にする形態をとることから、排煙ガス中のSOxの吸収性が向上する。そのためには高含水率で蒸気養生するのが望ましい。従来、造粒後の蒸気養生方法では粒子間付着防止のため含水率に制約を受けるが、造粒前の蒸気養生方法においては高含水率での養生が可能となることから、脱硫剤性能の向上に有効である。

【0010】

請求項2に記載の発明は「請求項1における第1原料混合工程において、第1原料に水を加えて混練し水蒸気雰囲気中で養生した後、乾燥し、含水率10%未満とした粉体浄化剤を製造することを特徴とする排煙浄化剤の製造方法。」である。粉体浄化剤は移動層粒子間に介在させて脱硫反応させるものであり粒状脱硫剤よりローコストで製造可能である。

【0011】

請求項3に記載の発明は「請求項1項の第1原料中のシリカヒュームに代替として非晶質性二酸化珪素40質量部以上を含有する石炭灰、珪藻土、ベントナイト、天然ゼオライト（中国産クリノプチロライトなど）などの鉱物原料を使用したことを特徴とする請求項1, 2に記載の排煙浄化剤の製造方法。」である。

10

20

30

40

50

【0012】

請求項4に記載の発明は「請求項1項の第2原料中の使用済み脱硫剤の代替として、セメント5~15質量部を使用したことを特徴とする請求項1, 2に記載の排煙浄化剤の製造方法。」である。

【発明の効果】

【0013】

本発明はカルシウムとシリカによる乾式脱硫剤で製造コストの低減と脱硫性能の向上を図ることを可能とするものであり、本発明者は別途行っている特許出願（特願2015-230001～「乾式排煙移動層浄化装置」）に適用することにより経済的で高性能な乾式排煙脱硫装置を実現することができる。

乾式排煙脱硫は、湿式排煙脱硫と比較して排煙温度を低下させずに済むとともに、用水を多量に使用しないなどの長所を有している。一方、本発明では乾式脱硫剤の製造原料に水酸化カルシウム、または酸化カルシウムを使用することから脱硫剤コストは湿式脱硫の脱硫剤である炭酸カルシウムよりコスト高になるが、湿式脱硫における用水費、廃水処理費が不要となり、本発明の脱硫剤を使用する脱硫塔では集塵性を有することから、電気集塵機は不要となり、また排煙ガス温度の低下対策としてのガス・ガスヒーターが不要となり、トータルコストとしてはローコストになる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の乾式排煙浄化剤の製造方法を示した図であり、粒状排煙浄化剤は実線の径路による。実線の径路の一部より分岐した点線の径路は粉状排煙浄化剤の製造径路である。

【図2】乾式脱硫剤の性能評価試験装置を示した図であり、具体的には試験用模擬ガスによる評価試験装置の概要を示している。

【図3】脱硫剤のSO₂吸収特性を示したグラフであり、曲線Iは粒状石炭灰利用脱硫剤（粒径3~2mm）による場合、曲線IIは粉状石炭灰利用脱硫剤（粒径0.1mm以下）による場合、曲線IIIはシリカヒューム利用粉状脱硫剤（粒径0.1mm以下）による場合である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の主たる特徴は排煙浄化剤に含有するCa成分の利用率と脱硫効率の向上、及び製造コストの低減である。本発明の浄化剤の製造方法を図1により説明する。

なお用語尾末の符号は後述する説明図全体に共通の符号であり参考のために付記する。なお、以下では本発明の浄化剤を排煙中の硫黄分を除去する脱硫剤として製造・使用する場

合について説明する。

本発明による浄化剤原料（脱硫剤）はつぎの4種類により構成される。

A：水酸化カルシウム、または酸化カルシウム(1)

B：シリカヒューム(2)

C：使用済み脱硫剤（本発明の脱硫剤が排煙脱硫に使用されSO_xを吸収した剤）(3)

D：未使用脱硫剤（本発明による脱硫剤）(4)

【0016】

（第1原料混合工程）

以上の原料において $A+B+C=W$ を100質量部（質量部、以下省略）とした場合において、第1原料A：酸化カルシウム(1)30~53を使用し、B；シリカヒューム(2)30~10とし、水(5)は $(A+B+C) \times (0.52 \sim 0.73)$ を加え混練機(6)で攪拌混合し蒸気養生槽(7)にて蒸気雰囲気にて温度90~120 で0.5時間以上養生する。

【0017】

（第2原料混合工程、造粒化工程又は粉状化工程）

養生後、第2原料のC：使用済み脱硫剤(3)30~20を加え、さらに混練物の造粒に最適な水分率とするため浄化剤の製造過程で磨耗・破碎により発生する製品所要粒径未満の脱硫剤を分級機(12)で篩い分けしてD：粉状脱硫剤(4)に使用する。造粒後、硬化過程

10

20

30

40

50

を経て、含有水分は10%以下に乾燥して浄化剤とする。

【0018】

上記のように製造された排煙浄化剤の使用方法は以下の通りである。図1に示されるように、本発明で製造された浄化剤は移動層脱硫塔(20)に搬送し移動層粒子供給弁(21a)より移動層内に充填され、排煙ガスと十字流を形成して固気接触により脱硫し、浄化剤は移動層粒子排出弁(21b)より使用済み脱硫剤として排出し、その一部は粉碎機(22)により粉碎されて、浄化剤製造の原料ホッパーC：使用済み脱硫剤(3)に搬送され、使用済み脱硫剤は含有する硫酸カルシウム(CaSO₄石膏)は造粒結合剤として利用される。

【0019】

図1の浄化剤製造工程において水蒸気養生後、点線の径路で浄化剤乾燥・粉碎工程を経て粉体浄化剤とし、移動層脱硫塔(20)には脱流性能を有しない移動層粒子を移動層内を循環させ、移動層粒子間に粉状浄化剤を介在させて脱流反応させる。脱流塔内で、SO_xを吸収した粉状浄化剤は使用済み脱硫剤として系外に搬出する。

【0020】

以上の浄化剤製造工程のうち、第1原料混合工程において、原料B：(2)は非晶質シリカの供給源としてシリカヒュームを利用したが、石炭灰、珪藻土、ベントナイト、天然ゼオライト(中国産クリノプチロライトなど)などの天然鉱物を利用できる。

【実施例】

【0021】

脱硫剤製造の試作例として、請求項2によるものとし、第1原料A：水酸化カルシウム(1)40%、B：シリカヒューム(2)30%、混練水(5)を加えて混練し、蒸気養生時間を0.5時間以上として粉状脱硫剤を製造した。図2に示す脱硫剤性能評価試験装置により脱硫剤の性能評価試験を実施し、脱硫剤として市販消石灰、石炭灰利用脱硫剤の、粒状体と粉状体と脱流性能を比較した。試験機に供給する模擬ガスはO₂、CO₂、SO₂、NO、N₂、H₂Oより構成し、反応管は電熱ヒーターによりガス温度140℃に設定しSO₂吸収特性を測定した。その測定結果を図3に示す。

【0022】

図3の曲線Iは石炭灰脱硫剤の粒状体(3mm) (原料には消石灰、石炭灰、使用済み脱硫剤を使用)、曲線IIは石炭灰脱硫剤の粉体状(粒径0.1mm以下、原料成分は曲線Iと同一)、曲線IIIは石灰、シリカヒュームを原料とした粉体状脱硫剤のSO_x吸収特性である。図3において、SO₂入口濃度(1700ppm)と各曲線の間挟まれた面積がSO₂吸収量に対応するので、IIIのシリカヒューム利用粉状脱硫剤はI、IIに比較して脱硫時の反応性が優れており、脱流反応における反応容積の縮小化が可能になる。

【産業上の利用可能性】

【0023】

本発明による浄化剤のシリカ原料供給源としてシリカヒュームは太陽光発電の進展により金属シリコン製造炉の煤塵として多量に発生するが、その有効利用に資するものである。わが国の中小規模の排煙脱硫では水マグ法が普及しているが当該方式は水酸化マグネシウム水溶液を排煙ガスと接触させ、脱硫反応後は硫酸マグネシウムとして沿岸より海洋投棄され、地球環境上では好ましい対策とはなっていない。また、近海沿岸を航行する内航船の小型貨物船による排煙ガス中のSO_xは規制されていないことから、問題となっている。以上を背景として、脱硫剤を集中生産し、分散した排煙ガス発生源の脱硫には本発明は最適な方式となる。

さらに、本発明は中国大陸など内陸地域での水資源不足の状況下において、乾式脱硫のニーズに適切に対応し得ること、また本発明の脱硫剤を使用する移動層脱硫塔は集塵機能を有することから排煙中の脱硫と同時に煤塵対策に有効な手段になり得ることなど、地球環境に寄与するところ大なるものと考えらる。

【符号の説明】

【0024】

1 : 水酸化カルシウム、または酸化カルシウム

10

20

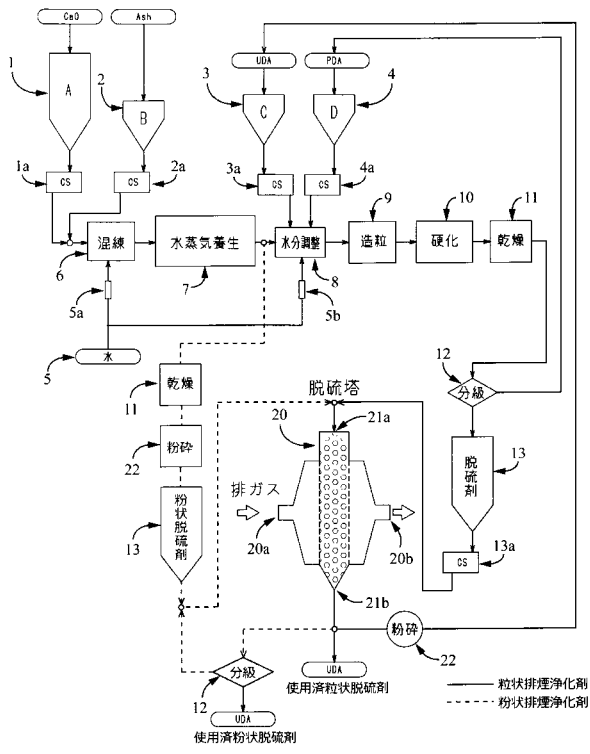
30

40

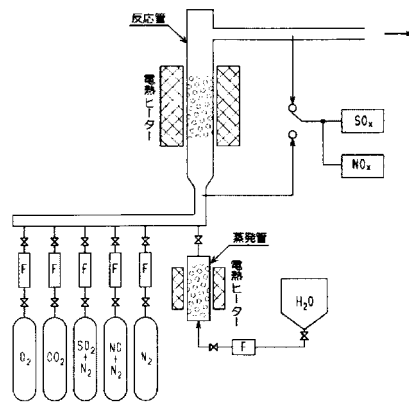
50

1 a :	Ca原料用計量機	
2 :	シリカヒューム	
2 a :	シリカヒューム用計量機	
3 :	使用済み脱硫剤 (U D A)	
3 a :	U D A 用計量機	
4 :	粉体脱硫剤	
4 a :	粉体脱硫剤用計量機	
5 :	混練水	
5 a :	混練用流量計	
5 b :	水分調整用流量計	10
6 :	混練機	
7 :	水蒸気養生装置	
8 :	水分調整混練機	
9 :	造粒機	
1 0 :	硬化装置	
1 1 :	乾燥機	
1 2 :	分級機	
1 3 :	脱硫剤サイロ	
2 0 :	脱硫塔	
2 0 a :	排ガス流入口	20
2 0 b :	排ガス流出口	
2 1 a :	脱硫剤供給弁	
2 1 b :	脱硫剤排出弁	
2 2 :	粉碎機	

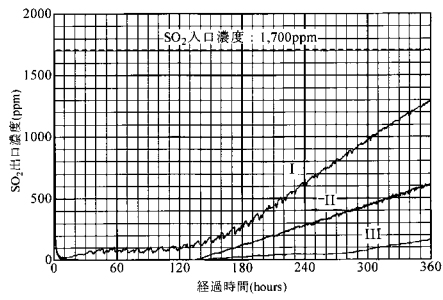
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D002 AC10 BA03 CA08 DA05 DA11 DA12 DA45 DA46 DA47 DA66
DA70 GA01 GB08
4G066 AA17B AA22D AA61D AA66D AA70D AA73D AA75D BA09 BA20 BA36
CA23 DA02 FA03 FA21 FA26 FA37 FA38