Environment Research and Technology Development Fund

# 環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

# 炭酸型 Mg-Al 系層状複水酸化物を利用した廃棄物焼却 排ガスの新規処理技術の開発

# (3K163007)

平成 28 年度~平成 30 年度

Development of New Treatment Technology for Exhaust Gas Generated by Waste Incineration Using Carbonate Type Mg-Al Layered Double Hydroxides

東北大学 亀田 知人

2019年5月

<ul><li>I. 成果の概要</li><li>1. はじめに(研究背景等)</li></ul>	$\begin{array}{c} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot &$
2. 研究目的	••••• <sub>1</sub>
3. 研究方法	••••2
4. 結果及び考察	••••4
5. 本研究により得られた主な成果	•••••10
6. 研究成果の主な発表状況	•••••12
7. 研究者略歴	•••••12
<ul><li>Ⅱ.成果の詳細</li><li>要旨</li></ul>	$ \cdots \cdots \cdots 14 \\ \cdots \cdots 14 $
1. はじめに	•••••14
2. 研究目的	•••••15
3. 研究方法	•••••16
4. 結果及び考察	•••••21
5. 本研究により得られた成果	•••••40
6. 国際共同研究等の状況	•••••41
7.研究成果の発表状況	•••••41
8. 引用文献	
Ⅲ. 英文 Abstract	•••••43

#### I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業(平成 28 年度~平成 30 年度)

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

- 研究課題名 炭酸型 Mg-Al 系層状複水酸化物を利用した廃棄物焼却排ガスの新規処理技術の開発
- **課題番号** 3K163007
- 研究代表者名 亀田知人 (東北大学)
- **国庫補助金実績額** 37,830,000 円(うち平成28 年度:13,747 千円、平成29 年度:12,350 千円、平成30 年度:11,733 千円)
- **研究期間** 平成 28 年 6 月 1 日 ~ 平成 31 年 3 月 31 日
- 本研究のキーワード 炭酸型 Mg-Al 系層状複水酸化物、廃棄物焼却排ガス、新規処理技術、同時除去、 再生、循環利用、ラボスケール、ベンチスケール
- 研究分担者 吉岡 敏明 (東北大学)
  - 熊谷 将吾 (東北大学)
  - 水品 恵一 (栗田工業株式会社)
  - 伊藤 一郎 (栗田工業株式会社) (平成 28~29 年度)
  - 韓 田野(栗田工業株式会社)(平成 30 年度)

# 1. はじめに(研究背景等)

日本では、一般廃棄物の約80% が焼却処理されている。一般廃棄物 中にはCl、S、N分が含まれている ため、焼却に際してHCl、SO<sub>x</sub>、及 びNO<sub>x</sub>の酸性ガスが発生する。酸 性ガス成分の中でHCl、SO<sub>x</sub>は消石 灰により、NO<sub>x</sub>は触媒脱硝(SCR法) により処理されている。しかし、反 応後の消石灰は回収・再利用でき ず、噴霧により廃棄物発生量が増加 する。また、反応生成物の埋め立て 処分によって、高pH、高塩濃度の 浸出水による最終処分場COD上昇



や短命化が生じる。さらに、SCR 効率アップのためボイラ蒸気を再加熱に用いるため発電効率の低下が起こ る。そのため、3R 推進、高効率発電(エネルギー)に寄与する廃棄物焼却排ガス(HCl, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>)の新規処 理技術の開発が求められている(Fig.1.1)。

#### 2. 研究開発目的

申請者は、環境省科研費の助成により炭酸型Mg-Al系 層状複水酸化物(CO3•Mg-Al LDH)(Fig.2.1)による新 しい HCl の処理法、さらには SOx 及び NOx の処理法を 開発した。CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH のように一剤で同時に HCl、 SOx、NO<sub>x</sub>処理できる技術は無く、回収・再生が可能な 素材であるため、資源循環できるのも大きなメリットで ある。すなわち、本研究では、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を利用 した廃棄物焼却排ガス(HCl、SOx及びNOx)の新規処 理技術を開発する(Fig.2.2)ことを目的とする。本技術 に期待する特徴は、①従来の技術(消石灰)ではできない、 HCl、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>の同時処理が可能、②CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDHは、 イオン交換体であるため、サンプルの回収・再生が可能 (循環再利用)、③消石灰と SCR 法を用いないことから、 廃棄物量および処理コスト削減と発電効率の向上が可能 なことである。Fig.2.3 に、従来と新規の酸性ガス処理プロ セスを比較する。新規プロセスでは、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 反 応装置を設置するだけで良い。Fig.2.4 に、CO3•Mg-AlLDH を利用した廃棄物焼却排ガスの処理プロセスを示す。 ①CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH で酸性ガスを処理する、②生成物 を回収し、生成物中の Cl、S、N 分は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオ ン交換で脱着する、③CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH が再生する、④ CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を廃棄物焼却排ガスの処理に再利用 するサイクルが成立する。

# 3. 研究方法

3.1. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の処 理技術の開発

HCl、SO<sub>2</sub>、NO または NO<sub>2</sub> に対して (3.1)(3.3)(3.5)(3.6)式に従った化学量論比 3.0~10.0 倍の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 も しくは 4.0)を反応管(内径:16 mm)中のガラ スウールの上に充填し、管状電気炉を170 ℃ に設定して N<sub>2</sub>流通下で予熱した。実際のご み焼却排ガスを想定した線速度 1.0 m/min、 HCl: 300 ppm、SO<sub>2</sub>: 50 ppm、NO: 150 ppm または NO<sub>2</sub>: 150 ppm となるように、マスフ





#### Mg-Al LDH は、アニオン交換能を有する

Fig.2.1 炭酸型Mg-Al系層状複水酸化物(CO3•Mg-Al LDH)

CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDHを利用した廃棄物焼却排ガス (HCl、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>)の新規処理技術の開発

#### 本技術に期待する特徴

①従来の技術(消石灰)ではできない、<u>HCl、SOx、NOxの同時処理</u> が可能

②CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDHは、イオン交換体である為、サンプルの <u>回収・再生が可能(循環再利用)</u>

③消石灰とSCR法を用いないことから、廃棄物量および処理コスト 削減と発電効率の向上が期待できる

Fig.2.2 本研究の目的



Fig.2.3 従来と新規の酸性ガス処理プロセスの比較



3.2. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生法、及び、HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> 処理への循環利用法の開発

HCl、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>に対して(3.1)(3.3)(3.6)式に従った化学量論比 3.0 倍の CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)を反応管(内径:16 mm)中のガラスウールの上に充填し、管状電気炉を 170 ℃に設定して N<sub>2</sub>流通下で予熱 した。実際のごみ焼却排ガスを想定した線速度 1.0 m/min、HCl: 300 ppm、SO<sub>2</sub>: 50 ppm、NO<sub>2</sub>: 150 ppm とな るように、マスフローコントローラーで流量を調節した酸性ガスを N<sub>2</sub> と同時に流通し、90 分間 CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)に流通した。50 mL のねじロ三角フラスコに、酸性ガス処理後の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)を所定量入れた。ここに酸性ガス処理前の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH o Al 基準で化学量 論比 2.0 倍の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液 20 mL を加え、三角フラスコの温度が 30 ℃となるように設定しておいた振とう器 に設置し、150 rpm で 180 min 振とうした。反応後の溶液の pH 測定後、0.45 µm のメンブレンフィルターで 固液分離し、ろ液は SO<sub>2</sub>処理の場合は過酸化水素水を加え S 分を酸化した後、イオンクロマトグラフィーで Cr、SO<sub>4</sub><sup>2</sup>、NO<sub>2</sub>および NO<sub>3</sub>・量を、ICP-AES で Mg<sup>2+</sup>および Al<sup>3+</sup>の溶出率を測定した。生成物は 40 ℃で減圧乾燥した後、X 線回折装置を用いて相同定した。なお各アニオン脱離率は、HCl の場合は HCl 除去率から算出 した吸着した HCl モルをマスバランスとして算出した。SO<sub>2</sub> および NO<sub>2</sub> モルをマスバランスとして求めた。この操作を数回繰り返した。

酸性ガス除去率=

(1-LDH 充填時のトラップ中のCl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>[mol] + トラップ未反応 NO<sub>x</sub>[mol] LDH 未充填時のトラップ中のCl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>[mol] + トラップ未反応 NO<sub>x</sub>[mol]) × 100 アニオン脱離率(一回目基準)=

$$(1 - \frac{5液中のCl^{-} + SO_{4}^{2-} + NO_{3}^{-} + NO_{2}^{-}[mol]}{$$
ガス吸着 HCl + SO<sub>2</sub> + NO<sub>x</sub>[mol] + 未脱離Cl^{-} + SO\_{4}^{2-} + NO\_{3}^{-} + NO\_{2}^{-}[mol]}) × 100

3.3. 廃棄物焼却排ガス処理への CO3•Mg-Al LDH の循環利用のプロセス化

3.3.1. カラムを用いた CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl および NO<sub>x</sub> 処理

カラム試験には粒状の CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH (商品名:キョーワード 1015)を用いた。破過試験で用いた装置の 簡略図を Fig.3.1 に示す。Table 3.1 に試験条件を示す。カラムにキョーワード 1015 を 350 または 700 g 充填 し、HCl または NO 濃度が 500 ppm となるように空気で希釈し、当量または任意の O<sub>3</sub> で酸化した混合ガスを 破過するまで流通した。また水蒸気を 0~10%程度になるように混合した。カラム内温度は 120 ℃とした。な おカラム試験では NO を O<sub>3</sub> により NO<sub>2</sub> への酸化を進行させるために、カラム前段に NO-O<sub>3</sub> 混合器を設置し た。



Table 3.1 HCl および NO<sub>x</sub>処理試験条件

(設定温度:120℃、設定 HCl および NO<sub>x</sub> 濃度:500ppm)

	単位	HC1	HCl_H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub> H <sub>2</sub> O	HCl-NO <sub>x</sub> H <sub>2</sub> O
LDH充填量	g	696	696	350	350
LDH密度	g/cm <sup>3</sup>	0.58	0.58	0.58	0.58
入口風量	L/min	200	165	121	97
入口流速	m/sec	1.67	1.40	1.03	0.82
カラム内温度	°C	120	122	109	109
カラム内風量	L/min	283	272	200	166
カラム内風量(ノルマ ル換算)	L/min	197	188	143	118
カラム空塔速度	m/sec	1.22	1.17	0.86	0.71
カラム空間速度	h-1	14154	13602	19904	16463
ガス濃度	ppm	500	527	NO:322 (NOx:433)	HC1:518 NO:518
ガス流量	L/min	0.100	0.100	0.050	HC1:0.05 NO:0.05
オゾン濃度	mg/m <sup>3</sup>	-	-	81	43
オゾン流量	L/min	-	-	2.0	2.0
水分量	g/min	0.00	18.5	17.5	17.5
水分量(%)	vol%	0	12.2	15.2	18.4

3.3.2. HCl および NOx 破過後 Mg-Al LDH の再生反応

50 mL のねじロ三角フラスコに、HCl または NO<sub>x</sub> 破過後キョーワードを入れ、化学量論比 2.0~3.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> を含む Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液または Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH 混合溶液を 20 mL 加え、三角フラスコの温度が 20 ℃になるように 設定しておいた振とう器に設置し、150 rpm で 150 min 振とうした。反応後の溶液は pH を測定後、0.45 µm の メンブレンフィルターで固液分離し、重量を測定した。ろ液はイオンクロマトグラフィーで Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量を算出した。

# 4. 結果及び考察

4.1. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の処理技術の開発

Fig.4.1 に HCI-SO<sub>2</sub>-NO 混合系処理に及ぼす化学量論比の影響を示す。HCI および SO<sub>2</sub>の同時除去は可能で あり Mg/Al=2.0 および 4.0 の化学量論比 5.0 倍では各々HCI:93.6 %-SO<sub>2</sub>:77.6 %および HCI:93.7 %-SO<sub>2</sub>:88.2 %の 除去率を得た。しかし NO に関しては CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 量論比 5.0 倍においても各々 19.5 %および 4.5 %と低 い除去率にとどまった。これより除去率から見た酸性ガスと CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との反応性の序列は HCI > SO<sub>2</sub> > NO であることがわかった。HCI-SO<sub>2</sub>-NO 混合系において、HCI は CI•Mg-Al LDH として、SO<sub>2</sub> は表面吸着並 びに SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH として捕捉されることが示唆される。NO に関しては表面吸着が起こっていることが考 えられる。HCI と SO<sub>2</sub> がいずれも層間に捕捉されることにより、CI•Mg-Al LDH および SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH の生 成において競合反応が起こることも示唆されるが、化学量論比の増加によりいずれのガスも高い除去率を得 たことから、十分量の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の充填により競合の影響は少ないと考えられる。また表面吸着におい ても、SO<sub>2</sub> は CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の表面水酸基または表面酸素基と結合していると考えられ、マイクロポアに捕 捉されると考えられる NO との競合は起こらないことが考えられる。

以上より同時脱塩・脱硫の可能性は示され、従来法で用いられる高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub> との代用が期待で きる。しかし脱硝能力が低く、触媒脱硝の代用は難しいことが示唆された。ゆえに実プロセスを考慮した際 は NO を NO<sub>2</sub>に酸化させる前処理であるが、それを前提とし HCI-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系において同時脱塩・脱硫・ 脱硝の可能性評価を行った。

Fig.4.2 に HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>混合系処理に及ぼす化学量論比の影響を示す。HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>混合系においても HCl、SO<sub>2</sub>およびNO<sub>2</sub>の同時除去が可能であり、Mg/Al=2.0および4.0において各々HCl:93.0%-SO<sub>2</sub>:82.5%-NO<sub>2</sub>:53.7%

4

および HCI:95.4 %-SO<sub>2</sub>83.0 %-NO<sub>2</sub>:59.5 %の除去率を得た。また除去率からみた酸性ガスと CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH と の反応性の序列は、HCl>SO<sub>2</sub>>NO<sub>2</sub>>NO であることを示した。HCI-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>混合系において、HCl は Cl•Mg-AlLDH として、SO<sub>2</sub>は表面吸着並びに SO<sub>4</sub>•Mg-AlLDH として、NO<sub>2</sub>は表面吸着並びに NO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH とし て捕捉されていることが示唆される。いずれも層間に捕捉される可能性があるため、Cl•、SO<sub>4</sub>•および NO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH の生成において競合が起こることも示唆されるが、充填量を増やすことによりその影響は少ないと考 えられる。また表面に吸着する SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub>の競合も考えられるが、比表面積、充填量によりその影響を 小さくできるものと考えられる。

以上より同時脱塩・脱硫・脱硝の可能性が示され、従来法で用いられる高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub> および触媒 脱硝の代用が期待できる。



Fig.4.1 HCI-SO<sub>2</sub>-NO 混合系処理に及ぼす 化学量論比の影響 (HCl:300ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、NO:150ppm、170°C)



(HCl:300ppm, SO<sub>2</sub>:50ppm, NO<sub>2</sub>:150ppm, 170°C)

4.2. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生法、及び、HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> 処理への循環利用法の開発

Fig.4.3~Fig.4.6 に Mg/Al=2.0 および 4.0 における HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系処理およびアニオン脱離率に及ぼす 循環利用の影響を示す。Table 4.1 に再生反応後の pH および Mg 溶出率を示す。





(HCl:300ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、NO<sub>2</sub>:150ppm、170°C、 Mg/Al=2.0、化学量論比:3.0)





(反応時間:180min、CO3<sup>2-</sup>化学量論比:2.0、 Mg/Al=2.0)







Fig.4.6 アニオン脱離率に及ぼす循環利用の影響

(反応時間:180min、CO3<sup>2-</sup>化学量論比:2.0、Mg/Al=2.0)

(HCl:300ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、NO<sub>2</sub>:150ppm、170°C、 Mg/Al=4.0、化学量論比:3.0)

Mg/Al=2.0 の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH における HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系処理において HCl 除去率は 1 回目から 3 回目 において 80~90 %程度と除去性能を維持していた。また NO<sub>2</sub>除去率も 40%程度を維持していることを確認し た。また Mg/Al=4.0 の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH においても HCl 除去率は 1 回目から 3 回目において 90 %以上を維持 し、循環利用による影響は少なかった。さらに NO<sub>2</sub>除去率は Mg/Al=2.0 と比較して高く、60 %を維持してい た。これは NO<sub>2</sub> が表面吸着に吸着するため Al 含有量ではなく、比表面積、充填量等に依存しているものと考 えられる。一方 SO<sub>2</sub> は Mg/Al=2.0 の場合、1 回目の処理において 75.0 %の除去率であったが 3 回目では 60.8 % に低下した。Mg/Al=4.0 においても 1 回目 79.9 %の除去率であったが、3 回目には 72.8 %へと低下した。この ときのアニオン脱離率(1 回目基準)を見ると、CFは 85 %以上が脱離可能であった。これは(4.7)式に従い、層 間に捕捉された HCl は CFと CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換により脱離していると考えられる。

2Cl<sup>-</sup>(層間) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(層間) + 2Cl<sup>-</sup> ・ ・ (4.7)

また SO<sub>4</sub><sup>2</sup>脱離率は Mg/Al=2.0 および 4.0 において各々1 回目 75.3 %-2 回目 67.2 %、1 回目 65.7 %-2 回目 58.3 % であり、若干の減少が見られた。SO<sub>2</sub> は表面吸着並びに SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH として吸着していたものが Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に溶解し過酸化水素にて酸化したもの((4.8)式~(4.10)式)、並びに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換により脱離したもの((4.11)式)と考えられる。

SO<sub>2</sub>(表面) + H<sub>2</sub>O → HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> · · · (4.8) HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> → SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup> · · · (4.9) 2SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> · · · (4.10) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(層間) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(層間) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> · · · (4.11)

SO<sub>2</sub>脱離率が減少した理由として、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>はアニオン交換の序列が近くアニオン交換反応が起こりにく かったこと、また表面酸素基に結合していたものが脱離しにくいことが挙げられる。続いて、NO<sub>2</sub>-および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 脱離率は Mg/Al=2.0 の場合、1回目で 94.8%であったが、2回目では 124.9%と 100%を超えた。また Mg/Al=4.0 においては 1回目で 585.1%、2回目で 134.7%と大きく 100%を超えた。これは CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の合成時に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が混入したことが考えられ、Mg/Al=4.0 の方がホスト層電荷が弱く NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も容易に混入してしまったため であると考えられる。それゆえ脱離率の評価は難しいが、NO<sub>2</sub>-および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱離は、(4.12)式に従い NO<sub>3</sub>型 Mg-Al LDH と CO<sub>3</sub><sup>-</sup>とのアニオン交換反応により脱離、また表面に吸着している NO<sub>2</sub> が Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に溶解 して NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および NO<sub>2</sub>-として脱離したものと考えられる((4.13)式~(4.15)式)。  $2NO_{3}^{-}(層間) + CO_{3}^{2-} \rightarrow CO_{3}^{2-}(層間) + 2NO_{3}^{-} \cdot \cdot \cdot (4.12)$   $2NO_{2}(表面) + H_{2}O \rightarrow HNO_{3} + HNO_{2} \cdot \cdot \cdot (4.13)$   $HNO_{3} \rightarrow H^{+} + NO_{3}^{-} \cdot \cdot \cdot (4.14)$  $HNO_{2} \rightarrow H^{+} + NO_{2}^{-} \cdot \cdot \cdot (4.15)$ 

また SO<sub>2</sub> が Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に溶解した際に生成する SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>共存下では(4.16)式に従い NO<sub>2</sub> が還元されて NO<sub>2</sub>が生成することも考えられる。

 $2NO_2(\overline{\overline{R}m}) + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2NO_2^{-} + SO_4^{2-} + 2H^+$  · · · (4.16)

再生反応後のろ液 pH は 10.5 以上となり、Al 溶出は確認されなかったが、Mg 溶出が 0.02~0.24%確認された。 しかしごくわずかであることより、循環利用における影響は少ないと考えられえる。

以上 HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系における CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の循環利用において、処理回数によらず一定の酸性ガス除去を維持できた。また層間に捕捉される HCl、SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub> 並びに表面に吸着している SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub> に関しても Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を用いることで、アニオン交換及び溶液に溶解することでアニオンとして脱離可能 であった。総じて、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による循環型酸性ガス処理方法の適用可能性を示した。

	反応	後pH	Mg溶t	出率[%]
	1回目	2回目	1回目	2回目
Mg/Al=2.0	10.5	10.5	0.03	0.02
Mg/Al=4.0	11.1	11.0	0.15	0.24

Table 4.1 再生反応後の pH および Mg 溶出率

4.3. 廃棄物焼却排ガス処理への CO3•Mg-Al LDH の循環利用のプロセス化

4.3.1. カラムを用いた CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl および NO<sub>x</sub> 処理

### HCl 破過試験

Fig.4.7 に HCl の破過曲線を示す。また Table 4.2 に破過試験における HCl の反応量をまとめ た。水分の有無に関わらず、吸着帯の移動に伴う 代表的な破過曲線の形を示した。また破過点を 出口 HCl 濃度が入口 HCl 濃度(500 ppm)の 10 % (50 ppm)に達した点としたが、水蒸気ありでは開 始 13 時間後に、水蒸気なしでは開始 9 時間後に 破過点に達した。



Fig.4.7 HClの破過曲線

(設定 HCl 濃度: 500ppm、設定温度: 120°C)

Table 4.2 HCl 破過試験における HCl 反応量(設定 HCl 濃度: 500ppm、設定温度: 120°C)

	破過点での HCl反応量[g]	破過吸着量 [g/g-LDH]	HCl総反応量 [g]	HCl総吸着量 [g/g-LDH]	理論吸着量 [g/g-LDH]
水蒸気なし	83.1	0.12	113.3	0.16	0.120
水蒸気あり	122.7	0.18	166.3	0.24	0.128

これより水蒸気ありの方がより HCl を吸着することが確認され、Table 4.2 より水蒸気ありの破過吸着量および総吸着量は、水蒸気なしの約 1.5 倍となった。ここでキョーワード 1015 の理論吸着量は 0.128 g/g-LDH

であり、水蒸気ありでは理論吸着量を上回る値となった。この要因としては①MgCl<sub>2</sub>等の副生による Cl の捕捉、②反応器内で塩酸等の生成、③層間に捕捉された Cl がホスト層の OH へのグラフト化が考えられる。

#### <u>NO<sub>x</sub> 破過試験</u>

Table 4.3 に入口 NO<sub>x</sub> 濃度に及ぼす O<sub>3</sub>の影響を示す。O<sub>3</sub> 無添加の場合、入口 NO および NO<sub>x</sub> 濃度は 322 ppm および 433 ppm であった。これは空気希釈のために一部 NO が空気中の O<sub>2</sub> により NO<sub>2</sub> に酸化されているた めである。しかし、O<sub>3</sub>を 1.6 当量添加することによって、入口 NO および NO<sub>x</sub> 濃度は 41 ppm および 252 ppm となり O<sub>3</sub> 添加によって NO<sub>x</sub> 収支にずれが生じた。これは N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がガス冷却器で凝縮水と反応し、硝酸が生成 していることが考えられる。それゆえ、O<sub>3</sub> 添加の最適条件の検討が必要であることが示唆された。以降の破 過試験では O<sub>3</sub> 添加後の入口 NO<sub>x</sub> 濃度をマスバランスとし、破過試験の検討を行った。

入口NO [ppm]	322
入口NOx [ppm]	433
O <sub>3</sub> 添加後NO [ppm]	41
O <sub>3</sub> 添加後NOx [ppm]	252

Table 4.3 入口 NO<sub>x</sub> 濃度に及ぼす O<sub>3</sub>の影響

Fig.4.8 および Fig.4.9 に NO<sub>x</sub> 破過結果および NO<sub>x</sub> 除去率を、Table 4.4 に NO<sub>2</sub> 反応量を示す。なお NO<sub>x</sub> 破過に ついては水蒸気ありのみ実験を行った。HCI 破過とは異なり、開始直後から出口で 50 ppm 程度の NO<sub>x</sub> が検出 され、その後徐々に破過に至った。また NO は LDH と反応性に乏しく、NO<sub>2</sub>のみが吸着すると理論吸着量は 0.162 g/g-LDH となるが NO<sub>2</sub>の総吸着量は 0.123 g/g-LDH と理論吸着量よりも小さな値となった。また NO の みに着目すると、開始 8 時間後に入口 NO 濃度と出口 NO 濃度が逆転する結果となった。これらの要因とし ては N<sub>2</sub> ではなく空気希釈で実験しているため、NO<sub>2</sub>が層間に捕捉された後に空気中の CO<sub>2</sub>が LDH と反応し、





設定温度:120℃)



◆NOx除去率

■-NO2除去率

15

20

一度捕捉された NO<sub>2</sub>が NO として放出されていることが考えられる。または NO<sub>2</sub>のみが吸着するとして理論 吸着量を算出したが、ごく一部は NO も LDH と反応していることも考えられる。それゆえ、破過においても 理論吸着量に達せず、出口 NO 濃度が増加したものと考えられる。

Table 4.4 NO<sub>x</sub> 破過試験における NO<sub>2</sub> 反応量(設定 NO<sub>x</sub> 濃度: 500ppm、設定温度: 120℃)

	NO <sub>2</sub> 総反応量	NO <sub>2</sub> 総吸着量	理論吸着量
	[g]	[g/g-LDH]	[g/g-LDH]
水蒸気あり	43.1	0.123	0.162

### HCl-NO<sub>x</sub> 破過試験

Fig.4.10 に HCI-NO<sub>x</sub> 混合破過曲線を示す。HCI 濃度は反応時間の経過により徐々に増加する傾向が見られ、 15 h 後においても 100 ppm 程度であった。ここで前述した HCI 単独破過と比較するとキョーワード 1015 の 充填量を半分の 350 g としているため破過時間も半分となるはずであるが、これとは異なる挙動をとった。 この要因としては NO を NO<sub>2</sub> へと酸化させるために O<sub>3</sub>を用いているが、未反応の O<sub>3</sub>がイオン電極式の塩化 水素の分析計に影響していることとが考えられる。また NO<sub>x</sub> に関しては NO<sub>x</sub> 単独破過と比較して似た挙動と なった。しかし出口 NO<sub>x</sub> 濃度が上昇する時間は NO<sub>x</sub> 単独破過より短い時間で起こっており、キョーワード 1015 と反応する段階で HCI との競合反応が起こっていることが示唆された。





Table 4.5 に HCl-NO<sub>x</sub> 破過後キョーワード 1015 を 1 mol/L 硝酸または塩酸で溶解し、イオンクロマトグラフィーから算出し Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> の含有量を示す。Cl<sup>-</sup>含有量は 0.12 g/g-LDH となったが理論値である 0.128 g/g-LDH とほぼ同等の値となった。一方 NO<sub>x</sub> の理論吸着量は 0.162 g/g-LDH であるが NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> から算出した NO<sub>2</sub>反応量は 0.056 g/g-LDH となり、NO<sub>x</sub> 単独破過と比較して NO<sub>x</sub> 吸着量に減少が見られた。これより HCl-NO<sub>x</sub> 混合では HCl と NO<sub>x</sub> は競合し、HCl が CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH と優先的に反応することが考えられる。

Table 4.5 HCl-NO <sub>x</sub>	破過試験におけ	る酸性ガス	、反応量
-------------------------------	---------	-------	------

	Cl <sup>-</sup> 含有量 [g/g-LDH]	NO <sub>2</sub> ·含有量 [g/g-LDH]	NO3 <sup>-</sup> 含有量 [g/g-LDH]	NO <sub>2</sub> 反応量 [g/g-LDH] ※Total NOx[mol]からNO <sub>2</sub> 換算
HCl-NO <sub>x</sub> 破過	0.12	0.0081	0.0647	0.056

#### 4.3.2. HCl および NO<sub>x</sub> 破過後 Mg-Al LDH の再生反応

Fig.4.11~4.12 に最適条件を検討した水蒸気有無破過後の再生における Cl-脱離率の経時変化を示す。化学 量論比 2.0 倍および 3.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2</sup>溶液でも十分に Clを脱離可能であったが、化学量論比 2.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2</sup>かつ 0.5 M NaOH 混合溶液ではさらに Cl-の脱離が進行した。水蒸気あり破過後サンプルでは 60 min でほぼ 100 %、 水蒸気なし破過後サンプルにおいても 60 min で 90 %以上の Cl-を脱離可能であった。



Fig.4.13 に最適条件を検討した NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> 脱離率の経時変化を示す。化学量論比 2.0 倍および 3.0 倍 の CO<sub>3</sub><sup>2</sup> 溶液でも十分に NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> を脱離可能であり、60 min 程度で非常に速く進行した。これは Cl と比較して NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> は CO<sub>3</sub><sup>2</sup> とアニオン交換が起こりやすかったためであると考えられる。また。化 学量論比 2.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2</sup> かつ 0.5 M NaOH 混合溶液においては NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> の脱離が速く進行し、30 min 程度でアニオン交換の反応が平衡に達すると考えられる。



Fig.4.13 NO<sub>3</sub>-および NO<sub>2</sub>-脱離率の経時変化 (温度:20°C、固液比:3)

# 5. 本研究により得られた主な成果

#### (1)科学的意義

申請者は、Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応が、LDH の層間にアニオンを固定し且つ OH を生成する 特徴に着目し、Mg-Al 酸化物が塩酸排水の処理に、酸の中和剤及び CI 固定剤として機能することを世界で 初めて見出した。平成 19-20 年度 廃棄物処理等科学研究費補助金の助成により、「マグネシウム-アルミニ ウム複合酸化物を利用した塩化水素排ガスの新規乾式処理方法の開発」を研究し、Mg-Al 酸化物が気相中 においても HCl を処理できることを明らかにした。水蒸気量の増加に伴って HCl 除去率も増加し、Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応がより選択的に進行することがわかった。平成 22-24 年度 循環型社会形成推 進科学研究費補助金の助成により、「マグネシウム-アルミニウム酸化物を利用した新規排煙脱硫法、脱硝 法の開発」を研究し、Mg-Al 酸化物による気固反応、気固液反応、固液反応での SO<sub>x</sub>及び NO<sub>x</sub>の処理が可 能であることを見出した。申請者の開発したこれらの独創的技術を実用化に向けて展開するためには、MgAl 酸化物の前駆体である CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の利用を検討する必要がある。Mg-Al LDH 及び Mg-Al 酸化物 は、水溶液中の有害な無機アニオンや有機アニオンの除去に応用する研究が盛んに行われている。しかし、 Mg-Al LDH 及び Mg-Al 酸化物を、酸性ガスの処理剤として応用する研究は、現在までに行われていない。 本研究により、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH が酸性ガス (HCI-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>)の同時除去に有効であることを明らかにした。 また、CO<sub>3</sub><sup>2</sup>を用いた湿式法、及び半乾式法により、酸性ガス処理後の Mg-Al LDH を CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH へ再 生できることを明らかにした。また、再生後の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を酸性ガス処理へ循環利用可能であること を示した。さらに、ベンチスケールでのカラム試験によって、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH が HCl 及び NO<sub>x</sub> を除去でき ることを示した。HCl 及び NO<sub>x</sub> 破過後の Mg-Al LDH は、CO<sub>3</sub><sup>2</sup>を用いた湿式法により CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH へ再 生できることを明らかにした。一方、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH で NO を処理するためには、NO を NO<sub>2</sub> に酸化する 必要がある。MnO<sub>2</sub> が NO の酸化触媒として有効であることを明らかにした。

以上のように、基礎成果は得られている。今後は、本研究成果の実用化を目的とした環境研究総合推進 費(補助金)次世代事業を活用して、研究に取り組む意向である。

### 既存技術と比較した本研究成果の環境影響

焼却施設の排ガス処理に伴う環境影響を大気、最終処分場の側面で既存技術と比較すると以下のように考 察される。

まず、大気については、より低い排出濃度を達成するために、既存技術においては塩化水素や硫黄酸化物の消石灰による中和除去では、化学当量を上回る添加をもってしても限界性能があるのに対し、本研究成果では、LDHの反応装置の設計により、より高い除去性能が期待できる。これにより、既存技術に比べより低い排出濃度の処理が可能となり、環境影響を大幅に下げることが可能である。

最終処分場について、既存技術では規制物質の高除去率を維持するため、消石灰の添加量が多くなり、結 果として焼却残さ(飛灰)量の増加により、最終処分場の残余期間を短くする、最終処分場の浸出水の塩類 濃度や COD 負荷を高めるなどの環境影響がある。本研究成果では、消石灰を用いず塩類特に塩素の含有の少 ない飛灰の排出が可能となり、既存技術の課題を克服し、より環境影響の低い処分が可能となる。また、飛 灰の塩素含有量が少ないことから、塩素含有量がネックとなっているセメント原料への利用も可能であり、 より廃棄物量の削減やリサイクルが可能である。

本研究において、今後の課題であるが、再生工程で、イオン交換した塩類(塩素、硫酸、硝酸イオン)は、 濃縮することで効率的な処理をおこなったり、リサイクルすることが可能と考えている。

# (2)環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果は、大気汚染防止法に基づく排ガス規制の対象となっているが、既存技術と比べ、経済性や環 境影響の側面で、利活用できる技術と思われる。具体的には、既存技術に比べ処理材の循環再利用が可能な 技術であり、コストや廃棄物の削減に大きく寄与しうる技術である。また、既存技術において環境負荷とな る(たとえば、消石灰などアルカリ剤)物質は本技術では使用しない。また、飛灰の再利用(たとえばセメ ント化)にとって大きな技術課題である高塩素含有も避けられ、より飛灰の再資源化が進むことが期待でき る。HCI、SO<sub>x</sub>及び NO<sub>x</sub>について、排ガス基準を満たすための経済的な処理技術の開発に貢献することができ る。本研究は、廃棄物焼却排ガス中のHCl、SO<sub>x</sub>及びNO<sub>x</sub>ガスを、CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDHを用いて同時に処理する ことを特徴としている。従来、単独のガスについては効果的な処理法が開発されている。例えば、SO<sub>x</sub>につい ては排煙脱硫法として石灰-石こう法が有名であり、電気事業用の大型ボイラーの主力プロセスとなっている。 また、NO<sub>x</sub>については排煙脱硝法として選択的触媒還元法が有名であり、遷移金属を触媒として用い NO<sub>x</sub>を N<sub>2</sub>に還元する。HClについても、消石灰を使用するプロセスが確立している。しかし、廃棄物焼却排ガス中 の HCl、SO<sub>x</sub>及び NO<sub>x</sub>混合ガスを処理する場合には、多段プロセスを設けなければならない。それは、HCl・ SO<sub>x</sub>は消石灰による中和処理、NO<sub>x</sub>は触媒による還元処理を行う必要があるためである。一方、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は、廃棄物焼却排ガス成分を同時に処理できる優れた吸着剤であり、実用化した場合においても工程は シンプルである。また、吸着剤は循環利用できるため、消石灰等の使い捨てに伴う薬剤にかかる高いコスト や遷移金属に比べ、非常に安価である。以上、本研究成果は、安価な吸着剤を使って、簡便な工程によって 廃棄物焼却排ガス成分を処理することができるため、非常に優位性がある。

# 6. 研究成果の主な発表状況

# (1) 主な誌上発表

#### <査読付論文>

特に記載すべき事項はない。

# < 査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

#### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 栩内優仁, 亀田知人, 熊谷将吾, 吉岡敏明, CO3型 Mg-Al 系層状複水酸化物による循環型酸性ガス処理, 無機マテリアル学会第133 回学術講演会, 仙台 [2016.11.10]
- 2) Hiroki Uchida, Tomohito Kameda, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Desorption of Anions from Mg-Al Layered Double Hydroxide by CO<sub>2</sub>, 平成 29 年度化学系学協会東北大会, 盛岡 [2017.9.17]
- 3) 内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 吉岡敏明, CO<sub>2</sub>ガスを用いた Mg-Al 系層状複水酸化物からのア ニオン脱着反応, 無機マテリアル学会第 135 回学術講演会, 熊本 [2017.11.16]
- 4) 内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 吉岡敏明, 炭酸型 Mg-Al 系層状複水酸化物を用いた二酸化炭 素共存下での酸性ガス処理, 第10回廃棄物資源循環学会東北支部, 仙台 [2018.1.27]
- 5) 内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 水成隆之, 伊藤一郎, 水品恵一, 韓田野, 吉岡敏明, 酸性ガス 処理後の Mg-Al 系層状複水酸化物の再生法の開発, 第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 名古屋 [2018.9.13]

# 7. 研究者略歴

研究代表者: 亀田 知人

東北大学大学院工学研究科卒業、博士(工学)、現在、東北大学大学院工学研究科准教授

研究分担者

1) 吉岡 敏明

東北大学大学院工学研究科卒業、博士(工学)、現在、東北大学大学院環境科学研究科教授 2) 熊谷 将吾 東北大学大学院環境科学研究科卒業、博士(環境科学)、現在、東北大学大学院 環境科学研究科助教

3) 水品 恵一

日本大学生物資源科学部生物環境工学科卒業、学士(生物環境工学)、現在、栗田工業 株式会社・ケミカル事業本部・技術統括部門・技術サービス二部課長

4) 伊藤 一郎

北海道大学水産学部水産化学科卒業、学士(水産化学)、現在、栗田工業株式会社・ケミカル 事業本部・技術統括部門・技術サービス二部技術主幹

5) 韓 田野

横浜国立大学大学院卒業 修士 (環境工学)、現在、栗田工業株式会社・ソリューション推進本 部・ソリューションプロジェクトニ部・廃棄物処理・削減推進チーム

#### Ⅱ. 成果の詳細

[要旨]

一般廃棄物の焼却に際して、HCl、SO<sub>x</sub>、及び NO<sub>x</sub>の酸性ガスが発生する。酸性ガス成分の中で HCl、SO<sub>x</sub> は消石灰により、NO<sub>x</sub>は触媒脱硝 (SCR 法)により処理されている。しかし、反応後の消石灰は回収・再利 用できず、噴霧により廃棄物発生量が増加する。また、反応生成物の埋め立て処分によって、高 pH、高塩濃 度の浸出水による最終処分場 COD 上昇や短命化が生じる。さらに、SCR 効率アップのためボイラ蒸気を再 加熱に用いるため発電効率の低下が起こる。そのため、3R 推進、高効率発電 (エネルギー)に寄与する廃棄 物焼却排ガス (HCl, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>)の新規処理技術の開発が求められている。本研究では、炭酸型 Mg-Al 系層状 複水酸化物 (CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH)を利用した廃棄物焼却排ガス (HCl、SO<sub>x</sub>及び NO<sub>x</sub>)の新規処理技術を開発す る。本技術に期待する特徴は、①従来の技術(消石灰)ではできない、HCl、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>の同時処理が可能、 ②CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は、イオン交換体であるため、サンプルの回収・再生が可能(循環再利用)、③消石灰と SCR 法を用いないことから、廃棄物量および処理コスト削減と発電効率の向上が可能なことである。CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を利用した廃棄物焼却排ガスの処理プロセスは、①CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH で酸性ガスを処理する、②生成 物を回収し、生成物中の Cl、S、N 分は CO<sub>3</sub><sup>2</sup>とのアニオン交換で脱着する、③CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH が再生する、 ④CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を廃棄物焼却排ガスの処理に再利用する、ことである。

本研究により、CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH が酸性ガス (HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>)の同時除去に有効であることを明らかにした。 また、CO<sub>3</sub><sup>2</sup>を用いた湿式法、及び半乾式法により、酸性ガス処理後の Mg-AlLDH を CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH へ再生 できることを明らかにした。また、再生後の CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH を酸性ガス処理へ循環利用可能であることを示 した。さらに、ベンチスケールでのカラム試験によって、CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH が HCl及び NO<sub>x</sub>を除去できること を示した。HCl及び NO<sub>x</sub>破過後の Mg-AlLDH は、CO<sub>3</sub><sup>2</sup>を用いた湿式法により CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH へ再生できる ことを明らかにした。一方、CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH で NO を処理するためには、NO を NO<sub>2</sub>に酸化する必要がある。 MnO<sub>2</sub>が NO の酸化触媒として有効であることを明らかにした。

1. はじめに

日本では、一般廃棄物の約80%が焼却処理されている。一般廃棄物中にはCl、S、N分が含まれているため、焼却に際してHCl、SO<sub>x</sub>、及びNO<sub>x</sub>の酸性ガスが発生する。酸性ガス成分の中でHCl、SO<sub>x</sub>は消石灰により、NO<sub>x</sub>は触媒脱硝(SCR法)により処理されている。しかし、反応後の消石灰は回収・再利用できず、噴

霧により廃棄物発生量が増加する。 また、反応生成物の埋め立て処分に よって、高 pH、高塩濃度の浸出水に よる最終処分場 COD 上昇や短命化 が生じる。さらに、SCR 効率アップ のためのボイラ蒸気による再加熱に よる発電効率の低下が起こる。その ため、3R 推進、高効率発電(エネル ギー)に寄与する廃棄物焼却排ガス (HCl, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>)の新規処理技術の 開発が求められている(Fig.1.1)。



Fig.1.1 廃棄物焼却施設における酸性ガス処理の課題

# 2. 研究開発目的

申請者は、環境省科研費の助成により炭酸型 Mg-Al 系層状複水酸化物(CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH)

(Fig.2.1) による新しい HCI の処理法、さらには SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の処理法を開発した。CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH のように一剤で同時に HCl、SOx、NO<sub>x</sub>処理 できる技術は無く、回収・再生が可能な素材であ るため、資源循環できるのも大きなメリットで ある。すなわち、本研究では、CO3•Mg-AlLDHを 利用した廃棄物焼却排ガス(HCl、SO<sub>x</sub>及びNO<sub>x</sub>) の新規処理技術を開発する(Fig.2.2)ことを目的 とする。本技術に期待する特徴は、①従来の技術(消 石灰)ではできない、HCl、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>の同時処理が 可能、②CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH は、イオン交換体であるた め、サンプルの回収・再生が可能(循環再利用)、③ 消石灰と SCR 法を用いないことから、廃棄物量およ び処理コスト削減と発電効率の向上が可能なこと である。Fig.2.3 に、従来と新規の酸性ガス処理プロ セスを比較する。新規プロセスでは、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 反応装置を設置するだけで良い。Fig.2.4 に、 CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を利用した廃棄物焼却排ガス の処理プロセスを示す。①CO3•Mg-AlLDHで酸 性ガスを処理する、②生成物を回収し、生成物 中の Cl、S、N 分は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換で脱 着する、③CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH が再生する、④ CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を廃棄物焼却排ガスの処理に 再利用するサイクルが成立する。この処理プロ セスの構築を目的として、Fig.2.5 に示す研究課 題のマイルストーンを設定し、研究開発を行っ た。なお、当初計画案からの変更点(承認済み) は、Fig.2.6 に示すとおりである。酸性ガス除 去後の Cl、S、N 分について、最初は酸溶液 としての回収を考えていたが、事業採算性が 合わなかった。そのため、Fig.2.4②について は、アニオン交換後の Cl、S、N 分(塩類濃 度)に応じた処理の方法を検討している。



#### Mg-Al LDH は、アニオン交換能を有する

Fig.2.1 炭酸型Mg-Al系層状複水酸化物(CO3•Mg-Al LDH)

CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDHを利用した廃棄物焼却排ガス (HCl、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>)の新規処理技術の開発

# 本技術に期待する特徴

①従来の技術(消石灰)ではできない、<u>HCl、SOx、NOxの同時処理</u> が可能

②CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDHは、イオン交換体である為、サンプルの
 回収・再生が可能(循環再利用)

③消石灰とSCR法を用いないことから、廃棄物量および処理コスト 削減と発電効率の向上が期待できる





Fig.2.5 本研究課題のマイルストーン

#### 3. 研究開発方法

3.1. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の処理技術の開発

3.1.1. HCl 処理

Fig.3.1 に示す反応装置を用い、以下の手順により実験を行った。また(3.1)、(3.2)式に CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 または 4.0)または Ca(OH)2 による HCl 除去における理論反応式を示す。

 $Mg_{1-x}Al_{x}(OH)_{2}(CO_{3})_{x/2} \bullet mH_{2}O + xHCl \rightarrow Mg_{1-x}Al_{x}(OH)_{2}Cl_{x} + x/2CO_{2} + (m+x/2)H_{2}O(x=0.2, 0.33) \cdot \cdot \cdot (3.1)$  $Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$  · · · (3.2)

① (3.1)および(3.2)式により決定した化学量論比 1.0~5.0 倍もしくは 0.25gの CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 も しくは4.0)または高反応消石灰 Ca(OH)2を反応管(内径:16 mm または21 mm)中のガラスウールの上に充填し、 管状電気炉を140~200 ℃に設定して N<sub>2</sub>流通下で予熱した。

② 実際のごみ焼却排ガスを想定した線速度 0.5~1.5 m/min、HCl: 300~1500 ppm となるように、マスフロー コントローラーで流量を調節した HClを N2と同時に流通し、90分間もしくは破過するまで CO3•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)または高反応消石灰 Ca(OH)2 に流通した。

③ 混合ガスの流通を止め、N<sub>2</sub>でパージした後、NaOH トラップ中の Clをイオンクロマトグラフィーで分析 し、HCI 除去率を算出した。

HCl 除去率= $\left(1 - \frac{\text{NaOH トラップ中Cl^-[mol]}}{流通 \text{HCl[mol]}}\right) \times 100$ 

なお、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH における化学量論比 1.0 は(3.1)式に従い、LDH 中の Al と HCl のモルが等しくなる 値(Al/HCl=1.0)として算出した。



Fig.3.1 用いた装置の概略図

3.1.2. SO<sub>2</sub>処理

Fig.3.1 の反応装置を用い、以下の手順により実験を行った。また(3.3)、(3.4)式に CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 または 4.0)または Ca(OH)<sub>2</sub>の SO<sub>2</sub>除去における理論反応式を示す。

$$\begin{split} Mg_{1-x}Al_{x}(OH)_{2}(CO_{3})_{x/2}\bullet mH_{2}O + x/2SO_{2} \to Mg_{1-x}Al_{x}(OH)_{2}(SO_{3})_{x/2} + x/2CO_{2} + mH_{2}O(x=0.2, 0.33) \bullet \bullet \bullet (3.3) \\ Ca(OH)_{2} + SO_{2} \to CaSO_{3} + H_{2}O \bullet \bullet \bullet \bullet (3.4) \end{split}$$

① (3.3)および(3.4)式により決定した化学量論比 5.0~15.0 倍もしくは 0.1~0.25 g の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)、高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub>、水酸化マグネシウム Mg(OH)<sub>2</sub> および SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH(Mg/Al=2.0)を反応管(内径:16 mm)中のガラスウールの上に充填し、管状電気炉を 140~230 ℃に設定して N<sub>2</sub>流通下で予熱した。

 ② 実際のごみ焼却排ガスを想定した線速度 1.0 m/min、SO<sub>2</sub>: 50~300 ppm となるように、マスフローコント ローラーで流量を調節した SO<sub>2</sub> を N<sub>2</sub> と同時に流通し、60 または 90 分間もしくは破過するまで CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)、高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub>、水酸化マグネシウム Mg(OH)<sub>2</sub>および SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0)に流通した。

なお、CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDHにおける化学量論比 1.0 は(3.3)式に従い、LDH 中の Al と 0.5 倍の SO<sub>2</sub>のモルが等し くなる値(Al/0.5SO<sub>2</sub>=1.0)として算出した。

SO2除去率は分析装置にて検出された反応の終点濃度から算出した。

3.1.3. NO<sub>x</sub>処理

Fig.3.1の反応装置を用い、以下の手順により実験を行った。また(3.5)、(3.6)式に CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 または 4.0)の NO および NO<sub>2</sub> 除去における理論反応式を示す。

 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \bullet mH_2O + xNO \rightarrow Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_2)_x + x/2CO_2 + mH_2O \cdot \cdot \cdot (3.5)$ 

 $2Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \bullet mH_2O + 2xNO_2 \rightarrow Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_2)_x + Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x + xCO_2 + mH_2O_2 + Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x + Mg_$ 

 $(x=0.2, 0.33) \cdot \cdot \cdot (3.6)$ 

① (3.5)および(3.6)式により決定した化学量論比 5.0~30.0 倍もしくは 0.1~0.25 g の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)、水酸化マグネシウム Mg(OH)<sub>2</sub>および NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH(Mg/Al=2.0)を反応管(内径:16 mm)中のガラスウールの上に充填し、管状電気炉を 110~200 ℃に設定して N<sub>2</sub>流通下で予熱した。

② 実際のごみ焼却排ガスを想定した線速度 1.0 m/min、NO: 150 ppm または NO<sub>2</sub>: 100~200 ppm または NO: 150 ppm-SO<sub>2</sub>: 50 ppm となるように、マスフローコントローラーで流量を調節した NO または NO<sub>2</sub> または NO-SO<sub>2</sub>を N<sub>2</sub>と同時に流通し、60 または 90 分間もしくは破過するまで CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)、 水酸化マグネシウム Mg(OH)<sub>2</sub> および NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH(Mg/Al=2.0)に流通した。

なお、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH における化学量論比 1.0 は(3.5)および(3.6)式に従い、LDH 中の Al と NO もしくは NO<sub>2</sub>のモルが等しくなる値(Al/NO または NO<sub>2</sub>=1.0)として算出した。

NOまたはNO2除去率は分析装置にて検出された反応の終点濃度から算出した。

NO 除去率=
$$\left(1 - \frac{\& \& @ CO NO & @ Be[ppm]}{B & DO & @ Be[ppm]}\right) \times 100$$
  
NO<sub>2</sub>除去率= $\left(1 - \frac{\& \& & CO NO + NO_2 & @ Be[ppm]}{B & B & DO & B & DO & B \end{pmatrix} \times 100$ 

3.1.4. HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>混合処理

Fig.3.1 の反応装置を用い、反応器後段に NaOH トラップを設置し、その後段にガス分析装置を設置した。 実験は以下の手順により行った。

① HCl、SO<sub>2</sub>、NO または NO<sub>2</sub>に対して(3.1)(3.3)(3.5)(3.6)式に従った化学量論比 3.0~10.0 倍の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)を反応管(内径:16 mm)中のガラスウールの上に充填し、管状電気炉を 170 ℃ に設定して N<sub>2</sub>流通下で予熱した。NO<sub>2</sub>単独の場合は 110 ℃に予熱した。

② 実際のごみ焼却排ガスを想定した線速度 1.0 m/min、HCl: 300 ppm または SO<sub>2</sub>: 50 ppm、NO: 150 ppm または NO<sub>2</sub>: 150 ppm となるように、マスフローコントローラーで流量を調節した酸性ガスを N<sub>2</sub> と同時に流通し、90 分間 CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)に流通した。

3.2. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生法、及び、HCl、SO<sub>x</sub>及び NO<sub>x</sub>処理への循環利用法の開発

3.2.1. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生法

Cl•Mg-Al LDH と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のアニオン交換の理論反応式を示す。

 $Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_{2}(Cl)_{0.33} + 0.17CO_{3}^{2-} \rightleftharpoons Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_{2}(CO_{3})_{0.17} + 0.33Cl^{-1}$ 

50 mL のねじロ三角フラスコに、所定温度に予熱した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に所定量の Cl•Mg-Al LDH を投入した (化学量論比 0.5~2.5 倍 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 20mL vs Cl•Mg-Al LDH 0.2 g)。

この三角フラスコの温度が 30 ℃になるように設定しておいた振とう器に設置し、150 rpm で 60 min 振とう した。反応後の溶液の pH 測定後、0.45 µm のメンブレンフィルターで固液分離し、ろ液はイオンクロマトグ ラフィーで Cl-量を、ICP-AES で Mg<sup>2+</sup>および Al<sup>3+</sup>の溶出率を測定した。生成物は 40 ℃で減圧乾燥した後、X 線回折装置を用いて相同定した。なお Cl-脱離率は Cl•Mg-Al LDH 0.2 g を 1 mol/L 硝酸で溶解し、イオンクロ マトグラフィーで検出された Cl-をマスバランスとして算出した。

CI-脱離率 =  $\frac{$ 再生反応後ろ液に含まれるCI<sup>-</sup>[mol]} CI型 Mg-Al LDH 溶解後イオンクロマトグラフィーで検出したCI<sup>-</sup>[mol] ×100

SO<sub>4</sub>•Mg-AlLDH と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のアニオン交換の理論反応式を示す。

 $Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(SO_4)_{0.17} + 0.17CO_3^{2-} \rightleftharpoons Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17} + 0.17SO_4^{2-}$ 

化学量論比 0.5~2.5 倍 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 20mL vs SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH 0.2 g の条件で同様の実験を行った。SO<sub>4</sub><sup>2</sup>·脱離 率は SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH 0.2 g を 1 mol/L 塩酸で溶解し、イオンクロマトグラフィーで検出された SO<sub>4</sub><sup>2</sup>をマスバ ランスとして算出した。

 $SO_4^{2-}$ 脱離率 = 再生反応後ろ液に含まれる $SO_4^{2-}$ [mol] ×100  $SO_4^{2-}$ 脱離率 = ない  $SO_4^{2-}$  Mg-AlLDH 溶解後イオンクロマトグラフィーで検出した $SO_4^{2-}$ [mol] ×100

NO<sub>3</sub>•Mg-AlLDHとCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のアニオン交換の理論反応式を示す。

 $Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(NO_3)_{0.33} + 0.17CO_3^{2-} \rightleftharpoons Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17} + 0.33NO_3^{-}$ 

化学量論比 0.5~2.5 倍 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 20mL vs NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 0.2 g の条件で同様の実験を行った。NO<sub>3</sub>・脱離 率は NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 0.2 g を 1 mol/L 塩酸で溶解し、イオンクロマトグラフィーで検出された NO<sub>3</sub>・をマスバ ランスとして算出した。

$$NO_3$$
・脱離率 = 再生反応後ろ液に含まれる $NO_3$ [mol] ×100  $NO_3$ 型 Mg-Al LDH 溶解後イオンクロマトグラフィーで検出した $NO_3$ [mol] ×100

#### 3.2.2. HCl、SO<sub>x</sub>及びNO<sub>x</sub>処理への循環利用法

Fig.3.2 に実験方法のフローチャートを示す。Fig.3.1 の反応装置を用い、反応器後段に NaOH トラップを設置し、その後段にガス分析装置を設置した。HCl、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>に対して(3.1)(3.3)(3.6)式に従った化学量論比 3.0 倍の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)を反応管(内径:16 mm)中のガラスウールの上に充填し、管状電

# 3K163007

気炉を 170 ℃に設定して N2 流通下で予熱した。実際のごみ焼却排 ガスを想定した線速度 1.0 m/min、HCl: 300 ppm、SO<sub>2</sub>: 50 ppm、NO<sub>2</sub>: 150 ppm となるように、マスフローコントローラーで流量を調節し た酸性ガスを N<sub>2</sub> と同時に流通し、90 分間 CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)に流通した。50 mL のねじ口三角フラスコ に、酸性ガス処理後の CO3•Mg-Al LDH (Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)を 所定量入れた。ここに酸性ガス処理前の CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH の Al 基準 で化学量論比 2.0 倍の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 20 mL を加え、三角フラスコの 温度が 30 ℃となるように設定しておいた振とう器に設置し、150 rpm で 180 min 振とうした。反応後の溶液の pH 測定後、0.45 μm の メンブレンフィルターで固液分離し、ろ液は SO2処理の場合は過酸 化水素水を加え S 分を酸化した後、イオンクロマトグラフィーで



Cl、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量を、ICP-AES で Mg<sup>2+</sup>および Al<sup>3+</sup>の溶出率を測定した。生成物は 40 ℃で減圧乾 燥した後、X 線回折装置を用いて相同定した。なお各アニオン脱離率は、HCl の場合は HCl 除去率から算出 した吸着した HCl モルをマスバランスとして算出した。SO2および NO2の場合はガス分析装置によって検出 された濃度の経時変化を積分することで算出した吸着した SO2、NO2 モルをマスバランスとして求めた。こ の操作を数回繰り返した。

酸性ガス除去率=

 $\frac{LDH 充填時のトラップ中のCl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>[mol] + トラップ未反応 NO<sub>x</sub>[mol]}{LDH 未充填時のトラップ中のCl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>[mol] + トラップ未反応 NO<sub>x</sub>[mol]}) × 100$ アニオン脱離率(一回目基準)=

ろ液中の
$$Cl^- + SO_4^{2-} + NO_3^- + NO_5^-$$

 $(1 - \frac{5 液 中 \mathcal{O} Cl^{-} + SO_{4}^{2-} + NO_{3}^{-} + NO_{2}^{-}[mol]}{\pi \lambda \psi^{2} HCl + SO_{2} + NO_{x}[mol] + 未脱離Cl^{-} + SO_{4}^{2-} + NO_{3}^{-} + NO_{2}^{-}[mol]}$  $) \times 100$ 

3.2.3. 半乾式法による CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生

Fig.3.3 に実験装置の概略図を示す。HCI 破過 LDH 造粒 品を水に浸した後、脱気し、60分間乾燥した。1.0gのHCl 破過 LDH 造粒品を反応管(内径:18 mm)中のガラスウール の上に充填し、室温または管状電気炉を100℃に設定し た。シリンジポンプを用いてイオン交換水を 0~100 µl/min 添加しながら、CO2 ガス 100 mL/min(CO2:0~100 mL/min、N<sub>2</sub>:Balance)を 24 時間流通した。脱着試験後の LDH 造粒品を 105 ℃のオーブンで 12 時間乾燥して、LDH 造粒品の含水率を算出した。乾燥後の脱着前後の LDH 造



粒品中を 0.1gの LDH を 1 mol/L HNO3 10 mL に溶解し、100 mL に定容した。この溶液から 20 mL とり、100 mL に定容したものをイオンクロマトグラフィーで分析することで脱着前後の LDH 造粒品中の Cl<sup>-</sup>含有量を 決定した。また、同様の溶液を ICP-AES で分析することで脱着前後の LDH 造粒品中の Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>の含有量 を決定した。HCI 破過 LDH 造粒品を有機元素分析装置で分析を行い、含有炭酸量を算出した。

以下の式に従って LDH 造粒品からの Cl 脱着率および LDH 造粒品の含水率を算出した。

$$Cl 脱着率[%] = \begin{pmatrix} Cl_{mol 脱着(k)} / Al_{mol \stackrel{}{\mathbb{N}}^{\delta}(k)} \\ 1 - \frac{Cl_{mol \stackrel{}{\mathbb{N}}^{\delta}(k)} / Cl_{mol \stackrel{}{\mathbb{N}}^{\delta}(k)} / Al_{mol \stackrel{}{\mathbb{N}}^{\delta}(k)} \end{pmatrix} \times 100$$
含水率[%] =  $\left(1 - \frac{乾燥後の LDH 造粒品の質量}{乾燥前の LDH 造粒品の質量}\right) \times 100$ 

3.3. 廃棄物焼却排ガス処理への CO3•Mg-Al LDH の循環利用のプロセス化

3.3.1. カラムを用いた CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl および NO<sub>x</sub> 処理

カラム試験には粒状の CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH(商品名:キョーワード 1015)を用いた。破過試験で用いた装置の 簡略図を Fig.3.4 に示す。Table 3.1 に試験条件を示す。カラムにキョーワード 1015 を 350 または 700 g 充填 し、HCl または NO 濃度が 500 ppm となるように空気で希釈し、当量または任意の O<sub>3</sub>で酸化した混合ガスを 破過するまで流通した。また水蒸気を 0~10%程度になるように混合した。カラム内温度は 120 ℃とした。な お破過試験では NO を O<sub>3</sub>により NO<sub>2</sub>への酸化を進行させるために、カラム前段に NO-O<sub>3</sub>混合器を設置した。



Table 3.1 HCl および NO<sub>x</sub>処理試験条件 (設定温度:120°C、設定 HCl および NO<sub>x</sub> 濃度:500ppm)

	単位	HC1	HCl_H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub> _H <sub>2</sub> O	HCl-NO <sub>x</sub> H <sub>2</sub> O
LDH充填量	g	696	696	350	350
LDH密度	g/cm3	0.58	0.58	0.58	0.58
入口風量	L/min	200	165	121	97
入口流速	m/sec	1.67	1.40	1.03	0.82
カラム内温度	°C	120	122	109	109
カラム内風量	L/min	283	272	200	166
カラム内風量(ノルマ ル換算)	L/min	197	188	143	118
カラム空塔速度	m/sec	1.22	1.17	0.86	0.71
カラム空間速度	h-1	14154	13602	19904	16463
ガス濃度	ppm	500	527	NO:322 (NOx:433)	HC1:518 NO:518
ガス流量	L/min	0.100	0.100	0.050	HC1:0.05 NO:0.05
オゾン濃度	mg/m <sup>3</sup>	-	-	81	43
オゾン流量	L/min	-	-	2.0	2.0
水分量	g/min	0.00	18.5	17.5	17.5
水分量(%)	vol%	0	12.2	15.2	18.4

3.3.2. HCl および NO<sub>x</sub> 破過後 Mg-Al LDH の再生反応

50 mL のねじロ三角フラスコに、HCl または NO<sub>x</sub> 破過後キョーワードを入れ、化学量論比 2.0~3.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> を含む Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液または Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH 混合溶液を 20 mL 加え、三角フラスコの温度が 20 ℃になるように 設定しておいた振とう器に設置し、150 rpm で 150 min 振とうした。反応後の溶液は pH を測定後、0.45 µm の メンブレンフィルターで固液分離し、重量を測定した。ろ液はイオンクロマトグラフィーで CF、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量を算出した。

3.3.3. MnO<sub>2</sub>触媒による NO 酸化

MnO<sub>2</sub>触媒による NO 酸化に及ぼす温度の影響について検討した。MnO<sub>2</sub>を内径 16 mm の反応管に 0.50 g 充 填し、管型電気炉を 100~350 ℃ に調整し、NO を 150 ppm、O<sub>2</sub>を 10%、N<sub>2</sub>でバランスを取り流量 201 mL/min で流通した。NO 転化率は NO 転換後にガス分析器で分析した。

# 4. 結果及び考察

4.1. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の処理技術の開発

4.1.1. HCl 処理

Fig.4.1 に HCl 除去に及ぼす Mg/Al モル比および化学量論比の影響を示す。CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl 除 去は可能であった。量論比の増加で HCl 除去率は増加した。Mg/Al モル比による違いは見られず、量論比 5.0 倍において Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々93.5 および 93.1%の除去率を得た。この HCl と CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との 反応では Cl•Mg-Al LDH の生成により HCl が除去されていることが考えられる。また高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub> との比較においても同程度の除去率を得たことにより、消石灰の代替としての CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の適用可能 性を示した。なお量論比 1.0 倍の Ca(OH)<sub>2</sub> では除去率が低くなったが、これは充填層が十分ではなかったた めである。





Fig.4.1
 HCl 除去に及ぼす Mg/Al モル比および

 化学量論比の影響

(HCl:300ppm、N<sub>2</sub>:Balance、温度:170℃、 線速度:1.0/min、反応時間:90min) Fig.4.2 HCl 除去に及ぼす温度の影響 (HCl:300ppm、N<sub>2</sub>:Balance、化学量論比:2.0、 線速度:1.0/min、反応時間:90min)

Fig.4.2 に HCl 除去に及ぼす温度の影響を示す。140~200°Cにおいて Mg/Al モル比 2.0 では HCl 除去率は 74.1、75.2 および 76.0%と温度の影響は見られなかったが、Mg/Al=4.0 では 68.0、80.9 および 84.3%と温度上 昇で HCl 除去率に若干の増加が見られた。本実験条件では Mg/Al モル比によらず、LDH 中の層間水が脱離し ている状態となっていると考えられる。また既往の研究において CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は加熱により層間水が脱 離し、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>がホスト層の Mg<sup>2+</sup>または Al<sup>3+</sup>との結合することが in situ 赤外拡散反射分光法(DRIFTS : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)分析により報告されている。これにより反応機構としては LDH の層間水が脱離し、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>がホスト層の Mg<sup>2+</sup>または Al<sup>3+</sup>と炭酸塩を形成したところに HCl がインターカ レートし、炭酸塩と HCl が反応することで塩化物として捕捉される。また同時に水と二酸化炭素を放出する と考えた。

Fig.4.3 に HCl 除去に及ぼす線速度(ろ過速度)の影響を示す。従来乾式法による HCl 処理ではバグフィルタ - (BF) 方式が主流である。BF 表面の堆積層の線速度は 1 m/min 程度のものが多いが、用途により 0.5~2 m/min のものも存在するため本実験では線速度の影響を考察した。線速度が増加すると流通する HCl 量も増 加する。しかし本実験条件では各線速度の流通する HCl 量に対して 2 倍当量の LDH を充填している。それ ゆえ、線速度 0.5 m/min では Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々72.1 および 73.5 %の除去率であったが、1.5 m/min と線速度を速くすると 83.2 および 86.8 %と HCl 除去率の向上が見られた。これは HCl と LDH の接触回数の 増加によるものと考えられ、効率よく HCl と CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を接触させることにより、更なる除去率の向 上も見込まれる。





Fig.4.3 HCl 除去に及ぼす線速度の影響
(HCl:300ppm、N<sub>2</sub>:Balance、化学量論比:2.0、
温度:170℃、反応時間:90min)

Fig.4.4 HCl 除去に及ぼす濃度の影響
(N<sub>2</sub>:Balance、化学量論比:1.0、温度:170℃、
線速度:1.0m/min、反応時間:90min)

Fig.4.4 に HCl 除去に及ぼす濃度の影響を示す。HCl 濃度 300 ppm において Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々63.6 および 60.7 %の除去率であったが、1000 ppm においては各々96.7 および 96.1 %まで HCl 除去率が向上した。 これは前述した線速度と同様に各濃度に対して 1 倍当量の LDH を充填しているため、HCl 濃度の増加ととも に HCl と CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との接触回数の増加により除去率の増加が見られたものと考えられる。それゆえ HCl 濃度が高濃度の場合においても所定量の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を投入することにより効率良く除去できるこ とが確認された。

一方、吸着剤の検討を行うにあたり吸着剤の限界吸着量を把握することが重要である。そこで本研究では CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH(Mg/Al=2.0 もしくは 4.0)および高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub>を用いた HCl の破過試験を実施し、破 過吸着量の検討を行った。Fig.4.5 に CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH および高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub>の充填層の高さ 0.5 cm に おける HCl 破過曲線を示す。充填層が 0.5 cm の HCl 破過において高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub> はほぼ除去率が減少 せず 480 min 後においても除去率の低下はわずかであった。一方 CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は、Mg/Al=2.0 では 100min まで除去率は低下せず、その後時間の経過とともに低下した。Mg/Al=4.0 では 200min まで除去率は低下せず、 その後時間の経過とともに低下した。吸着量は Ca(OH)<sub>2</sub> > Mg/Al=4.0 > Mg/Al=2.0 であることがわかった。



Fig.4.5 破過曲線

(HCl:300ppm、N<sub>2</sub>:Balance、充填層:0.5cm(約 0.25g)、 温度:170℃、線速度:1.0m/min) 4.1.2. SO<sub>2</sub>処理

Fig.4.6 に SO<sub>2</sub>除去に及ぼす Mg/Al モル比および化学量論比の影響を示す。CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による SO<sub>2</sub>除 去は可能であることを示した。量論比 5.0 倍において Mg/Al=2.0 の SO<sub>2</sub>除去率が低くなったがこれは充填量 が少なかったためである。それ以降 Mg/Al モル比による大きな影響は見られず、量論比の増加で SO<sub>2</sub>除去率 が増加し、量論比 15.0 倍において Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々61.8 および 58.2 %の除去率を得た。化学量論 比の影響の考察では SO<sub>2</sub> と Ca(OH)<sub>2</sub> との比較は行わなかった。これは SO<sub>2</sub> 濃度が 50 ppm と非常に希薄であ り、その当量とすると Ca(OH)<sub>2</sub> がごく微量となり、充填には不適であった。そこで CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH と Ca(OH)<sub>2</sub> との比較は以降の SO<sub>2</sub>破過実験で行う。







Fig.4.7 に SO<sub>2</sub>除去に及ぼす温度の影響を示す。Mg/Al=2.0 および 4.0 いずれも温度上昇で若干ながら SO<sub>2</sub>除 去率の増加が見られ、200℃において各々52.0 および 70.0%の除去率を得た。Mg/Al=2.0 では 140~200℃の温 度域において SO<sub>2</sub>除去率に大きな差異は見られなかったが、Mg/Al=4.0 では SO<sub>2</sub>除去率が増加する結果とな った。このことから反応機構としては LDH の層間水が脱離し、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>がホスト層の Mg<sup>2+</sup>または Al<sup>3+</sup>と炭酸塩 を形成したところに SO<sub>2</sub>がインターカレートし、炭酸塩と SO<sub>2</sub>が反応することで硫化物として捕捉される。 また同時に二酸化炭素を放出すると考えた。もしくは CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH への SO<sub>2</sub>の表面吸着であることが考 えられる。

Fig.4.8 に SO<sub>2</sub>除去に及ぼす濃度の影響を示す。SO<sub>2</sub>濃度 50 ppm において Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々54.9 および 58.8 %の SO<sub>2</sub>除去率であったが、150 ppm では 66.0 および 85.7 %の除去率が得られた。これは各濃度 に対して 10 倍当量の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を充填していることから、SO<sub>2</sub> と CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との接触効率の増加 が要因と考えられる。SO<sub>2</sub>除去率が Mg/Al モル比によって SO<sub>2</sub>除去率に差異が見られたのは同じ 10 倍当量に おいて CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の充填量は Mg/Al=4.0 の方が多い。これは、LDH 中の Al と 0.5 倍の SO<sub>2</sub>のモルが等 しくなる値(Al/0.5SO<sub>2</sub>=1.0)として算出しているため、Mg/Al=4.0 の方が Al 含有量が少ないためである。SO<sub>2</sub>が SO<sub>x</sub>•Mg-Al LDH として反応すると仮定したが、表面吸着が起こっているとすると Al 含有量ではなく、比表 面積、充填量等に依存するものと考えられる。共沈法により合成した Mg-Al LDH の BET 比表面積は Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々54 および 73 m<sup>2</sup>/g である。これより充填量が多い Mg/Al=4.0 の方が SO<sub>2</sub>除去率が高くなっ たものと考えられる。

<sup>Fig.4.6 SO2除去に及ぼす Mg/Al モル比</sup> および化学量論比の影響
(SO2:50ppm、N2:Balance、温度:170℃、
線速度:1.0/min、反応時間:90min)





Fig.4.9 および Fig.4.10 に CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH および高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub>の充填層の高さ 0.5 cm および 1 cm における SO<sub>2</sub>の破過曲線を示す。充填層 1cm においては Mg/Al モル比によらず SO<sub>2</sub>破過曲線に大きな違いは なかったが、充填層 0.5 cm の SO<sub>2</sub>破過においては高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub>、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH およびその Mg/Al モル比によって破過時間が異なった。Ca(OH)<sub>2</sub> では 150 min まで SO<sub>2</sub> がほぼ 100%除去されたが、180 min 以降に出口で SO<sub>2</sub>が確認され、徐々に破過に至る挙動となった。また CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH については Ca(OH)<sub>2</sub> ほど 吸着量は持たないものの同様の挙動により徐々に破過に至った。Mg/Al モル比で比較すると充填層の高さを 統一した場合、180 min 後には Mg/Al=2.0 および 4.0 で 43.6 および 23.6 %の除去率となった。これより吸着量 は Mg/Al=2.0 > Mg/Al=4.0 であることが確認された。



Fig.4.9 破過曲線

(SO<sub>2</sub>:50ppm、N<sub>2</sub>:Balance、充填層:0.5cm(約 0.25g)、 温度:170°C、線速度:1.0m/min)





(SO<sub>2</sub>:50ppm、N<sub>2</sub>:Balance、充填層:1.0cm(約 0.50g)、 温度:170℃、線速度:1.0m/min)

# 4.1.3. NO<sub>x</sub>処理

Fig.4.11 に NO 除去に及ぼす Mg/Al モル比および化学量論比の影響を示す。CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH の量論比 15.0 倍では NO 除去はほぼ起きず、量論比 30 倍においても Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々10.5 および 9.8 %と非常 に低い値となった。過剰量の充填によりわずかながら除去できたのは NO<sub>x</sub>・Mg-Al LDH を生成するのではな く、CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH への表面吸着であると考えられる。一般的な窒素酸化物の吸着剤として、活性炭、シリ カゲルおよびゼオライト等が検討されてはいるが、これらの吸着剤は NO<sub>2</sub> に対して有効ではあるが、NO の 吸着能力は低いことが報告されている。例えば、NO の吸着剤として活性炭による研究では、O<sub>2</sub> 非共存下で はほとんど吸着されないが、O<sub>2</sub>共存下では活性炭表面で二酸化窒素となり吸着する報告がある。また O<sub>2</sub>およ び水蒸気存在下では硝酸として吸着されることが報告されている。このことを踏まえると、本実験による NO 除去は N<sub>2</sub>雰囲気下であり、NO の表面吸着によりわずかに除去は可能であるが、除去する際には O<sub>2</sub>よる酸化 等が必要であることが示された。以上のこのことから CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は N<sub>2</sub>雰囲気下では NO 除去能力をほぼ持たないことがわかった。







化学量論比:10.0、温度:170℃、線速度:1.0/min、 反応時間:90min)

NO-N<sub>2</sub>系では CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による NO 除去ができないことがわかった。そこで O<sub>2</sub>により NO を NO<sub>2</sub>に 酸化させることにより NO<sub>2</sub>としての除去を検討した。Fig.4.12 に NO 除去に及ぼす O<sub>2</sub>の影響を示す。0 % O<sub>2</sub> 存在下すなわち N<sub>2</sub>雰囲気下では NO 除去はほとんど起こらなかったものの、10 % O<sub>2</sub>共存下において NO 除 去率は Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々5.5 および 6.2 %と除去率が向上した。このことより NO を O<sub>2</sub>により酸化 した NO<sub>2</sub>は CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH によって除去可能であることが示唆された。しかし O<sub>2</sub>による NO<sub>2</sub> への酸化は多 段階で進行する(式(4.1)~(4.3))と考えられており、反応速度は非常に小さいことから以降 NO を NO<sub>2</sub> へと酸 化することを前提に NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系での検討を行う。

 $NO + O_2 \rightleftharpoons [NO \cdot O_2] \rightleftharpoons ONOO \cdot \cdot \cdot \cdot (4.1)$  $ONOO \cdot + NO \rightleftharpoons ONOONO \cdot \cdot \cdot (4.2)$  $ONOONO \rightarrow 2NO_2 \cdot \cdot \cdot (4.3)$ 





Fig.4.13 NO 除去に及ぼす SO<sub>2</sub>の影響
(NO:150ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、N<sub>2</sub>:Balance、化学量論比:
15.0、温度:170℃、線速度:1.0/min、反応時間:90min)



**Fig.4.13** に NO 除去に及ぼす SO<sub>2</sub>の影響を示す。NO-SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系において SO<sub>2</sub>が CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との反応にお いて層間に SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>として捕捉されている仮定すると、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と NO の反応により S-N 化合物として NO が除去で きると考えた(式(4.4)(4.5))。NO-SO<sub>2</sub>混合系における SO<sub>2</sub>除去率はいずれの Mg/Al モル比においても高い除去 率であった。これは酸性ガス各々に対して量論比 15.0 倍量の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を充填したため、SO<sub>2</sub>基準で見 ると大過剰量のためである。一方、NO 除去率はごくわずかであり、NO の除去はほぼ起きていないことがわ かった。これより S-N 化合物の生成がないことが示唆できる。また同時に SO<sub>2</sub>は除去可能であるが、LDH 層 間において SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>として存在していないことも示唆された。

 $NO + SO_3^{2-} \rightarrow ONSO_3^{2-} \cdot \cdot \cdot (4.4)$ 

 $NO + ONSO_3^2 \rightarrow ON(NO)SO_3^- \cdot \cdot \cdot (4.5)$ 

Fig.4.14 に NO<sub>2</sub>除去に及ぼす Mg/Al モル比および化学量論比の影響を示す。NO 除去は化学量論比 15.0 に おいて Mg/Al モル比によらず除去できないことが示されたが、Fig.4.14 より CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による NO<sub>2</sub>除去 が可能であり、充填量の増加に伴い除去率が増加した。量論比 15.0 倍の充填では Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々 48.1 および 54.4 %の除去率を得た。

Fig.4.15 に NO<sub>2</sub>除去率に及ぼす温度の影響を示す。Mg/Al モル比によらず、110~170 ℃にかけて温度上昇と ともに NO<sub>2</sub>除去率低下する傾向が見られた。特に 110 ℃と 200 ℃の除去率を比較すると 110 ℃では Mg/Al=2.0 および 4.0 で 53.3 および 50.7 %の除去率であったが、200 ℃では各々15.0 および 31.3 %まで低下した。(4.6) 式に従い 140 ℃以上では NO<sub>2</sub>が NO と O<sub>2</sub>へと分解し、620 ℃においては完全に左に偏り NO<sub>2</sub>が分解する反 応が進行することが知られている。

 $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \cdot \cdot \cdot (4.6)$ 

それゆえ、本反応においても温度上昇に伴い NO<sub>2</sub> が NO に分解する反応が進行し、NO が生成したことが 示唆される。また一度表面吸着により NO<sub>2</sub> が CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 表面へと吸着していたものも NO と O<sub>2</sub> として 分解することも考えられる。反応管出口からも NO がわずかながら検出されたこともこれらが要因と言える。 さらに前述したように CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による NO 処理はほぼ起きないことから、高温での NO<sub>2</sub> 処理は好ま しくないことが支持された。以上より CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による NO<sub>2</sub> 除去では低温の方が有利であることが示 唆される。









Fig.4.16 に NO<sub>2</sub>除去率に及ぼす濃度の影響を示す。NO<sub>2</sub>濃度 100 ppm において Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々 16.0 および 18.1 %の NO<sub>2</sub>除去率であったが、150 ppm では 39.4 および 49.4 %の除去率が得られた。しかし 200 ppm において NO<sub>2</sub>除去率は各々29.4 および 40.6 %と低下した。これは各濃度に対して 10 倍当量の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を充填していることから、NO<sub>2</sub> と CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との接触効率の増加が要因と考えられるが、充填 量が多すぎるとチャネリング等の要因により接触効率が低下し、除去率が減少したものと考えられる。Mg/Al

モル比によって NO<sub>2</sub> 除去率に差異が見られたのは同じ 10 倍当量において CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の充填量は Mg/Al=4.0 の方が多い。これは、LDH 中の Al と同量の NO<sub>2</sub>のモルが等しくなる値(Al/NO<sub>2</sub>=1.0)として算出し ているため、Mg/Al=4.0 の方が Al 含有量が少ないためである。NO<sub>2</sub> が NO<sub>x</sub>•Mg-Al LDH として反応すると仮 定したが、表面吸着が起こっているとすると Al 含有量ではなく、比表面積、充填量等に依存するものと考え られる。BET 比表面積は Mg/Al=2.0 および 4.0 で各々54 および 73 m<sup>2</sup>/g である。これより充填量が多い Mg/Al=4.0 の方が NO<sub>2</sub>除去率が高くなったものと考えられる。



Fig.4.17 破過曲線

Fig.4.18 破過曲線

(NO<sub>2</sub>:150ppm、N<sub>2</sub>:Balance、充填層:約 0.5cm(約 0.25g)、(NO<sub>2</sub>:150ppm、N<sub>2</sub>:Balance、充填層:約 1.0cm(約 0.50g)、
 温度:170℃、線速度:1.0m/min)
 温度:170℃、線速度:1.0m/min)

Fig.4.17 および Fig.4.18 に CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の充填層の高さ 0.5 cm および 1.0 cm における NO<sub>2</sub>の破過曲線 を示す。CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の充填層の高さ 0.5 cm および 1.0 cm いずれも NO<sub>2</sub>流通直後から除去率は低下し、 その後緩やかに除去率が低下する挙動となった。これは NO<sub>2</sub> と CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との反応性が HCl や SO<sub>2</sub> と 比較して乏しいことが挙げられる。また Mg/Al モル比を比較すると同量充填した場合、除去率は Mg/Al=2.0 > Mg/Al=4.0 となった。CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は仮焼により Mg-Al 酸化物となるが、この過程で比表面積および細 孔容積が徐々に大きくなる。このとき Mg/Al モル比が小さい方が表面水酸基の縮合脱水の温度が低く、反応 温度である 170 ℃では Mg/Al=2.0 ではこの反応が進行しており、Mg/Al=4.0 より比表面積および細孔容積が 大きくなっていることが考えられる。それゆえ表面吸着が示唆された NO<sub>2</sub>に関しては比表面積および細孔容 積が吸着に大きな影響を与えるものと考えられる。

# 4.1.4. HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>混合処理

Fig.4.19 に HCl-SO<sub>2</sub>-NO 混合系処理に及ぼす化学量論比の影響を示す。HCl および SO<sub>2</sub>の同時除去は可能で あり Mg/Al=2.0 および 4.0 の化学量論比 5.0 倍では各々HCl:93.6 %-SO<sub>2</sub>:77.6 %および HCl:93.7 %-SO<sub>2</sub>:88.2 %の 除去率を得た。しかし NO に関しては CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 量論比 5.0 倍においても各々 19.5 %および 4.5 %と低 い除去率にとどまった。これより除去率から見た酸性ガスと CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH との反応性の序列は HCl > SO<sub>2</sub> > NO であることがわかった。HCl-SO<sub>2</sub>-NO 混合系において、HCl は Cl•Mg-Al LDH として、SO<sub>2</sub> は表面吸着並 びに SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH として捕捉されることが示唆される。NO に関しては表面吸着が起こっていることが考 えられる。HCl と SO<sub>2</sub>がいずれも層間に捕捉されることにより、Cl•Mg-Al LDH および SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH の生 成において競合反応が起こることも示唆されるが、化学量論比の増加によりいずれのガスも高い除去率を得 たことから、十分量の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の充填により競合の影響は少ないと考えられる。また表面吸着におい ても、SO<sub>2</sub>は CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の表面水酸基または表面酸素基と結合していると考えられ、マイクロポアに捕 捉されると考えられる NO との競合は起こらないことが考えられる。 以上より同時脱塩・脱硫の可能性は示され、従来法で用いられる高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub> との代用が期待で きる。しかし脱硝能力が低く、触媒脱硝の代用は難しいことが示唆された。ゆえに実プロセスを考慮した際 は NO を NO<sub>2</sub>に酸化させる前処理であるが、それを前提とし HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系において同時脱塩・脱硫・ 脱硝の可能性評価を行った。

Fig.4.20に HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>混合系処理に及ぼす化学量論比の影響を示す。HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>混合系においても HCl、SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub>の同時除去が可能であり、Mg/Al=2.0および 4.0において各々 HCl:93.0%-SO<sub>2</sub>:82.5%-NO<sub>2</sub>:53.7% および HCl:95.4%-SO<sub>2</sub>83.0%-NO<sub>2</sub>:59.5%の除去率を得た。また除去率からみた酸性ガスと CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH と の反応性の序列は、HCl>SO<sub>2</sub>>NO<sub>2</sub>>NO であることを示した。HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>混合系において、HCl は Cl•Mg-Al LDH として、SO<sub>2</sub>は表面吸着並びに SO<sub>4</sub>型 Mg-Al LDH として、NO<sub>2</sub>は表面吸着並びに NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH と して捕捉されていることが示唆される。いずれも層間に捕捉される可能性があるため、Cl・、SO<sub>4</sub>•および NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の生成において競合が起こることも示唆されるが、充填量を増やすことによりその影響は少 ないと考えられる。また表面に吸着する SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub>の競合も考えられるが、比表面積、充填量によりその影響を小さくできるものと考えられる。

以上より同時脱塩・脱硫・脱硝の可能性が示され、従来法で用いられる高反応消石灰 Ca(OH)<sub>2</sub> および触媒 脱硝の代用が期待できる。



Fig.4.19 HCl-SO<sub>2</sub>-NO 混合系処理に及ぼす 化学量論比の影響 (HCl:300ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、NO:150ppm、170°C)



化学量論比の影響

(HCl:300ppm, SO<sub>2</sub>:50ppm, NO<sub>2</sub>:150ppm, 170°C)

4.2. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生法、及び、HCl、SO<sub>x</sub>及び NO<sub>x</sub>処理への循環利用法の開発

# 4.2.1. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生法

焼却施設における酸性ガス処理に用いられる薬剤の再生利用は行われておらず、最終処分場を逼迫する要因の一つとなっている。そこで CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH を用いた HCl、SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub>処理を検討した。HCl の処理により Cl•Mg-Al LDH が生成した。SO<sub>2</sub> および NO<sub>2</sub> は CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH 表面に吸着していること、並びにSO<sub>4</sub>・Mg-Al LDH および NO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH が生成することを示した。HCl、SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub> と CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH との反応が Cl•、SO<sub>x</sub>・および NO<sub>x</sub>・Mg-Al LDH へと進行することを想定し、各 LDH と CO<sub>3</sub><sup>2</sup>とのアニオン交換反応による CO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH の再生法を検討した。まず、共沈法により Cl•、SO<sub>4</sub>・および NO<sub>3</sub>・Mg-Al LDH を

Cl•Mg-AlLDH と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換反応において、Fig.4.21~4.22 に Cl<sup>·</sup>脱離率、pH に及ぼす CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>化学 量論比の影響を示す。量論比 0.5 倍の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>添加においても 60.5%の Cl<sup>-</sup>の脱離が確認できた。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量論比の 増加とともに CI-脱離率は増加し、量論比 2.5 倍においては 93.2%の CI-が脱離可能であった。また反応前後の X 線回折図に大きな変化は見られなかった。





Fig.4.22 pH に及ぼす CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>化学量論比の影響

(温度:30℃、反応時間:60min)

SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換反応において、Fig.4.23~4.24 に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>脱離率、pH に及ぼす CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 化学量論比の影響を示す。量論比 0.5 倍の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>添加においても 58.2%の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の脱離が確認できた。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量 論比の増加とともに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>脱離率は増加し、量論比 2.5 倍においては 93.4%の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が脱離可能であった。





Fig.4.24 pH に及ぼす CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>化学量論比の影響 (温度:30℃、反応時間:60min)

反応後の X 線回折図より、生成物は Hydrotalcite 構造を維持しつつ、SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH の基本面間隔 d<sub>003</sub>=1.05nm から、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量論比の増加とともに d<sub>003</sub>値が減少し、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量論比 1.0 倍以上で CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の d<sub>003</sub>値と一致した。

NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換反応において、Fig.4.25~4.26 に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>脱離率、pH に及ぼす CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 化学量論比の影響を示す。量論比 0.5 倍の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>添加においても 59.0%の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱離が確認できた。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量論 比の増加とともに NO<sub>3</sub><sup>-</sup>脱離率は増加し、量論比 1.0 倍以上ではほぼ 100%の脱離率が得られた。これはアニオ ン交換の序列により最も脱離しやすかったものと考えられる。

29





Fig.4.26 pH に及ぼす CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>化学量論比の影響 (温度:30°C、反応時間:60min)

反応後の X 線回折図より、生成物は Hydrotalcite 構造を維持しつつ、NO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の基本面間隔 d<sub>003</sub>=0.90nm から、CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-量論比の増加とともに d<sub>003</sub>値が減少し、CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-量論比 1.0 倍以上で CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の d<sub>003</sub>値と一致した。

4.2.2. HCl、SO<sub>x</sub>及びNO<sub>x</sub>処理への循環利用法

Fig.4.27~Fig.4.30 に Mg/Al=2.0 および 4.0 における HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系処理およびアニオン脱離率に及ぼ す循環利用の影響を示す。Table 4.1 に再生反応後の pH および Mg 溶出率を示す。





(HCl:300ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、NO<sub>2</sub>:150ppm、170°C、 Mg/Al=2.0、化学量論比:3.0)



Fig.4.28 アニオン脱離率に及ぼす循環利用の影響

(反応時間:180min、CO3<sup>2-</sup>化学量論比:2.0、 Mg/Al=2.0)







Fig.4.30 アニオン脱離率に及ぼす循環利用の影響

(HCl:300ppm、SO<sub>2</sub>:50ppm、NO<sub>2</sub>:150ppm、170°C、 Mg/Al=4.0、化学量論比:3.0)

Mg/Al=2.0 の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH における HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系処理において HCl 除去率は 1 回目から 3 回目 において 80~90 %程度と除去性能を維持していた。また NO<sub>2</sub>除去率も 40%程度を維持していることを確認し た。また Mg/Al=4.0 の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH においても HCl 除去率は 1 回目から 3 回目において 90 %以上を維持 し、循環利用による影響は少なかった。さらに NO<sub>2</sub>除去率は Mg/Al=2.0 と比較して高く、60 %を維持してい た。これは NO<sub>2</sub> が表面吸着に吸着するため Al 含有量ではなく、比表面積、充填量等に依存しているものと考 えられる。一方 SO<sub>2</sub> は Mg/Al=2.0 の場合、1 回目の処理において 75.0 %の除去率であったが 3 回目では 60.8 % に低下した。Mg/Al=4.0 においても 1 回目 79.9 %の除去率であったが、3 回目には 72.8 %へと低下した。この ときのアニオン脱離率(1 回目基準)を見ると、CFは 85 %以上が脱離可能であった。これは(4.7)式に従い、層 間に捕捉された HCl は CFと CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換により脱離していると考えられる。

2Cl<sup>-</sup>(層間) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(層間) + 2Cl<sup>-</sup> ・ ・ (4.7)

また SO<sub>4</sub><sup>2</sup>脱離率は Mg/Al=2.0 および 4.0 において各々1 回目 75.3 %-2 回目 67.2 %、1 回目 65.7 %-2 回目 58.3 % であり、若干の減少が見られた。SO<sub>2</sub> は表面吸着並びに SO<sub>4</sub>•Mg-Al LDH として吸着していたものが Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に溶解し過酸化水素にて酸化したもの((4.8)式~(4.10)式)、並びに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とのアニオン交換により脱離したもの((4.11)式)と考えられる。

SO<sub>2</sub>(表面) + H<sub>2</sub>O → HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> · · · (4.8) HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> → SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup> · · · (4.9) 2SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> · · · (4.10) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(層間) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(層間) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> · · · (4.11)

SO<sub>2</sub>脱離率が減少した理由として、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>はアニオン交換の序列が近くアニオン交換反応が起こりにく かったこと、また表面酸素基に結合していたものが脱離しにくいことが挙げられる。続いて、NO<sub>2</sub>-および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 脱離率は Mg/Al=2.0 の場合、1回目で 94.8 %であったが、2回目では 124.9 %と 100 %を超えた。また Mg/Al=4.0 においては 1回目で 585.1 %、2回目で 134.7 %と大きく 100 %を超えた。これは CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の合成時に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が混入したことが考えられ、Mg/Al=4.0 の方がホスト層電荷が弱く NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も容易に混入してしまったため であると考えられる。それゆえ脱離率の評価は難しいが、NO<sub>2</sub>-および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱離は、(4.12)式に従い NO<sub>3</sub>型 Mg-Al LDH と CO<sub>3</sub><sup>-</sup>とのアニオン交換反応により脱離、また表面に吸着している NO<sub>2</sub> が Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に溶解 して NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および NO<sub>2</sub>-として脱離したものと考えられる((4.13)式~(4.15)式)。

(反応時間:180min、CO32-化学量論比:2.0、Mg/Al=2.0)

 $2NO_{3}^{-}(層間) + CO_{3}^{2-} \rightarrow CO_{3}^{2-}(層間) + 2NO_{3}^{-} \cdot \cdot \cdot (4.12)$   $2NO_{2}(表面) + H_{2}O \rightarrow HNO_{3} + HNO_{2} \cdot \cdot \cdot (4.13)$   $HNO_{3} \rightarrow H^{+} + NO_{3}^{-} \cdot \cdot \cdot (4.14)$  $HNO_{2} \rightarrow H^{+} + NO_{2}^{-} \cdot \cdot \cdot (4.15)$ 

また SO<sub>2</sub> が Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液に溶解した際に生成する SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>共存下では(4.16)式に従い NO<sub>2</sub> が還元されて NO<sub>2</sub>が生成することも考えられる。

 $2NO_2(\overline{\overline{R}m}) + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2NO_2^{-} + SO_4^{2-} + 2H^+$  · · · (4.16)

再生反応後のろ液 pH は 10.5 以上となり、Al 溶出は確認されなかったが、Mg 溶出が 0.02~0.24%確認された。 しかしごくわずかであることより、循環利用における影響は少ないと考えられえる。

以上 HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 混合系における CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の循環利用において、処理回数によらず一定の酸性ガス除去を維持できた。また層間に捕捉される HCl、SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub> 並びに表面に吸着している SO<sub>2</sub>および NO<sub>2</sub> に関しても Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を用いることで、アニオン交換及び溶液に溶解することでアニオンとして脱離可能 であった。総じて、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による循環型酸性ガス処理方法の適用可能性を示した。

	反応	後pH	Mg溶t	出率[%]
	1回目	2回目	1回目	2回目
Mg/Al=2.0	10.5	10.5	0.03	0.02
Mg/Al=4.0	11.1	11.0	0.15	0.24

Table 4.1 再生反応後の pH および Mg 溶出率

### 4.2.3. 半乾式法による CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生

4.2.1 ではガス処理後の Mg-Al LDH を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を用いて、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH へ再生した。しかし、湿式 法による再生プロセスでは溶液の振とう、固液分離、乾燥とプロセスが多段階になる。そこで再生プロセス の実用化に重点を置き、容易かつ経済的に優位な半乾式法による CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生について検討した。

Fig.4.31 に室温での脱着率に及ぼす水添加量 の影響を示す。水添加量 0、10、100  $\mu$ l/min の ときの脱着率はそれぞれ 23、79、97 %となっ た。また、LDH 造粒品の含水率は 4、36、39 % となった。水添加量が 0  $\mu$ l/min のときは CO<sub>2</sub> ガ スにより LDH 造粒品への付着水が乾燥し、付 着水量がすくないため CO<sub>2</sub> が十分に付着水に 溶解しなかったと考えられる。水添加量の大き さの増加に伴い、脱着率の大きさは大きくなっ た。LDH 造粒品に付着する水の量が大きいほ ど溶解する気相中の CO<sub>2</sub> 由来の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量が大



Fig.4.31 室温での脱着率に及ぼす水添加量の影響 (条件 時間:24 時間、CO2量:100 mL/min、温度:室温)

きくなり、LDH 造粒品中の Cl<sup>-</sup>との交換反応がより進行するためと考えられる。

Fig.4.32 に 100 °Cでの脱着率に及ぼす水添加量の影 響を示す。水添加量 0、10、100  $\mu$ l/min のときの脱着 率はそれぞれ 6、9、80 %となった。また、LDH 造 粒品の含水率は 2、2、33 %となった。水添加量が 0  $\mu$ l/min および 10  $\mu$ l/min のときは加熱および CO<sub>2</sub> ガ スにより LDH 造粒品への付着水が乾燥し、付着水 量がすくないため CO<sub>2</sub> が十分に付着水に溶解しな かったと考えられる。水添加量が 100  $\mu$ l/min のとき は LDH 造粒品に付着する水に気相中の CO<sub>2</sub> が溶解 することで CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が存在し、LDH 造粒品中の Cl<sup>-</sup>と の交換反応がより進行したと考えられる。

以上、HCl 破過 LDH 造粒品の Cl<sup>-</sup>と気相中の CO<sub>2</sub>



Fig.4.32 100℃での脱着率に及ぼす水添加量の影響 (条件 時間:24 時間、CO2 量:100 mL/min、温度:100 ℃)

由来の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>との交換反応により、半乾式法による HCl 破過 LDH 造粒品の CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生方法の開 発可能性が示唆された。焼却排ガス中には CO<sub>2</sub> が含まれ、煙突出口でも 10%程度を占める。ここで焼却排ガ ス中の CO<sub>2</sub> ガスを有効利用した CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の再生プロセスが提案できる。このプロセスでは煙突から 排出される排ガスを用いた CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH 再生施設を焼却場内に併設することで、酸性ガス処理後の Mg-Al LDH を焼却場外の再生施設に運搬することなくオンサイトでの再生が可能になる。

4.3. 廃棄物焼却排ガス処理への CO3•Mg-Al LDH の循環利用のプロセス化

4.3.1. カラムを用いた CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH による HCl および NO<sub>x</sub> 処理

#### HCl 破過試験

Fig.4.33 に HCl の破過曲線を示す。また Table 4.2 に破過試験における HCl の反応量をまとめた。水分の有 無に関わらず、吸着帯の移動に伴う代表的な破過曲線の形を示した。また破過点を出口 HCl 濃度が入口 HCl 濃度(500 ppm)の 10 % (50 ppm)に達した点としたが、水蒸気ありでは開始 13 時間後に、水蒸気なしでは開始 9 時間後に破過点に達した。



Fig.4.33 HCl の破過曲線(設定 HCl 濃度: 500ppm、 設定温度: 120°C)

Table 4.2 HCl 破過試験における HCl 反応量(設定 HCl 濃度: 500ppm、設定温度: 120°C)

	破過点での HCl反応量[g]	破過吸着量 [g/g-LDH]	HCl総反応量 [g]	HCl総吸着量 [g/g-LDH]	理論吸着量 [g/g-LDH]
水蒸気なし	83.1	0.12	113.3	0.16	0.129
水蒸気あり	122.7	0.18	166.3	0.24	0.128

これより水蒸気ありの方がより HCl を吸着することが確認され、Table 4.2 より水蒸気ありの破過吸着量お よび総吸着量は、水蒸気なしの約 1.5 倍となった。ここでキョーワード 1015 の理論吸着量は 0.128 g/g-LDH であり、水蒸気ありでは理論吸着量を上回る値となった。この要因としては①MgCl<sub>2</sub>等の副生による Cl の捕 捉、②反応器内で塩酸等の生成、③層間に捕捉された Cl がホスト層の OH へのグラフト化が考えられる。

#### <u>NO<sub>x</sub> 破過試験</u>

Table 4.3 に入口 NO<sub>x</sub> 濃度に及ぼす O<sub>3</sub>の影響を示す。O<sub>3</sub> 無添加の場合、入口 NO および NO<sub>x</sub> 濃度は 322 ppm および 433 ppm であった。これは空気希釈のために一部 NO が空気中の O<sub>2</sub> により NO<sub>2</sub> に酸化されているた めである。しかし、O<sub>3</sub>を 1.6 当量添加することによって、入口 NO および NO<sub>x</sub> 濃度は 41 ppm および 252 ppm となり O<sub>3</sub> 添加によって NO<sub>x</sub> 収支にずれが生じた。これは N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がガス冷却器で凝縮水と反応し、硝酸が生成 していることが考えられる。それゆえ、O<sub>3</sub> 添加の最適条件の検討が必要であることが示唆された。以降の破 過試験では O<sub>3</sub> 添加後の入口 NO<sub>x</sub> 濃度をマスバランスとし、破過試験の検討を行った。

Fable 4.3 ノ	、口 NO,	濃度に及	ぼす	$O_3$ (	の影響
-------------	--------	------	----	---------	-----

入口NO [ppm]	322
入口NOx [ppm]	433
O <sub>3</sub> 添加後NO [ppm]	41
O3添加後NOx [ppm]	252

Fig.4.44 および Fig.4.45 に NO<sub>x</sub> 破過結果および NO<sub>x</sub> 除去率を、Table 4.4 に NO<sub>2</sub> 反応量を示す。なお NO<sub>x</sub> 破 過については水蒸気ありのみ実験を行った。HCI 破過とは異なり、開始直後から出口で 50 ppm 程度の NO<sub>x</sub> が 検出され、その後徐々に破過に至った。また NO は LDH と反応性に乏しく、NO<sub>2</sub>のみが吸着すると理論吸着 量は 0.162 g/g-LDH となるが NO<sub>2</sub> の総吸着量は 0.123 g/g-LDH と理論吸着量よりも小さな値となった。また NO のみに着目すると、開始 8 時間後に入口 NO 濃度と出口 NO 濃度が逆転する結果となった。これらの要因 としては N<sub>2</sub> ではなく空気希釈で実験しているため、NO<sub>2</sub>が層間に捕捉された後に空気中の CO<sub>2</sub>が LDH と反 応し、一度捕捉された NO<sub>2</sub>が NO として放出されていることが考えられる。または NO<sub>2</sub>のみが吸着するとし て理論吸着量を算出したが、ごく一部は NO も LDH と反応していることも考えられる。それゆえ、破過にお いても理論吸着量に達せず、出口 NO 濃度が増加したものと考えられる。



Fig.4.44 NO<sub>x</sub>の破過曲線(設定 NO<sub>x</sub> 濃度: 500ppm、 設定温度: 120°C)



Fig.4.45 NO<sub>x</sub>除去率 (設定 NO<sub>x</sub>濃度: 500ppm、 設定温度: 120℃)

Table 4.4 NO<sub>x</sub> 破過試験における NO<sub>2</sub> 反応量(設定 NO<sub>x</sub> 濃度: 500ppm、設定温度: 120℃)

	NO <sub>2</sub> 総反応量	NO <sub>2</sub> 総吸着量	理論吸着量
	[g]	[g/g-LDH]	[g/g-LDH]
水蒸気あり	43.1	0.123	0.162

#### <u>HCl-NO<sub>x</sub> 破過試験</u>

Fig.4.46 に HCI-NO<sub>x</sub> 混合破過曲線を示す。HCI 濃度は反応時間の経過により徐々に増加する傾向が見られ、 15 h 後においても 100 ppm 程度であった。ここで前述した HCI 単独破過と比較するとキョーワード 1015 の 充填量を半分の 350 g としているため破過時間も半分となるはずであるが、これとは異なる挙動をとった。 この要因としては NO を NO<sub>2</sub> へと酸化させるために O<sub>3</sub>を用いているが、未反応の O<sub>3</sub>がイオン電極式の塩化 水素の分析計に影響していることとが考えられる。また NO<sub>x</sub> に関しては NO<sub>x</sub> 単独破過と比較して似た挙動と なった。しかし出口 NO<sub>x</sub> 濃度が上昇する時間は NO<sub>x</sub> 単独破過より短い時間で起こっており、キョーワード 1015 と反応する段階で HCI との競合反応が起こっていることが示唆された。



Fig.4.46 HCl-NO<sub>x</sub> の破過曲線(設定 HCl および NO<sub>x</sub> 濃度: 500ppm、設定温度: 120℃)

Table 4.5 に HCl-NO<sub>x</sub> 破過後キョーワード 1015 を 1 mol/L 硝酸または塩酸で溶解し、イオンクロマトグラフィーから算出し Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> の含有量を示す。Cl<sup>-</sup>含有量は 0.12 g/g-LDH となったが理論値である 0.128 g/g-LDH とほぼ同等の値となった。一方 NO<sub>x</sub>の理論吸着量は 0.162 g/g-LDH であるが NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> から算出した NO<sub>2</sub>反応量は 0.056 g/g-LDH となり、NO<sub>x</sub> 単独破過と比較して NO<sub>x</sub>吸着量に減少が見られた。これより HCl-NO<sub>x</sub> 混合では HCl と NO<sub>x</sub> は競合し、HCl が CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH と優先的に反応することが考えられる。

Table 4.5 HCI-NO<sub>x</sub> 破過試験における酸性ガス反応量

	Cl-含有量 [g/g-LDH]	NO <sub>2</sub> -含有量 [g/g-LDH]	NO <sub>3</sub> -含有量 [g/g-LDH]	NO <sub>2</sub> 反応量 [g/g-LDH] ※Total NOx[mol]からNO <sub>2</sub> 換算
HCl-NO <sub>x</sub> 破過	0.12	0.0081	0.0647	0.056

(設定 HCl および NO<sub>x</sub> 濃度: 500ppm、設定温度: 120℃)

#### 4.3.2. HCl および NO<sub>x</sub> 破過後 Mg-Al LDH の再生反応

Fig.4.47~4.48 に最適条件を検討した水蒸気有無破過後の再生における CI-脱離率の経時変化を示す。化学 量論比 2.0 倍および 3.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2</sup>溶液でも十分に CI-を脱離可能であったが、化学量論比 2.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2</sup>かつ 0.5 M NaOH 混合溶液ではさらに CI-の脱離が進行した。水蒸気あり破過後サンプルでは 60 min でほぼ 100 %、 水蒸気なし破過後サンプルにおいても 60 min で 90 %以上の CI-を脱離可能であった。



Fig.4.49 に最適条件を検討した NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> 脱離率の経時変化を示す。化学量論比 2.0 倍および 3.0 倍 の CO<sub>3</sub><sup>2</sup> 溶液でも十分に NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> を脱離可能であり、60 min 程度で非常に速く進行した。これは Cl と比較して NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> は CO<sub>3</sub><sup>2</sup> とアニオン交換が起こりやすかったためであると考えられる。また。化 学量論比 2.0 倍の CO<sub>3</sub><sup>2</sup> かつ 0.5 M NaOH 混合溶液においては NO<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> の脱離が速く進行し、30 min 程度でアニオン交換の反応が平衡に達すると考えられる。



Fig.4.49 NO<sub>3</sub>および NO<sub>2</sub>脱離率の経時変化 (温度:20℃、固液比:3)

4.3.3. MnO<sub>2</sub>触媒による NO 酸化

一般廃棄物の焼却により排出される NO<sub>x</sub>は、燃料中に含まれる窒素成分由来の Fuel NO<sub>x</sub>および空気が高温 により酸化される Thermal NO<sub>x</sub>から構成され、NO<sub>x</sub>の 95%以上を NO が占める。ゆえに一般廃棄物焼却排ガ スの NO<sub>x</sub>処理においては NO の処理が重要になってくるといえる。一方で、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は NO<sub>2</sub>を処理す ることができるが、NO はほとんど除去できない。LDH を用いて NO を処理する方法は、NO 酸化触媒および CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を組み合わせて 2 段階で NO 処理を行う方法である。NO<sub>x</sub> 処理の前座段階で触媒を用いて NO を NO<sub>2</sub>へと酸化処理した後に、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH を用いて NO<sub>2</sub>を処理する。そのため、NO 酸化触媒とし て MnO<sub>2</sub>を検討した。始めに関東化学の MnO<sub>2</sub>を用いた。次に NO 酸化触媒として高い活性を有することが報 告されている  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>を用いて NO 酸化触媒として用いた。

# 3K163007

Fig.4.50 に、MnO<sub>2</sub>を用いた NO 酸化転換率を示す。平衡転換率計算値は 100 ℃から 200 ℃まで 100 %を示 し、そこから徐々に低下し 350 ℃では 65 %となった。触媒を充填しないとき 100 ℃から 350 ℃まで NO 転換 率は 5 %前後を示した。酸化反応がほとんど進行しないのは、NO の NO<sub>2</sub> への酸化反応は非常に遅い反応で あるためと考えられる。関東化学 MnO<sub>2</sub>を充填したとき NO 転換率は 100 ℃で 24 %を示し、温度の増加に伴 い 250 ℃で最大 78 %を示した後に低下した。MnO<sub>2</sub> は高温ほど高い触媒活性を示すため NO 転換率は温度の 上昇に伴い増加するが、NO<sub>2</sub> は高温ほど NO への分解反応が進行すると考えられる。いずれの温度でも平衡 転換率計算値に達しなかったのは NO の NO<sub>2</sub> への酸化反応は非常に遅く、流速が 1.0 m/min では MnO<sub>2</sub> との

接触が十分ではないためと考えられる。酸性ガス処理プロセス で適用される温度帯である 150 ℃、200 ℃では 33 %、69 %の NO 転換率を示した。γ-MnO<sub>2</sub> を充填したときは 100 ℃から温 度の上昇に伴い NO 転換率は増加し、250 ℃で最大となり 69 % を示した後に低下した。酸性ガス処理プロセスで適用される温 度帯である 150~200 ℃では 49~61 %の NO 転換率を示した。 また、γ-MnO<sub>2</sub> は 150 ℃で 50 %程度の高い NO 転換率を示し た。γ-MnO<sub>2</sub> は触媒を適用する温度帯で高い活性を示すため、 酸性ガス処理プロセスに適していると考えられる。以上、MnO<sub>2</sub> が NO の酸化触媒として有効であることがわかった。



<条件>MnO2量:0.5 g, NO濃度:150 ppm, O2濃度:10 %, N2:balance, 流量:201 mL/min, 線速度:1.0 m/min, 時間:90 min

Fig.4.50 NO酸化触媒の探索

基礎成果は得られているが、Fig.4.51に、 ラボスケールから実際のプロセスを想定 した際の、実用化に向けた課題を示す。実 用化のためには、多数の課題が残されて いる。この課題の解決を目的として、2019 年秋に環境研究総合推進費(補助金)次世 代事業に、コンソーシアム方式で新規申 請を行う。





最後に、平成30年度終了課題成果報告会で、評価委員から回答が要望された事項について、記載する。

○HCl、SOx、NOx がどこに行くのかも十分説明がほしい

再生工程で、イオン交換した塩類(塩素、硫酸、硝酸イオン)は、濃縮することで効率的な処理をおこな ったり、リサイクルすることが可能と考えている。現実的には、上記の物質は再生後に排水として回収し、 塩類濃度が高い排水として処理することになり、塩化物イオンや硫酸イオン、硝酸イオン濃度の高い排水と して下水、海洋に排出されることになると考えている。環境リスクアセスメントが必要であるが、大きな環 境負荷にはならないと考える。 ○ラボスケールから実際のプロセスを想定したシステム上の現時点の到達点を整理しておくこと

システム上の到達点として、技術的、経済的実現性の視点で考えると以下のように整理される。

●LDH を充填した反応器の設置スペースが現状の焼却設備に対し現実的か?

❷反応条件から反応させるうえで付帯設備および外部エネルギー導入の必要性は?

**3**再生装置は、上記同様どうなのか?

これに対し、ラボスケールの結果から類推すると、

●破か試験の結果および現状の焼却排ガスの入口条件から、反応設備は現実的な規模になり、経済性については 1~2 週間のインターバルでオフサイトで再生することで十分な経済性\*は確保できると推定される。
 \*経済性(お客様の負担) = (本開発成果によるメリット) - (再生にかかわるコスト)でお客様にメリット

" 産産性 (お各様の負担) – (本開発成未によるメリット) – (再生にかかわるコスト) でお各様にメリット がある。

❷反応器は必要になるが、反応条件から加熱等外部エネルギー導入は最少で済むと考える。

●再生に関しては、半乾式の気固反応の有効性が確認されており、これにより設備をよりコンパクトに加熱等の外部エネルギー導入を最小にできる装置の可能性が見出されている。

○大気-水-埋立地土壌の3本目のバランスとインパクトに関して、現時点での知見のとりまとめを行うこと。

大気については、現状の処理に対し同等以上の排出量削減が可能と考えられる。

水(排水)については、上述したように再生後の高塩類排水の発生による環境影響と最終処分場の環境負 荷低減のトレードオフの関係がどうなのか、ということを考える必要がある。現状処理に比べ、高アルカリ 飛灰の最終処分場の環境影響と高塩類排水の環境影響を比較すると、前者のほうが環境負荷が大きいと考え られる。また、本開発成果として飛灰に塩素が含まれないことから、セメント原料などへの再利用が可能で、 より環境負荷低減が可能と考えている。

○どうやってスケールアップするのか。基礎的知見がもっと必要。

装置設計の上の反応速度論のような化学工学的な視点に立った研究を行う。カラムによる破か試験から平 衡吸着量、吸着等温線を求め基本的な装置設計に取り組む。再生装置も同様であるが、再生メカニズムが不 明な点があるため、現時点でデータが不足しており今後の課題である。 次期課題を明確にするために、研究のマイルストーンを以下に示す。



# 5. 本研究により得られた成果

#### (1)科学的意義

申請者は、Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応が、LDH の層間にアニオンを固定し且つ OH を生成する 特徴に着目し、Mg-Al 酸化物が塩酸排水の処理に、酸の中和剤及び Cl 固定剤として機能することを世界で 初めて見出した。平成 19-20 年度 廃棄物処理等科学研究費補助金の助成により、「マグネシウム-アルミニ ウム複合酸化物を利用した塩化水素排ガスの新規乾式処理方法の開発」を研究し、Mg-Al 酸化物が気相中 においても HCl を処理できることを明らかにした。水蒸気量の増加に伴って HCl 除去率も増加し、Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応がより選択的に進行することがわかった。平成 22-24 年度 循環型社会形成推 進科学研究費補助金の助成により、「マグネシウム-アルミニウム酸化物を利用した新規排煙脱硫法、脱硝 法の開発」を研究し、Mg-Al酸化物による気固反応、気固液反応、固液反応での SOx 及び NOx の処理が可 能であることを見出した。申請者の開発したこれらの独創的技術を実用化に向けて展開するためには、Mg-Al 酸化物の前駆体である CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH の利用を検討する必要がある。Mg-Al LDH 及び Mg-Al 酸化物 は、水溶液中の有害な無機アニオンや有機アニオンの除去に応用する研究が盛んに行われている。しかし、 Mg-Al LDH 及び Mg-Al 酸化物を、酸性ガスの処理剤として応用する研究は、現在までに行われていない。 本研究により、CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH が酸性ガス(HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>)の同時除去に有効であることを明らかにした。 また、CO<sub>3</sub>-を用いた湿式法、及び半乾式法により、酸性ガス処理後の Mg-AlLDH を CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH へ再 生できることを明らかにした。また、再生後の CO<sub>3</sub>•Mg-AlLDH を酸性ガス処理へ循環利用可能であること を示した。さらに、ベンチスケールでのカラム試験によって、CO3・Mg-AlLDH が HCl及び NOxを除去でき ることを示した。HCl 及び NO<sub>x</sub> 破過後の Mg-Al LDH は、CO<sub>3</sub>-を用いた湿式法により CO<sub>3</sub>-Mg-Al LDH へ再 生できることを明らかにした。一方、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH で NO を処理するためには、NO を NO2に酸化する 必要がある。MnO<sub>2</sub>がNOの酸化触媒として有効であることを明らかにした。

以上のように、基礎成果は得られている。今後は、本研究成果の実用化を目的とした環境研究総合推進 費(補助金)次世代事業を活用して、研究に取り組む意向である。

#### 既存技術と比較した本研究成果の環境影響

焼却施設の排ガス処理に伴う環境影響を大気、最終処分場の側面で既存技術と比較すると以下のように考 察される。

まず、大気については、より低い排出濃度を達成するために、既存技術においては塩化水素や硫黄酸化物の消石灰による中和除去では、化学当量を上回る添加をもってしても限界性能があるのに対し、本研究成果では、LDHの反応装置の設計により、より高い除去性能が期待できる。これにより、既存技術に比べより低い排出濃度の処理が可能となり、環境影響を大幅に下げることが可能である。

最終処分場について、既存技術では規制物質の高除去率を維持するため、消石灰の添加量が多くなり、結 果として焼却残さ(飛灰)量の増加により、最終処分場の残余期間を短くする、最終処分場の浸出水の塩類 濃度や COD 負荷を高めるなどの環境影響がある。本研究成果では、消石灰を用いず塩類特に塩素の含有の少 ない飛灰の排出が可能となり、既存技術の課題を克服し、より環境影響の低い処分が可能となる。また、飛 灰の塩素含有量が少ないことから、塩素含有量がネックとなっているセメント原料への利用も可能であり、 より廃棄物量の削減やリサイクルが可能である。

本研究において、今後の課題であるが、再生工程で、イオン交換した塩類(塩素、硫酸、硝酸イオン)は、 濃縮することで効率的な処理をおこなったり、リサイクルすることが可能と考えている。 (2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

# <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果は、大気汚染防止法に基づく排ガス規制の対象となっているが、既存技術と比べ、経済性や環 境影響の側面で、利活用できる技術と思われる。具体的には、既存技術に比べ処理材の循環再利用が可能な 技術であり、コストや廃棄物の削減に大きく寄与しうる技術である。また、既存技術において環境負荷とな る(たとえば、消石灰などアルカリ剤)物質は本技術では使用しない。また、飛灰の再利用(たとえばセメ ント化)にとって大きな技術課題である高塩素含有も避けられ、より飛灰の再資源化が進むことが期待でき る。HCl、SOx及び NOxについて、排ガス基準を満たすための経済的な処理技術の開発に貢献することができ る。本研究は、廃棄物焼却排ガス中のHCl、SOx及びNOxガスを、CO3•Mg-AlLDHを用いて同時に処理する ことを特徴としている。従来、単独のガスについては効果的な処理法が開発されている。例えば、SO<sub>x</sub>につい ては排煙脱硫法として石灰-石こう法が有名であり、電気事業用の大型ボイラーの主力プロセスとなっている。 また、NO、については排煙脱硝法として選択的触媒還元法が有名であり、遷移金属を触媒として用い NO、を N2に還元する。HClについても、消石灰を使用するプロセスが確立している。しかし、廃棄物焼却排ガス中 の HCl、SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> 混合ガスを処理する場合には、多段プロセスを設けなければならない。それは、HCl・ SO<sub>x</sub>は消石灰による中和処理、NO<sub>x</sub>は触媒による還元処理を行う必要があるためである。一方、CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH は、廃棄物焼却排ガス成分を同時に処理できる優れた吸着剤であり、実用化した場合においても工程は シンプルである。また、吸着剤は循環利用できるため、消石灰等の使い捨てに伴う薬剤にかかる高いコスト や遷移金属に比べ、非常に安価である。以上、本研究成果は、安価な吸着剤を使って、簡便な工程によって 廃棄物焼却排ガス成分を処理することができるため、非常に優位性がある。

# 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

#### 7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

# <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

# <その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 栩内優仁, 亀田知人, 熊谷将吾, 吉岡敏明, CO3型 Mg-Al 系層状複水酸化物による循環型酸性ガス処理, 無機マテリアル学会第133 回学術講演会, 仙台 [2016.11.10]
- 2) Hiroki Uchida, Tomohito Kameda, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Desorption of Anions from Mg-Al Layered Double Hydroxide by CO<sub>2</sub>, 平成 29 年度化学系学協会東北大会, 盛岡 [2017.9.17]
- 3) 内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 吉岡敏明, CO<sub>2</sub>ガスを用いた Mg-Al 系層状複水酸化物からのア ニオン脱着反応, 無機マテリアル学会第 135 回学術講演会, 熊本 [2017.11.16]
- 4) 内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 吉岡敏明, 炭酸型 Mg-Al 系層状複水酸化物を用いた二酸化炭 素共存下での酸性ガス処理, 第10回廃棄物資源循環学会東北支部, 仙台 [2018.1.27]
- 5) 内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 水成隆之, 伊藤一郎, 水品恵一, 韓田野, 吉岡敏明, 酸性ガス 処理後の Mg-Al 系層状複水酸化物の再生法の開発, 第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 名古屋 [2018.9.13]
  - (3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4)「国民との科学・技術対話」の実施

1) 平成29年度環境省循環型社会形成推進研究発表会公開シンポジウム「循環型社会形成に資するリサイクル品質の向上等のための技術開発」(主催:一般財団法人日本環境衛生センター、2017年12月18日、中央大学駿河台記念館、観客約100名)にて公演

\*意見交換会への出席、パネルディスカッションへのパネリストとしての参加を含む

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

# 8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

3K163007

# Ⅲ. 英文 Abstract

Development of New Treatment Technology for Exhaust Gas Generated by Waste Incineration Using Carbonate Type Mg-Al Layered Double Hydroxides

Principal Investigator:	Tomohito KAMEDA
Institution:	Graduate school of Engineering, Tohoku University
	6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN
	Tel: +81-22-795-7210 / Fax: +81-22-795-7212
	E-mail: kameda@env.che.tohoku.ac.jp
Cooperated by: KURITA	A WATER INDUSTRIES LTD.

# [Abstract]

Key Words: Carbonate type Mg-Al layered double hydroxide, Waste exauste gas, New treatment method, Simultaneous removal, Regeneration, Recycling, Lab scale, Bench scale

In Japan, approximately 80% of the general waste is incinerated. General waste includes Cl, S, and N components, which upon incineration produce acid gases such as HCl, SO<sub>x</sub>, and NO<sub>x</sub>. Among these HCl, which constitutes the maximum fraction of acid gases, leads to atmospheric pollution and causes severe corrosion of the incinerator equipment and is hence neutralized using slaked lime (Ca(OH)<sub>2</sub>) in a dry system. The post-processing reaction product CaCl<sub>2</sub> is collected by a dust collector as fly ash and after heavy metal insolubilization using chemicals, is buried in landfill together with the ash. However, as CaCl<sub>2</sub> is readily soluble in water, Ca and Cl can easily elute into landfill leachate. Leachate with high salt concentration causes Ca scale deposition on processing equipment, salt corrosion, and salt damage at the discharge point; thus, the large volume of fly ash waste shortens the remaining years of the final disposal site. The lime-gypsum method is well known as a flue gas desulfurization method for SOx, but the large volume of gypsum waste generated also shortens the remaining years of the final disposal site. Selective catalytic reduction (SCR) is a flue gas denitration method for NOx, where transition metals are used as catalysts to reduce NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub>. However, reheating with boiler steam is required to increase the SCR efficiency, which is a significant factor in reducing the power generation efficiency. Therefore, there is a need for developing new processing technology for waste incineration flue gases (HCl, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>) that reduces the environmental burden, in addition to improving the efficiency of recycling and power generation.

This study presents a method for recycling carbonate Mg-Al layered double hydroxide (CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH) for acid gas treatment by combining the simultaneous removal of HCl, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub> with CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH and regeneration using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH shows removal capability for HCl, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub> with HCl-SO<sub>2</sub>-NO and HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> mixtures, but the removal performance is low for NO. Recycling with the HCl-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> mixture had little effect on the acid gas removal rate up to the third treatment, thereby demonstrating that the recycled acid gas treatment with CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH is feasible. On the other hand, NO is required to oxidize to NO<sub>2</sub> in

order to treat it with CO<sub>3</sub>•Mg-Al LDH. It was found that MnO<sub>2</sub> is effective as the catalyst of oxidizing NO.