

①表紙

・研究課題番号:3K163007

・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

・研究代表者名:亀田 知人

・所属:東北大学大学院工学研究科

・研究実施期間:H28~H30年度

・累積予算額:37,830,000円

②研究体制

・研究代表者

東北大学大学院工学研究科 亀田 知人

・研究分担者

東北大学大学院環境科学研究科 吉岡 敏明

東北大学大学院環境科学研究科 熊谷 将吾

栗田工業株式会社 水品 恵一

栗田工業株式会社 伊藤 一郎(H28～H29年度)

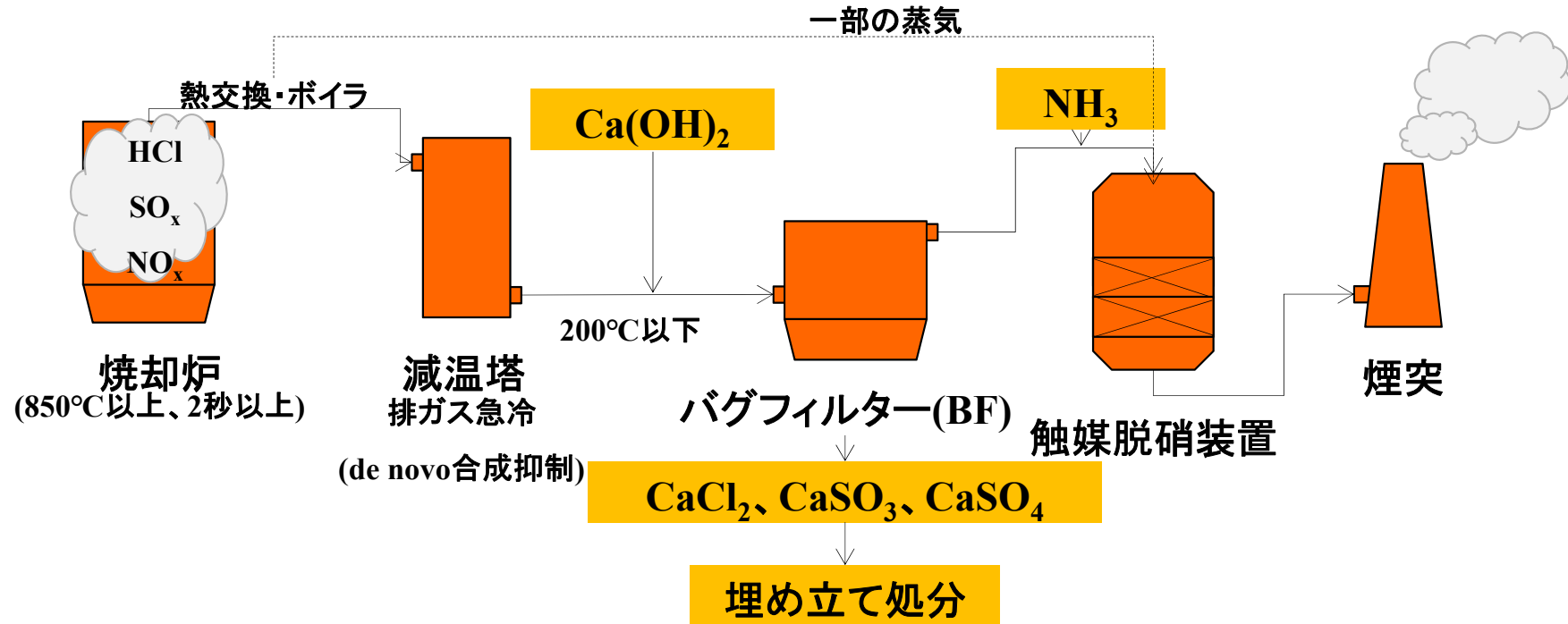
栗田工業株式会社 韓 田野(H30年度)

③研究開発目的

【重点課題⑨】3Rを推進する技術・社会システムの構築

【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

廃棄物焼却施設における酸性ガス処理



現状技術 消石灰による HCl 、 SO_x 処理 触媒脱硝による NO_x 処理の問題点

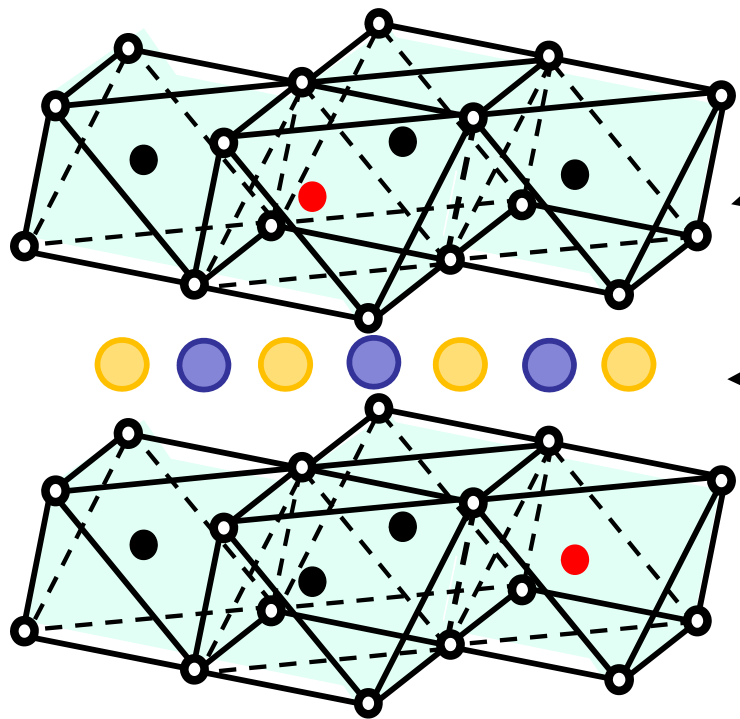
- ・反応後の消石灰は**回収・再利用できず**、噴霧による**廃棄物発生量増加**
- ・高pH、高塩濃度の浸出水による**最終処分場COD上昇や短命化**
- ・SCR効率アップのためのボイラ蒸気による再加熱による**発電効率の低下**

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_x 、 NO_x)の新規処理技術の開発が必要

炭酸型Mg-Al系層状複水酸化物 (CO₃•Mg-Al LDH)

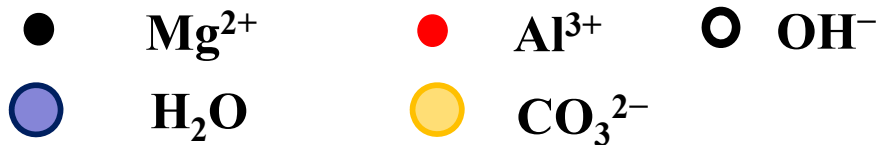
組成式 $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ ($0.20 \leq x \leq 0.33$)

x : Al/(Mg + Al)モル比



ホスト層:
ブルーサイトMg(OH)₂のMg²⁺の一部をAl³⁺で置換することにより生ずる**正電荷**八面体層

ゲスト層(層間):
ホスト層の正電荷を補償する**CO₃²⁻**と層間水から成る



Mg-Al LDH は、アニオン交換能を有する

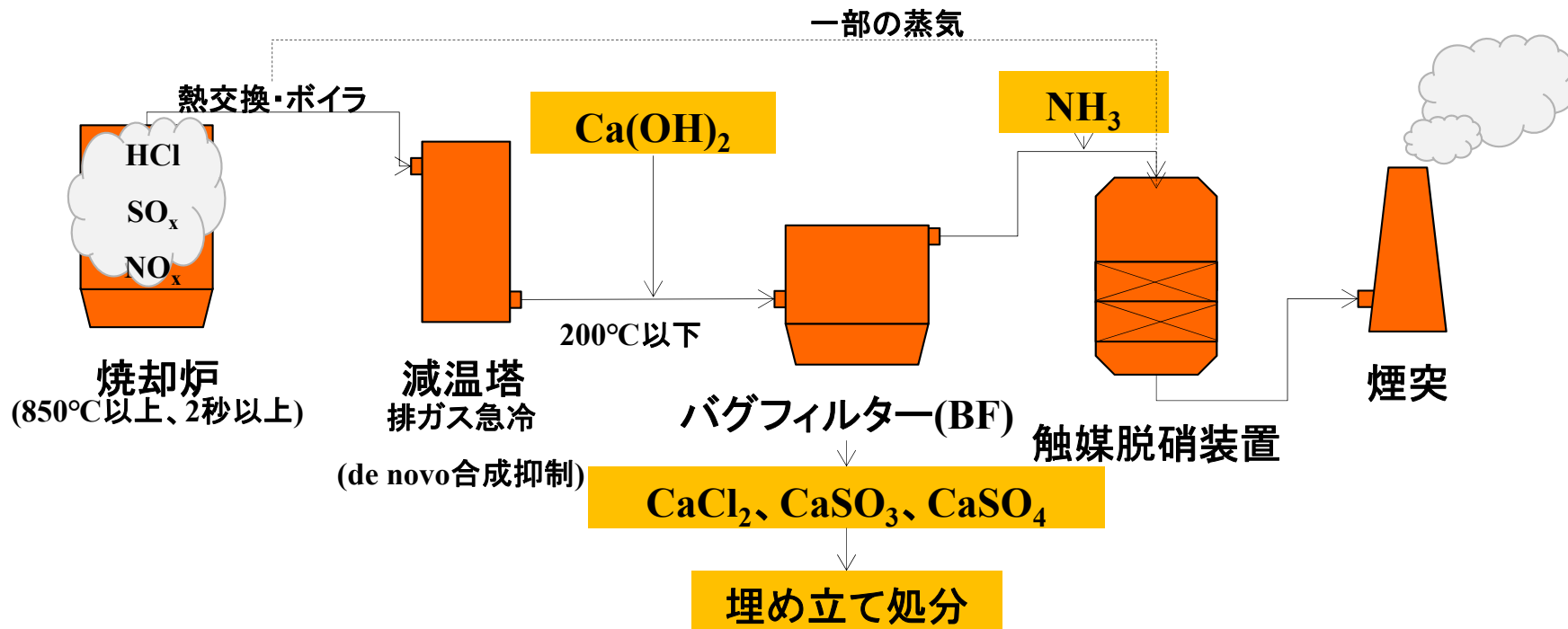
CO₃•Mg-Al LDHを利用した廃棄物焼却排ガス (HCl、SO_x、NO_x)の新規処理技術の開発

本技術に期待する特徴

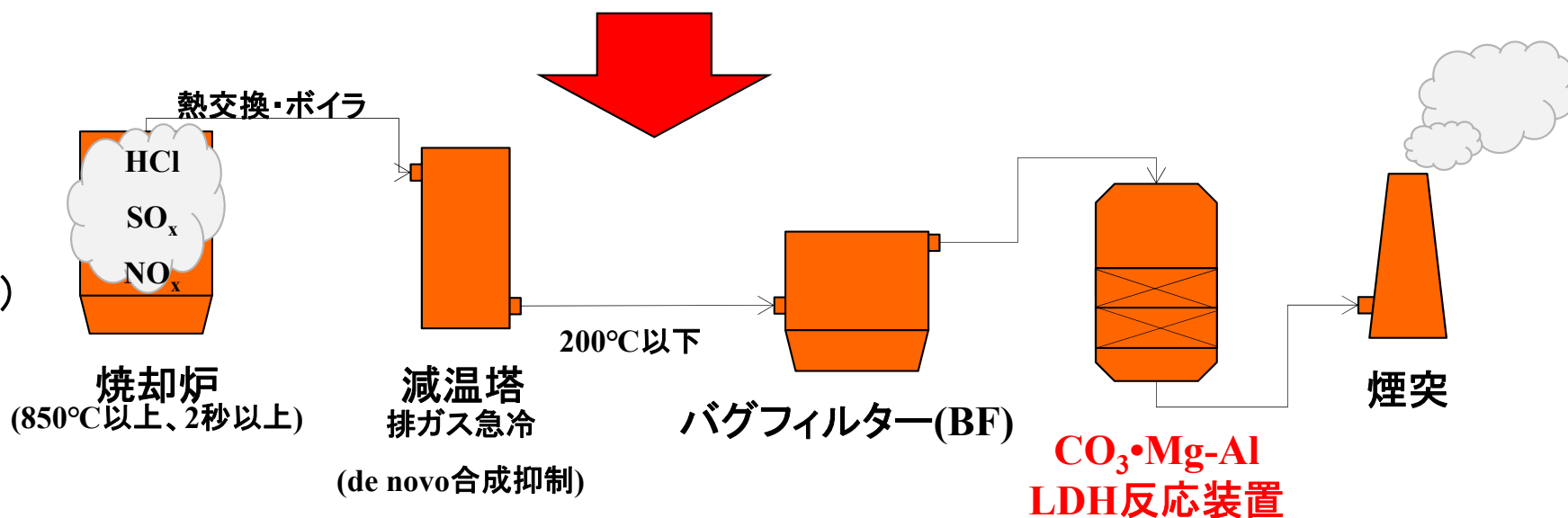
- ①従来の技術(消石灰)ではできない、HCl、SO_x、NO_xの同時処理が可能
- ②CO₃•Mg-Al LDHは、イオン交換体である為、サンプルの回収・再生が可能(循環再利用)
- ③消石灰とSCR法を用いないことから、廃棄物量および処理コスト削減と発電効率の向上が期待できる

廃棄物焼却施設における酸性ガス処理（従来と新規）

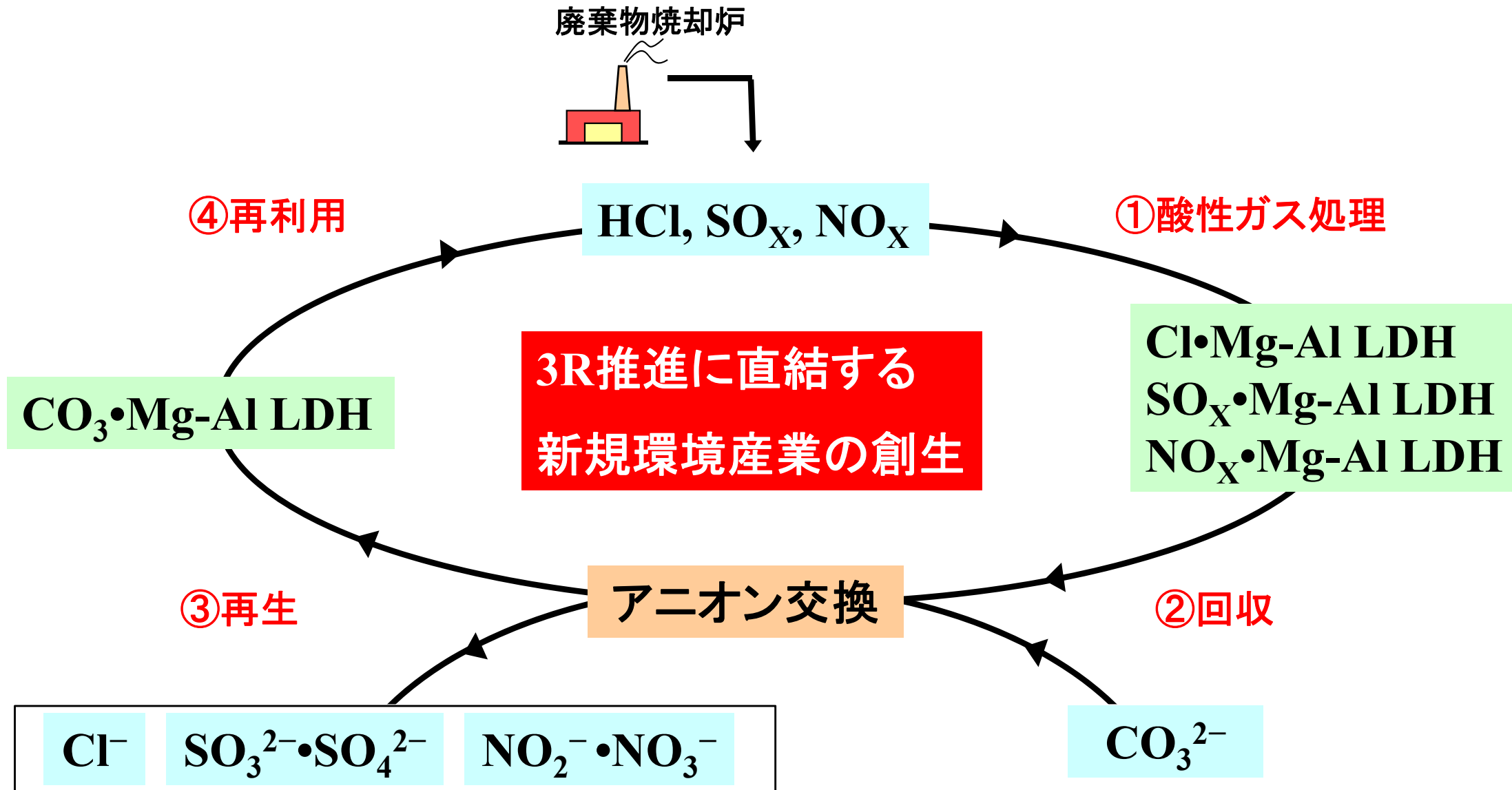
従来 (消石灰)



新規 (CO₃•Mg-Al LDH)



CO₃•Mg-Al LDHを利用した廃棄物焼却排ガスの処理プロセス



多段プロセスを設ける必要がなく、
シンプルな工程で酸性ガスの同時処理が可能

2016年度～2017年度 要素技術の基礎評価

- CO₃・Mg-Al LDHの酸性ガス処理性能の机上評価
- 破かしたLDH(Cl、SO_x、NO_x型)の再生技術の探索



課題

2018年度 要素技術の課題整理と経済性評価

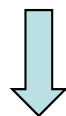
- 破かしたLDH再生技術の確立
- ベンチスケールおよび実排ガスによるCO₃・Mg-Al LDHの処理性能評価
- フィジビリティスタディによる実業性評価



課題

2019年度～2020年度 実用化に向けた反応装置設計

- 反応現象の解析および装置設計
- 経済性の評価



課題(未定)

2021年度以降 実証プラント設計と評価

- NO_x処理技術の模索
- 再生コストの把握

- 反応体の構造と強度の模索
- 反応装置設計の基礎データの採取(平衡吸着量、再生の為の最適条件)

当初計画案からの変更点(承認済み)

(2) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ の再生法、及び、 HCl 、 SO_x 及び NO_x 処理への循環利用法の開発

湿式でのアニオン交換反応により、 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ が捕捉した HCl 、 SO_x 及び NO_x を高濃度塩酸、硫酸、硝酸として分離濃縮回収することを検討する。 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ が捕捉した HCl 、 SO_x 及び NO_x を最高何%まで回収でき、且つ最高で何wt%の濃度の塩酸、硫酸、硝酸が得られるかを明らかにする。



「 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ が捕捉した HCl 、 SO_x 及び NO_x を高濃度塩酸、硫酸、硝酸として分離濃縮回収する」研究は行わない。dryプロセスによる $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ の再生を検討する。具体的には、酸性ガス処理後の Mg-Al LDH と CO_2 ガスを接触させること(例えば、酸性ガス処理後の Mg-Al LDH をカラムに充填し、 CO_2 ガスを流通させる)で、 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ の再生を検討する。「 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ が捕捉した HCl 、 SO_x 及び NO_x を高濃度塩酸、硫酸、硝酸として分離濃縮回収すること」はwetプロセスであるため、評価委員からネガティブなコメントを頂いた。実際に研究を行ったところ、pH4~5の塩酸、硫酸、硝酸が回収できた。しかし、ここからさらに高濃度の酸として分離濃縮を検討することは、栗田工業によるシミュレーションにより事業採算性が合わないことがわかった。

(3) 廃棄物焼却排ガス処理への $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ の循環利用のプロセス化

小型簡易型廃棄物焼却炉と $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ 再生槽を組み合わせ、廃棄物焼却排ガス処理への処理剤の循環利用のプロセス化を実現する。排ガスの処理に及ぼす金属蒸気やばいじんの影響を検討する。さらには、処理後の処理剤の物理的性状変遷の検討、歩留まりの評価、従来の方法との経済性の比較を行う。



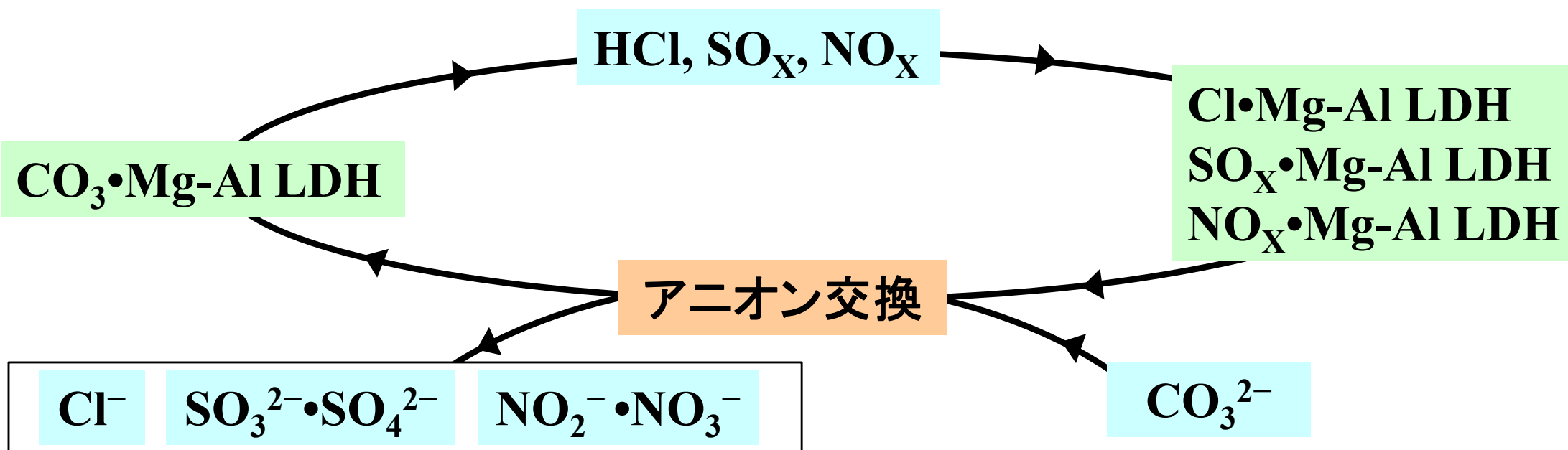
NOの酸化触媒の探索を行う。現在までの研究成果で、 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ はNOを除去できないことがわかった。一方、 NO_2 については除去能が見出された。実際の廃棄物焼却排ガス中の NO_x の大半はNOである。 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ で NO_x を除去するためには、前処理としてNOを NO_2 に酸化する必要がある。

④本研究により 得られた主な成果

ラボスケールでの要素技術の目標達成度

○HCl: Output 30 ppm クリア ○SO₂: Output 20 ppm クリア ○NO₂: Output 50 ppm ほぼクリア

○NO: Output 50 ppm 未達→NO酸化触媒の探索→MnO₂が有効→NOをMnO₂で酸化してNO₂にし、それをCO₃•Mg-Al LDHで処理することで、NO処理の目標達成の目処が立つ



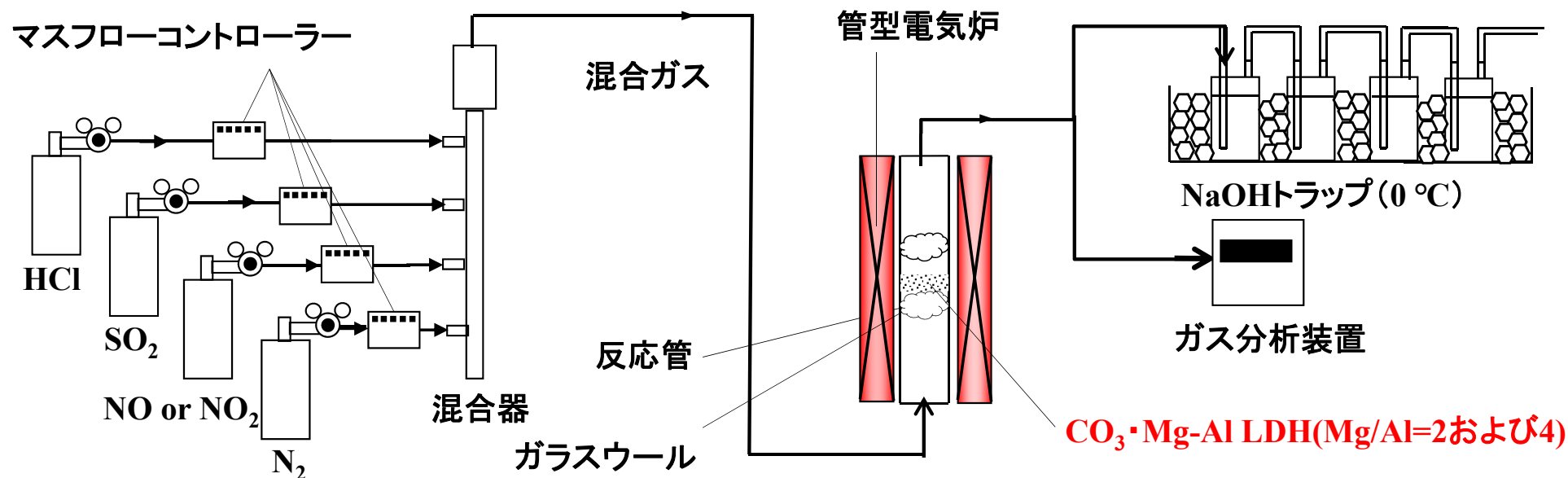
○10回以上のCO₃•Mg-Al LDHの循環利用

Wet process: 3回の循環利用を確認→性能が維持できていることから、目標達成の目処が立つ

Dry process: CO₃•Mg-Al LDHの再生を確認→再生ができることから、循環利用の目処が立つ

- (1) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHによる HCl 、 SO_x 及び NO_x の
処理技術の開発
- (2) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHの再生法、及び、 HCl 、 SO_x
及び NO_x 処理への循環利用法の開発
- (3) 廃棄物焼却排ガス処理への $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHの
循環利用のプロセス化

- (1) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHによる HCl 、 SO_x 及び NO_x の
処理技術の開発**
- (2) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHの再生法、及び、 HCl 、 SO_x
及び NO_x 処理への循環利用法の開発
- (3) 廃棄物焼却排ガス処理への $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHの
循環利用のプロセス化



混合ガス組成

HCl:300 ppm
 SO_2 :50 ppm
NO:150 ppm
 NO_2 :150 ppm
 N_2 :Balance

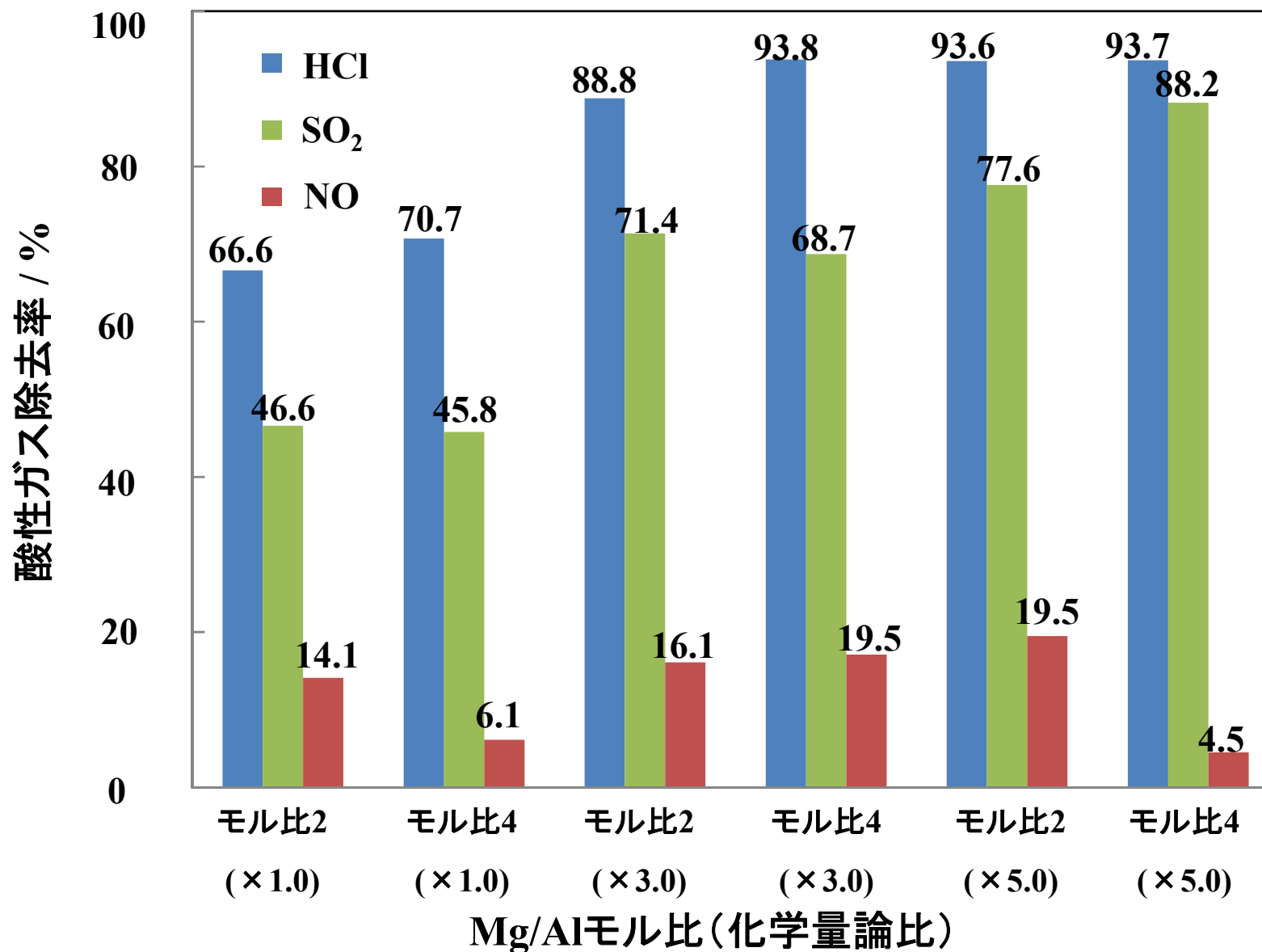
実験条件

反応温度:170 °C
線速度:1.0 m/min
反応時間:90 min
当量比:1.0~5.0

分析方法

反応後試料:XRD
トラップ:イオンクロマトグラフィー
反応後ガス:ガス分析装置

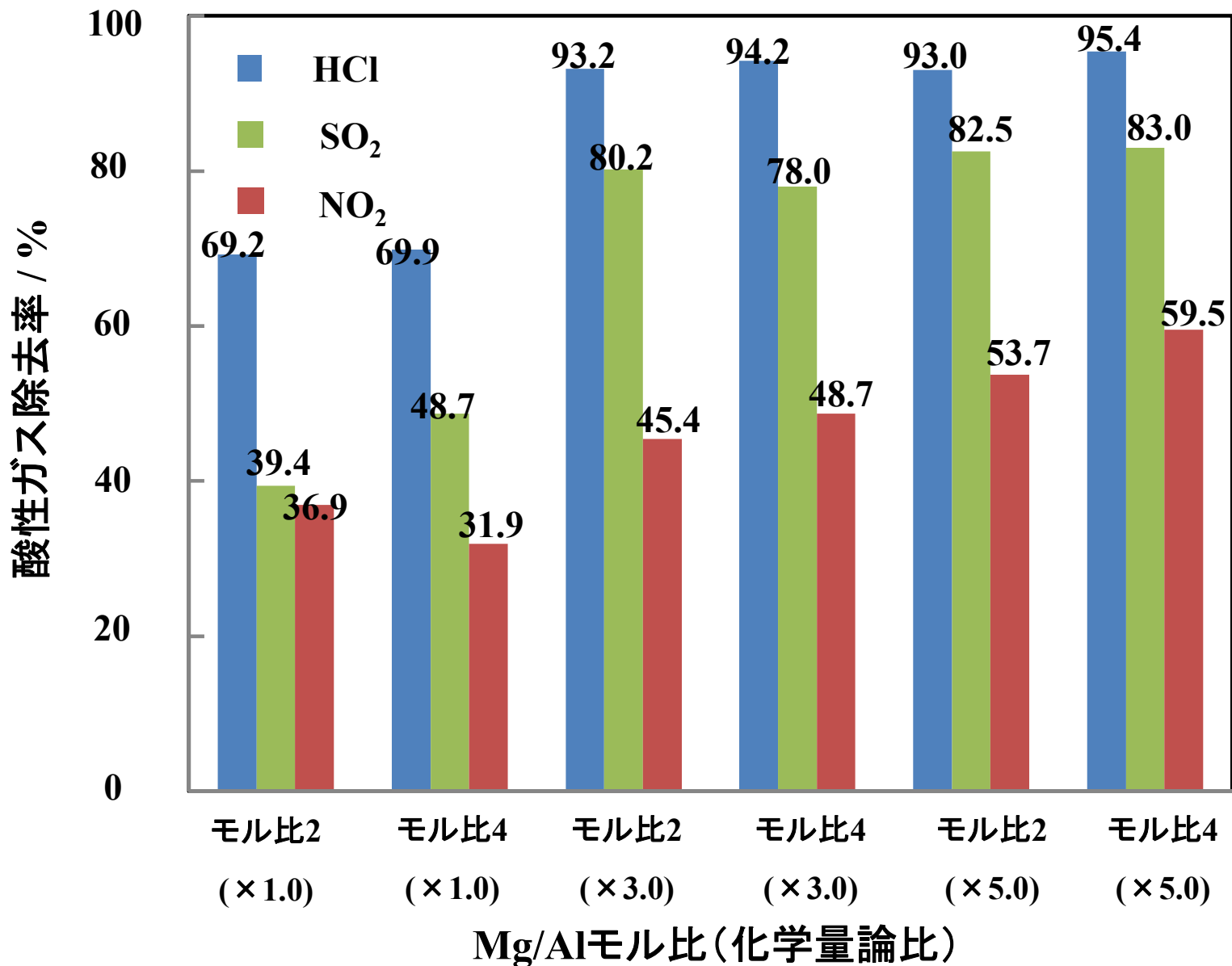
混合系①(HCl-SO₂-NO)除去性能



<条件>
 HCl:300 ppm
 SO₂:50 ppm
 NO:150 ppm
 温度:170 °C
 線速度:1.0 m/min
 時間:90 min

・化学量論比の増加でHCl、SO₂除去率増加 ・NOの除去率は低かった

混合系②(HCl-SO₂-NO₂) 除去性能



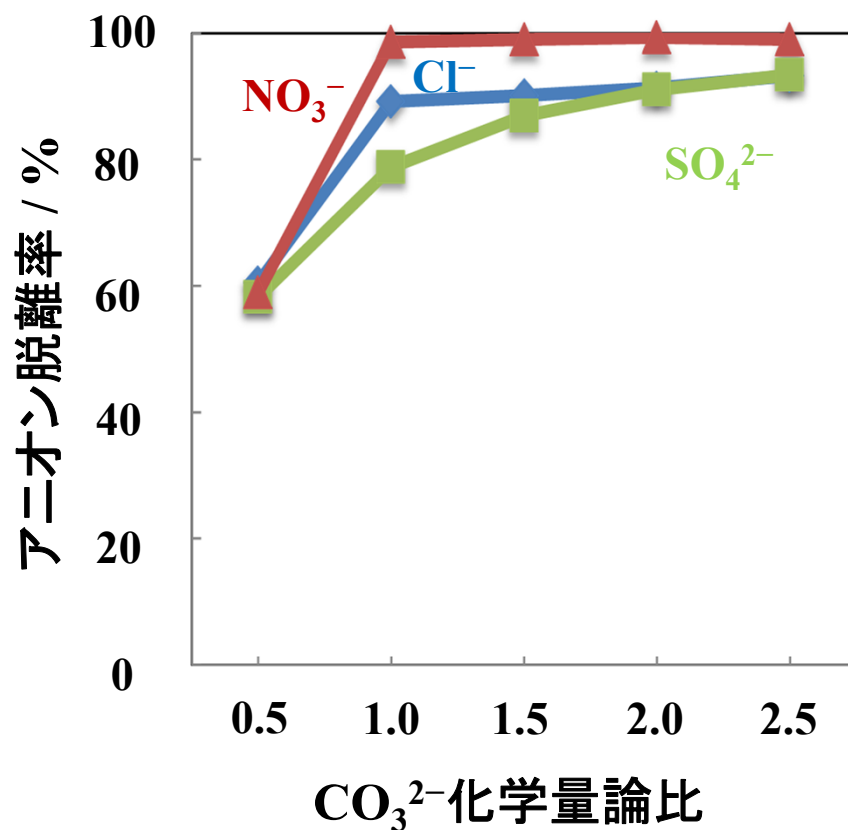
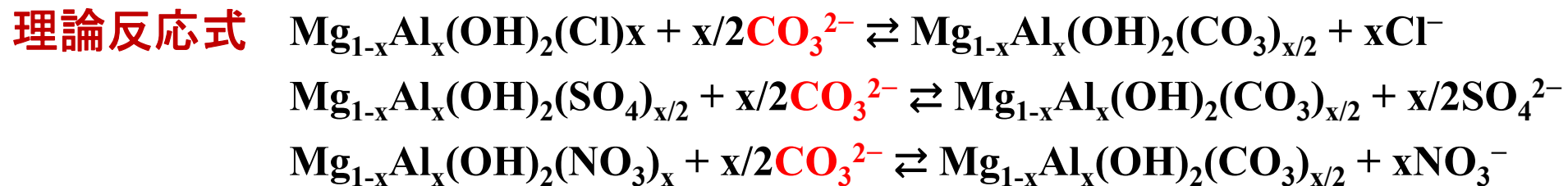
<条件>
 HCl:300 ppm
 SO₂:50 ppm
 NO₂:150 ppm
 温度:170 °C
 線速度:1.0 m/min
 時間:90 min

- ・化学量論比の増加でHCl、SO₂、NO₂除去率増加
- ・CO₃・Mg-Al LDHとの反応性の序列:HCl > SO₂ > NO₂ > NO

酸性ガスの同時除去

- (1) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ による HCl 、 SO_x 及び NO_x の
処理技術の開発
- (2) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ の再生法、及び、 HCl 、 SO_x
及び NO_x 処理への循環利用法の開発
- (3) 廃棄物焼却排ガス処理への $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al LDH}$ の
循環利用のプロセス化

CO₃・Mg-Al LDHの再生～化学量論比の影響～

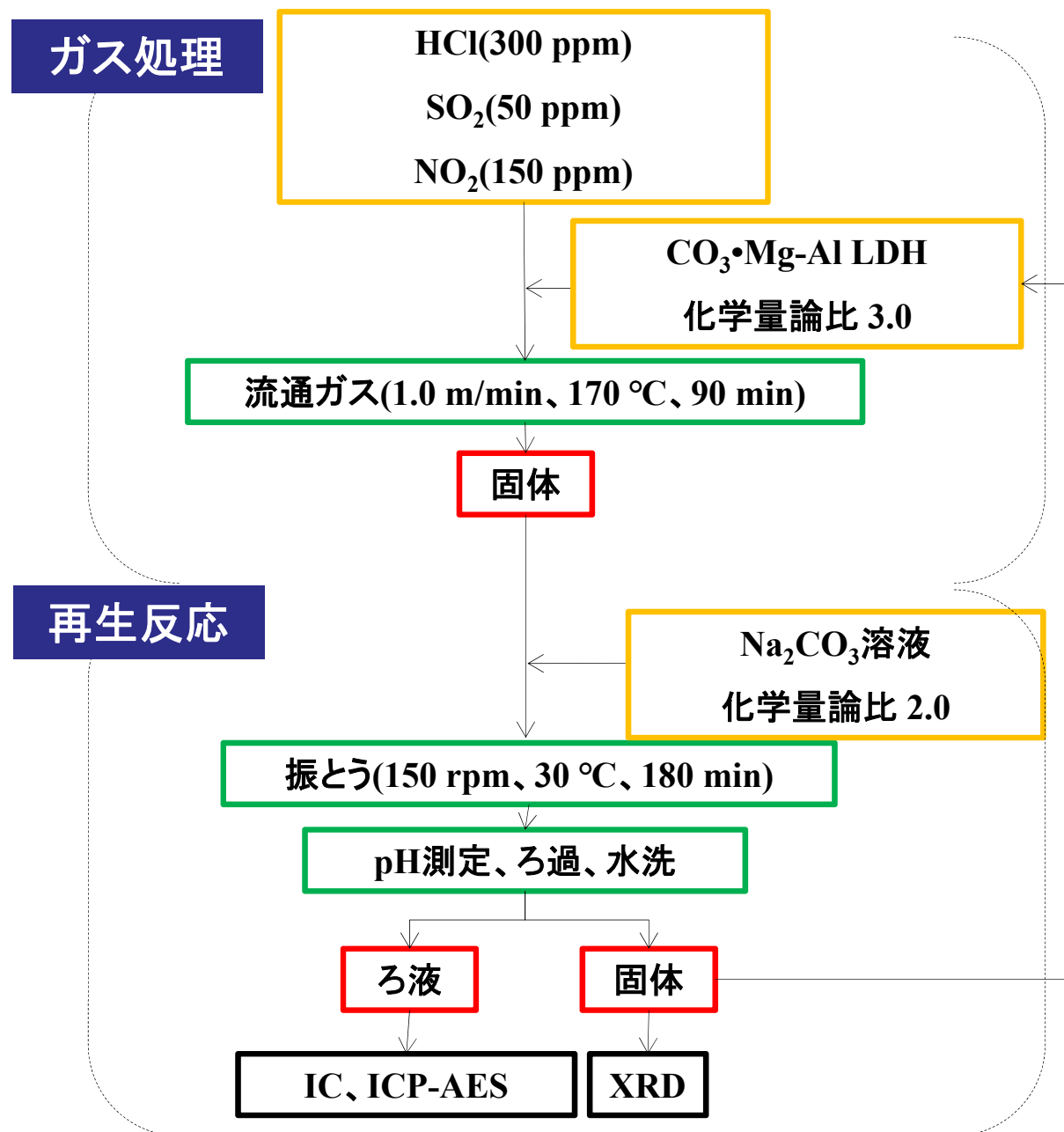


<条件>
 Na₂CO₃溶液:20 mL
 LDH量:0.2 g
 温度:30 °C
 時間:60 min

- ・アニオン交換反応により、LDHからCl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻の脱離可能
- ・取り込まれ易さの序列 CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ に一致

**CO₃・Mg-Al LDH
の再生可能**

実験方法<HCl、SO_x及びNO_x処理への循環利用>

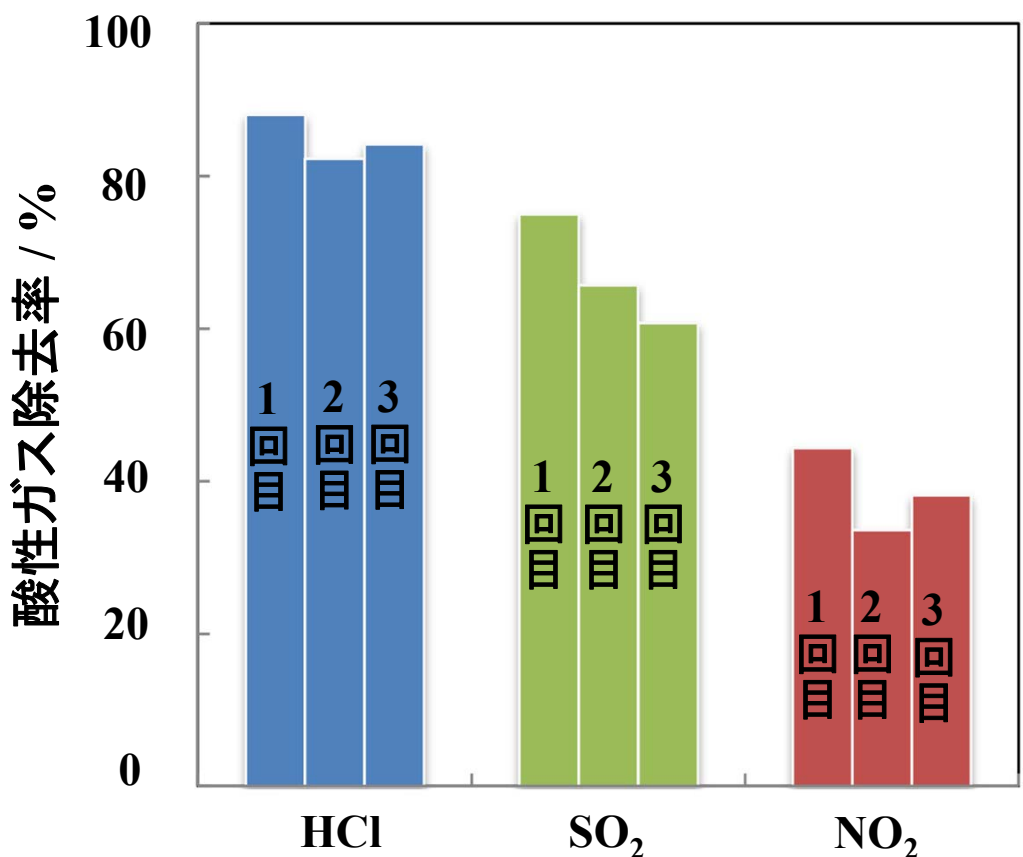


評価項目

- 処理回数の影響
- 再生回数の影響

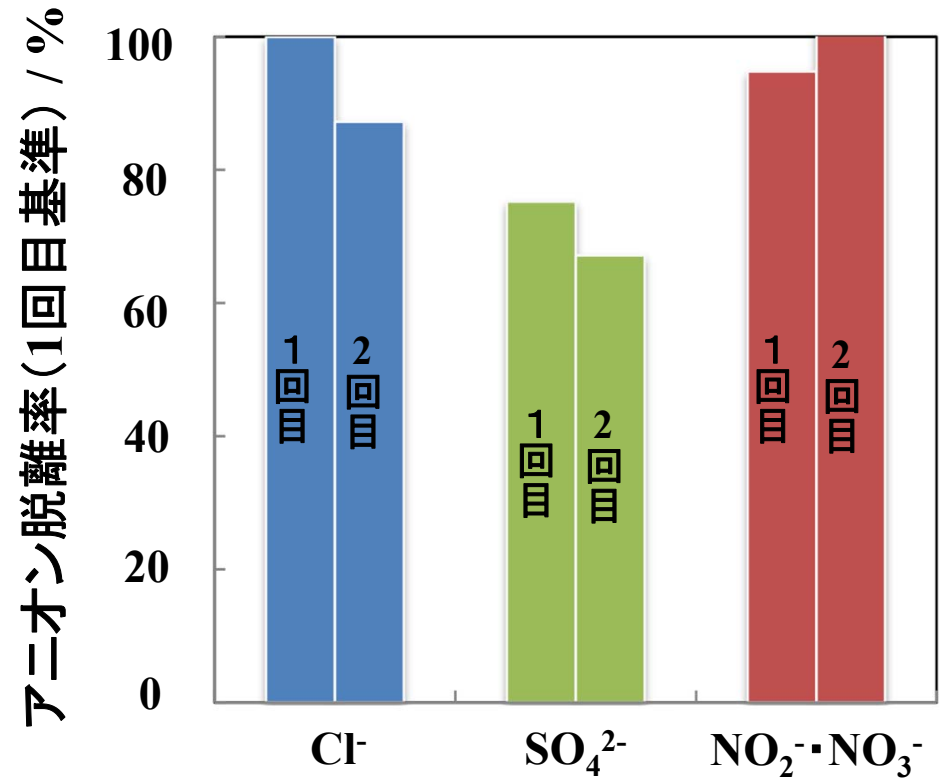
HCl-SO₂-NO₂処理における処理回数、及びアニオン脱離率に及ぼす再生回数の影響

HCl-SO₂-NO₂処理



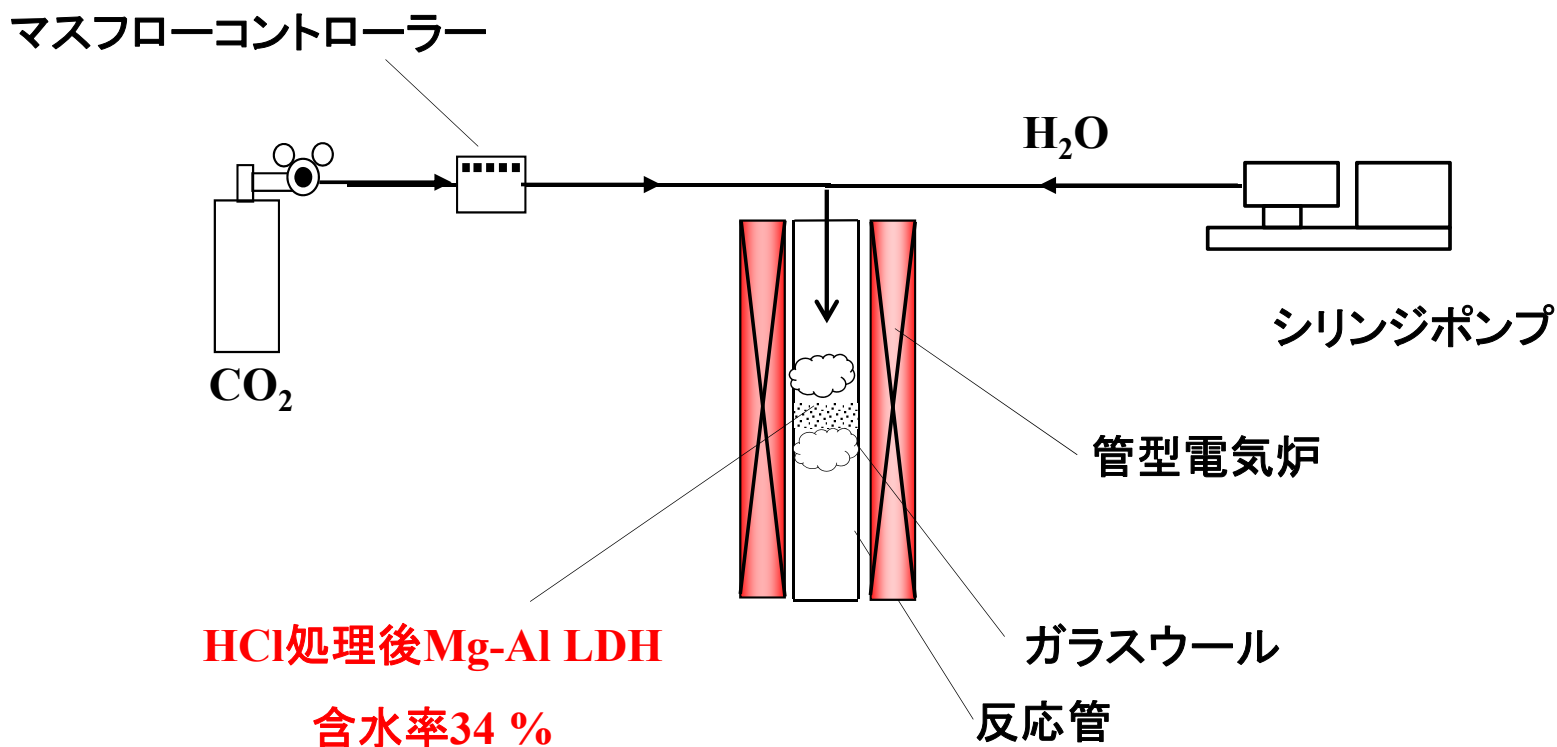
・処理回数による除去率の変化は小さい

アニオン脱離率



・再生回数による脱離率の変化は小さい

CO₃・Mg-Al LDHの循環利用可能



＜反応条件＞

- ・CO₂ガス流量 : 100 mL/min
- ・水添加量 : 10～100 μ L/min
- ・操作時間 : 24 h
- ・反応温度 : 室温、100 $^{\circ}$ C
- ・LDH量 : 2.0 g

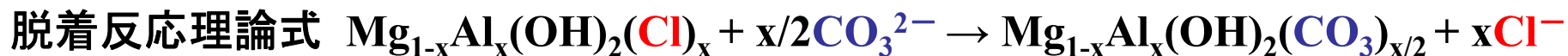
＜試料分析＞

- ・IC : 乾燥後LDHのCl含有量
- ・ICP-AES : 乾燥後LDHの金属含有量

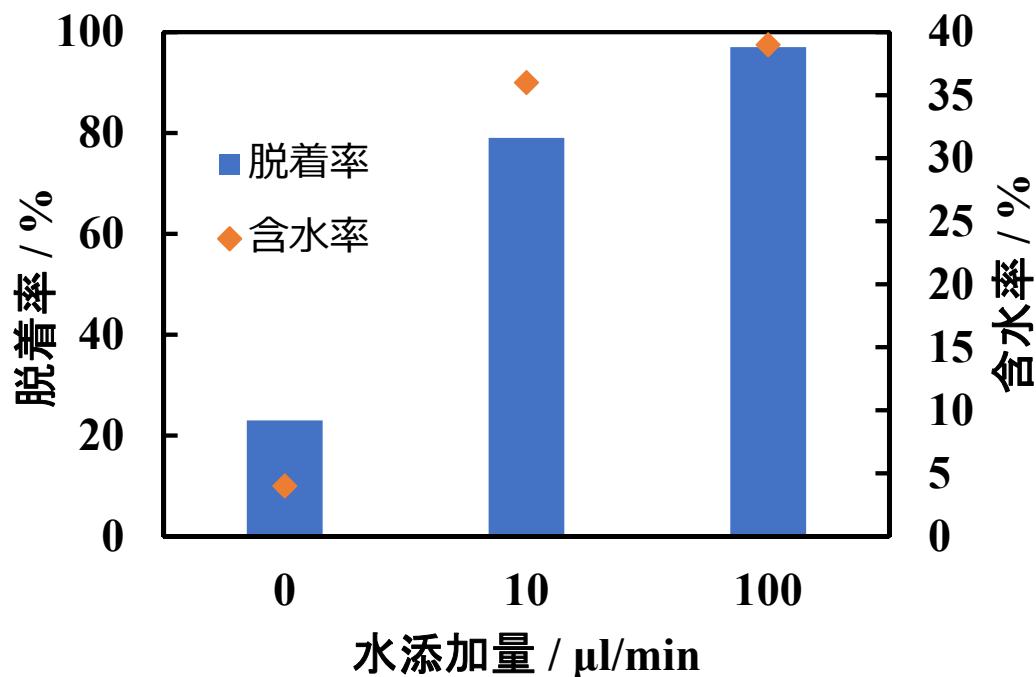
$$\text{脱着率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{再生後Cl}_{\text{mol}}/\text{Al}_{\text{mol}}}{\text{再生前Cl}_{\text{mol}}/\text{Al}_{\text{mol}}}\right) \times 100$$

$$\text{含水率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{乾燥後LDH質量}}{\text{乾燥前LDH質量}}\right) \times 100$$

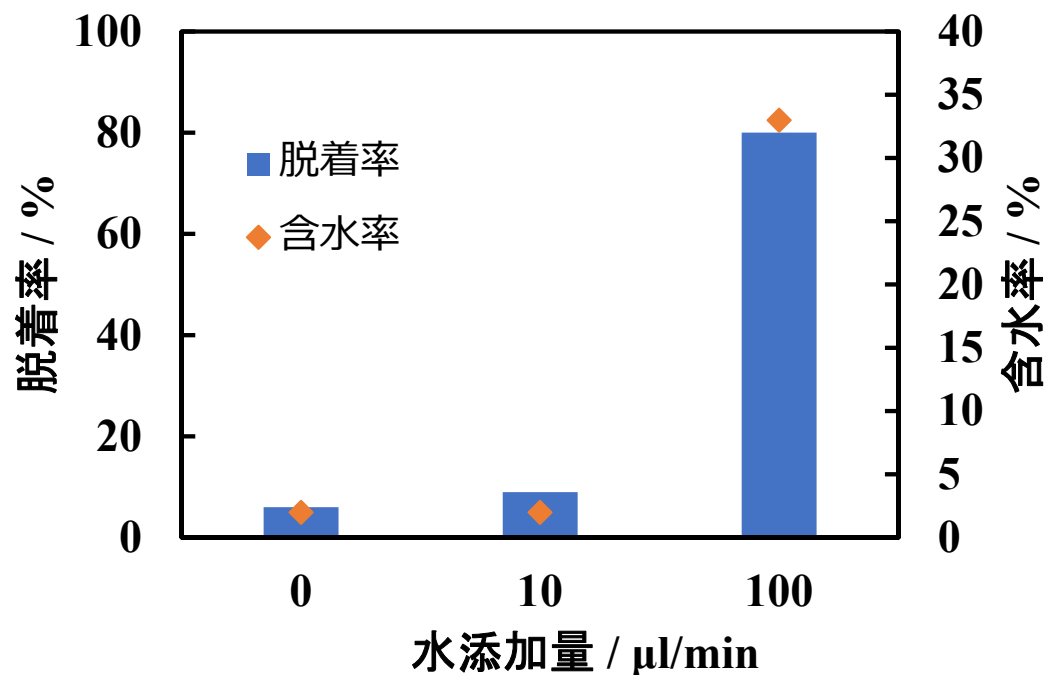
半乾式法によるCO₂ガスを用いたCO₃・Mg-Al LDHの再生



室温



100 °C



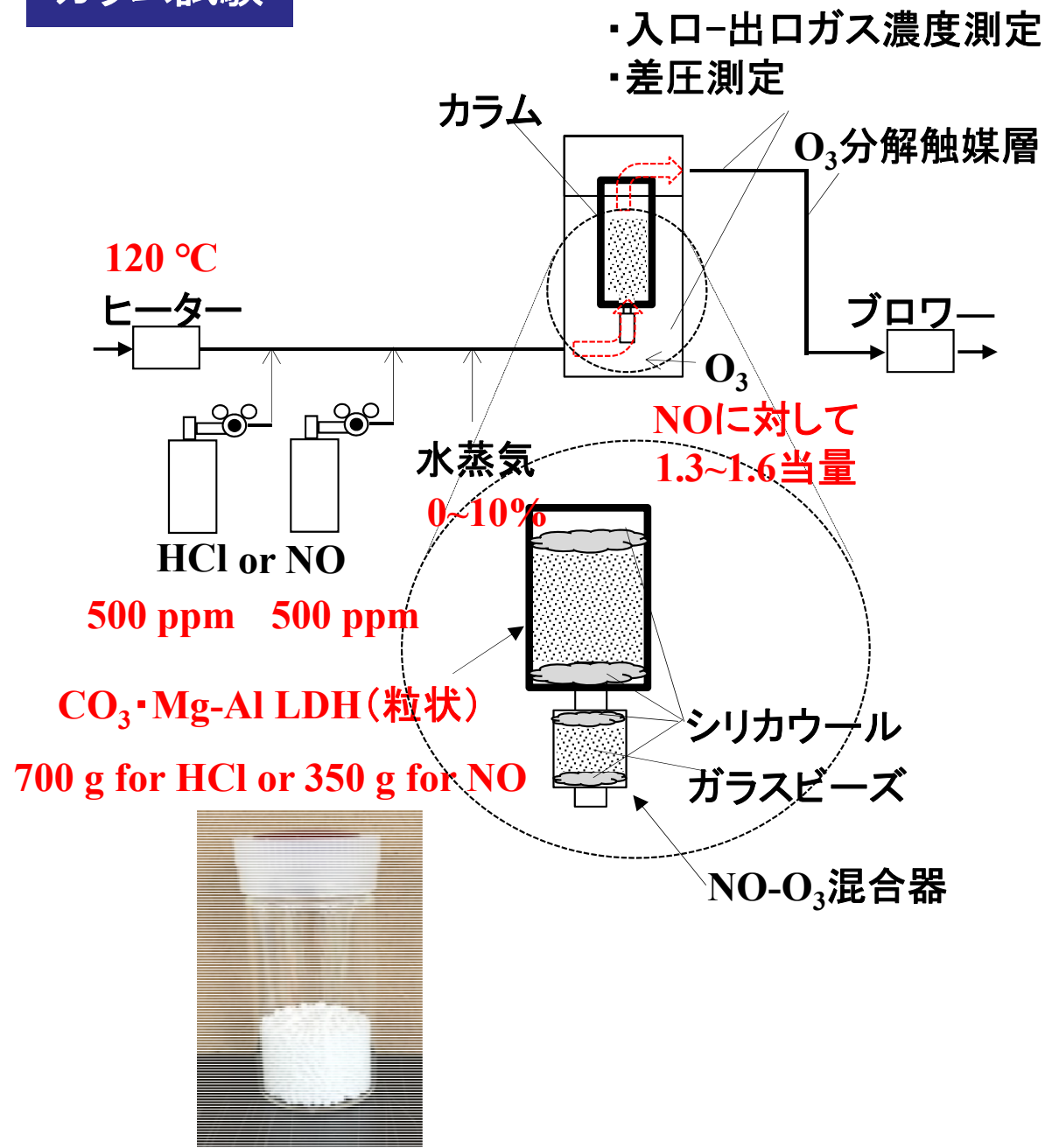
<条件> CO₂ガス: 100 mL/min, 水添加量: 10~100 μl/min, 時間: 24 h

LDHの付着水にCO₂が溶解し、CO₃²⁻とCl⁻との交換反応により
CO₃・Mg-Al LDHが再生

- (1) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHによる HCl 、 SO_x 及び NO_x の
処理技術の開発
- (2) $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHの再生法、及び、 HCl 、 SO_x
及び NO_x 処理への循環利用法の開発
- (3) 廃棄物焼却排ガス処理への $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHの
循環利用のプロセス化**

実験方法＜カラム試験 (HCl or NO_x) 及び再生試験＞

カラム試験



再生試験

HCl破過後Mg-Al LDH or NO_x破過後Mg-Al LDH

Na₂CO₃溶液
or Na₂CO₃+NaOH溶液

振とう(150 rpm)

pH測定、ろ過、水洗

ろ液

固体

IC

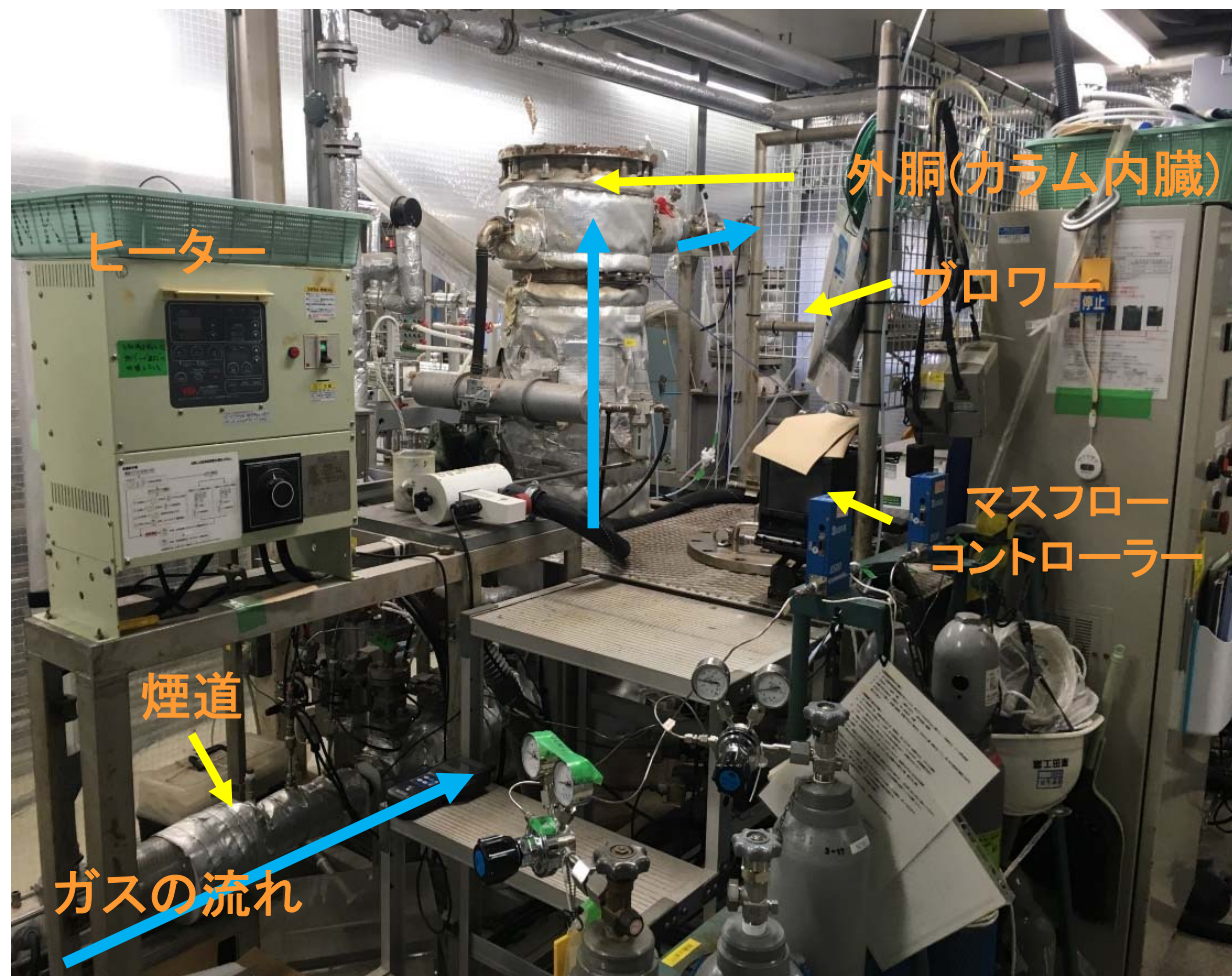
XRD

実験条件

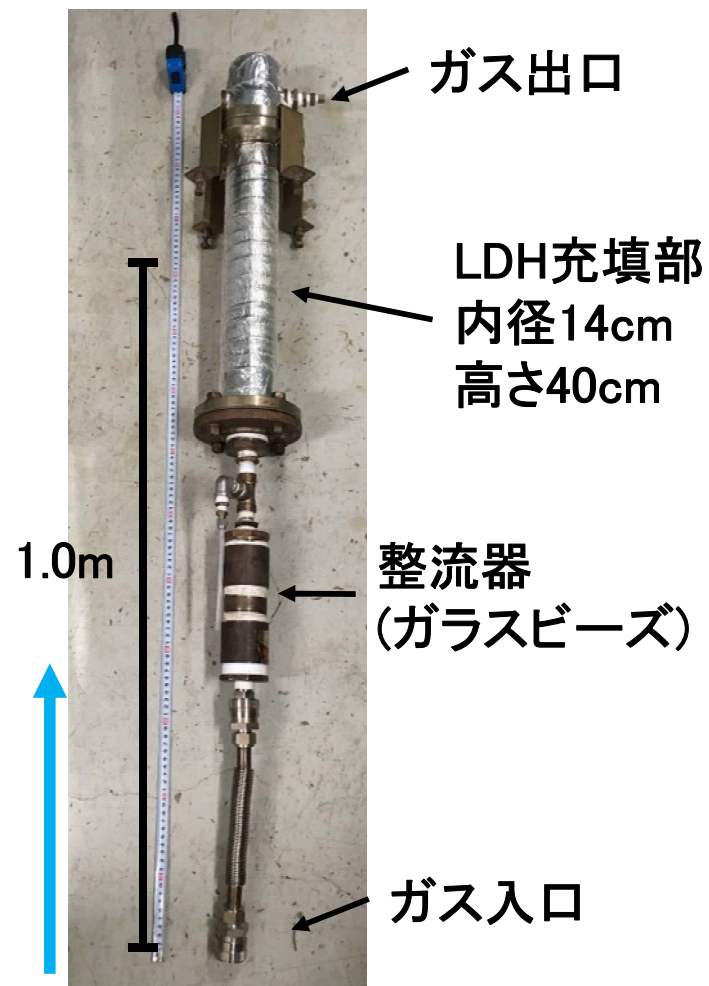
- 破過後Mg-Al LDH量: 6.7 g
- Na₂CO₃ or Na₂CO₃+NaOH溶液: 20 mL
- Na₂CO₃溶液濃度: 化学量論比2.0~3.0
- 温度: 20 °C (室温を想定)
- 反応時間: 1~180 min

ベンチスケールによるカラム試験の写真

全体像



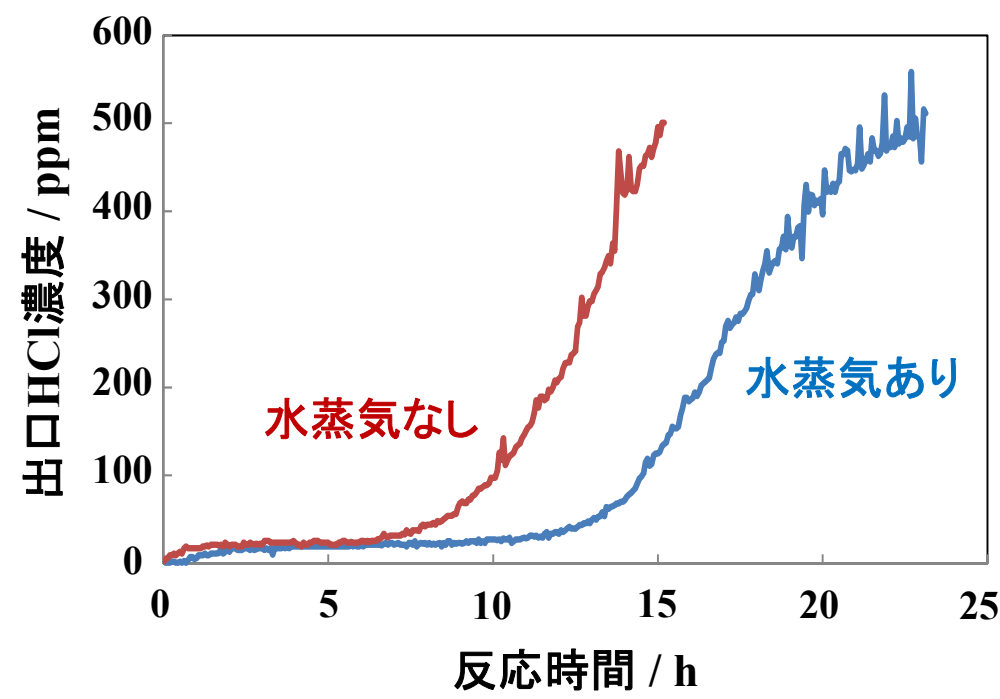
LDHカラム



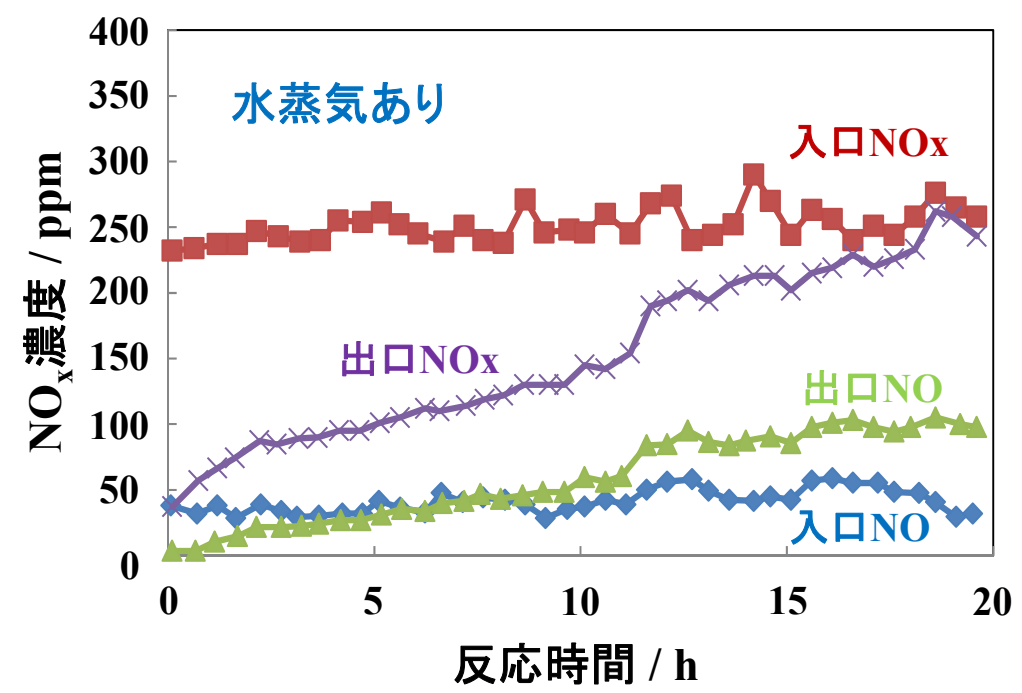
ガスの流れ

カラム試験によるHCl or NO_x破過曲線

HCl破過曲線



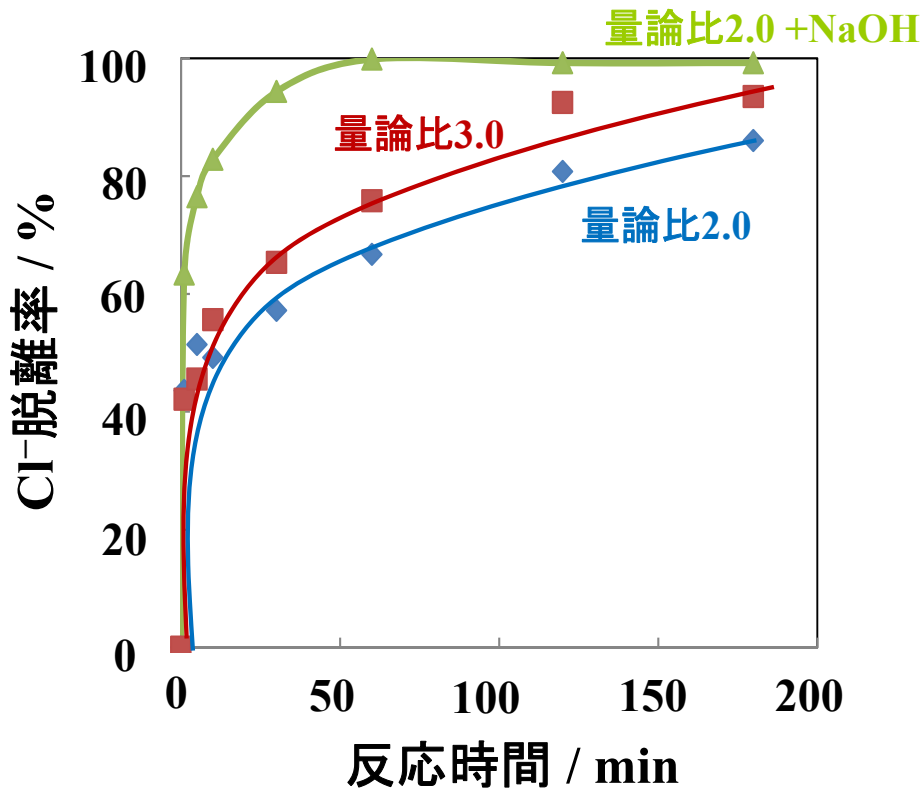
NO_x破過曲線



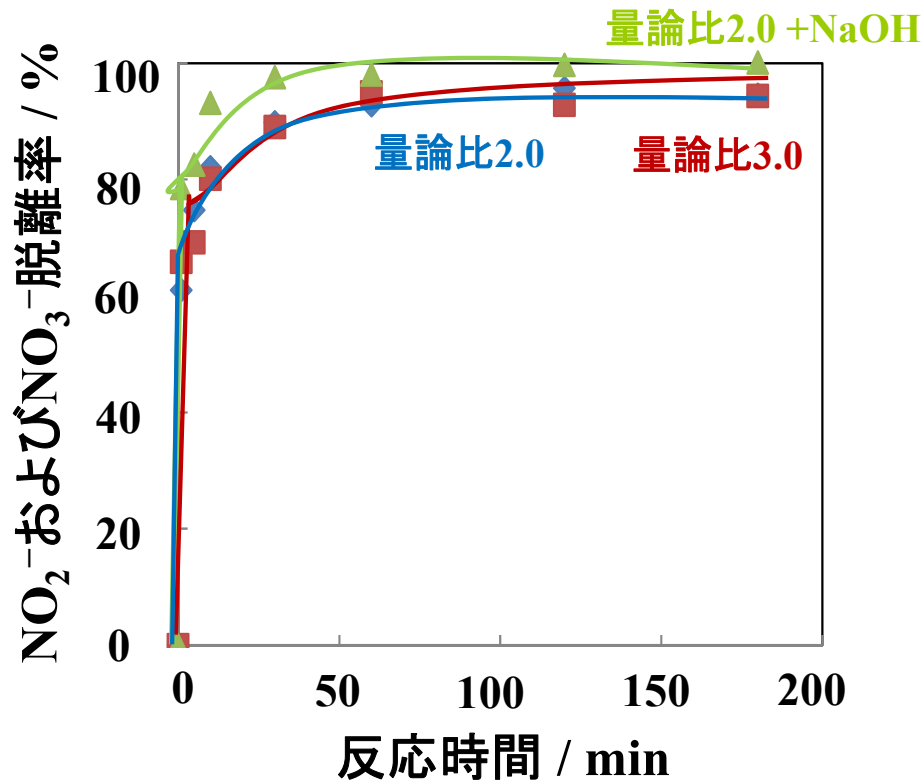
カラム試験においてHClおよびNO_xを除去することができた。
 実用化の可能性が示唆された。

HCl or NO_x破過後Mg-Al LDHの再生反応

HCl破過後Mg-Al LDHの再生



NO_x破過後Mg-Al LDHの再生

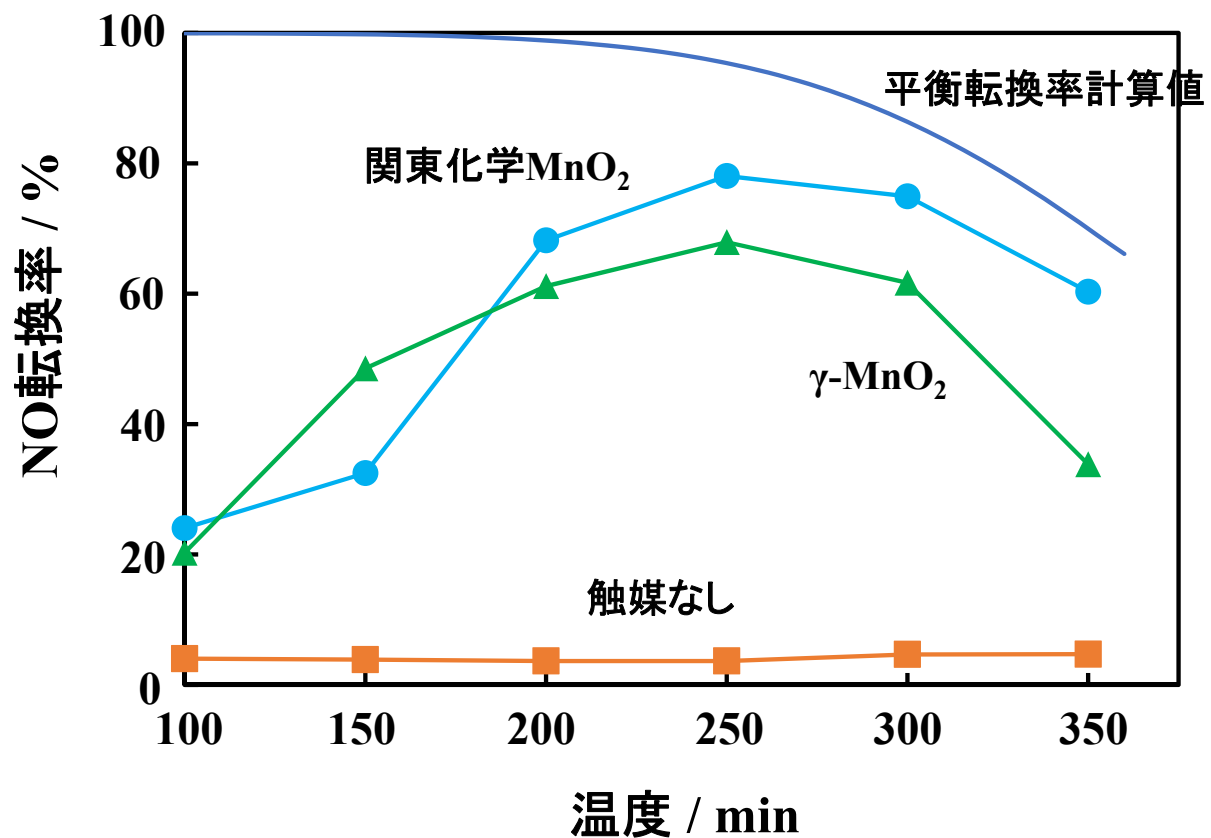


NaOH添加でCO₃²⁻として存在

・CO₃²⁻とCl⁻とのアニオン交換

・CO₃²⁻とNO₂⁻・NO₃⁻とのアニオン交換

・NO₂⁻・NO₃⁻は脱離しやすく、NaOHの影響は小さい



<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

MnO₂がNOの酸化触媒として有効である。

⑤本研究により 得られた成果の 主な活用

見込まれる環境政策への貢献

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、HCl、 SO_x 及び NO_x 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_x 及び NO_x ガスを、 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ LDHを用いて同時に処理することを特徴としている。 $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ 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、吸着剤は循環利用するため、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。

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。

2019年度 要素技術の残された課題整理と事業性評価

- 安価で簡易な再生技術の確立
- 実排ガスによる CO_2 ・Mg-Al LDHの処理性能評価
- フィジビリティスタディによる事業性評価

課題

- 反応体の構造と強度の模索
- 反応装置設計の基礎データの採取(平衡吸着量、再生の為の最適条件)

2019年度～2020年度 実用化に向けた反応装置設計

- 反応現象の解析および装置設計
- 経済性の評価

2021年度以降 実証プラント設計と評価

研究成果リスト

誌上発表

Tomohito Kameda, Masahito Tochinal, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, HCl removal from waste gas by cyclic use of $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ layered double hydroxide, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, in submitted.

Tomohito Kameda, Masahito Tochinal, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Treatment of SO_2 by Mg-Al layered double hydroxide intercalated with CO_3^{2-} and its recycle use, Chemical Engineering Science, in submitted.

Tomohito Kameda, Masahito Tochinal, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Treatment of NO_x using recyclable CO_3^{2-} -intercalated Mg-Al layered double hydroxide, Atmospheric Pollution Research, in submitted.

Tomohito Kameda, Masahito Tochinal, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Simultaneous processing of $\text{HCl-SO}_2\text{-NO}_x$ with $\text{CO}_3\cdot\text{Mg-Al}$ layered double hydroxides and recycling thereof, Journal of Environmental Sciences, in submitted.

シンポジウム発表

亀田知人, 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, 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」, 東京 [2017.12.18]

* 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

口頭発表

棚内優仁, 亀田知人, 熊谷将吾, 吉岡敏明, CO_3 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]

Hiroki Uchida, Tomohito Kameda, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Desorption of Anions from Mg-Al Layered Double Hydroxide by CO_2 , 平成29年度化学系学協会東北大会, 盛岡 [2017.9.17]

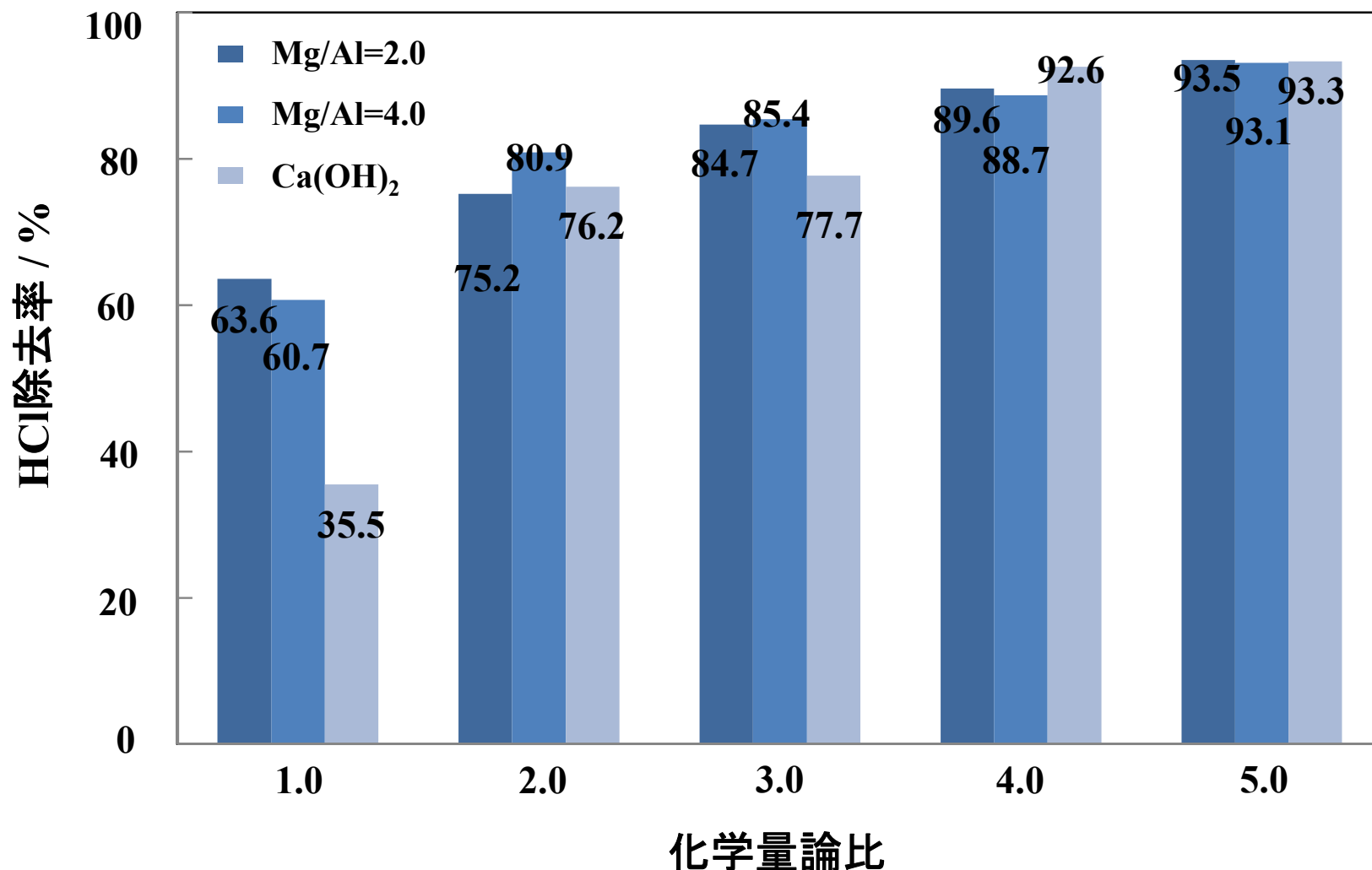
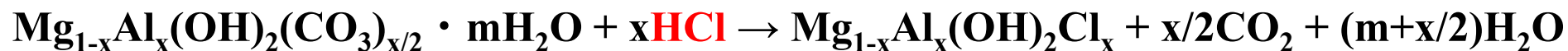
内田大貴, 亀田知人, 熊谷将吾, 齋藤優子, 吉岡敏明, CO_2 ガスを用いたMg-Al系層状複水酸化物からのアニオン脱着反応, 無機マテリアル学会第135回学術講演会, 熊本 [2017.11.16]

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]

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]

Appendix

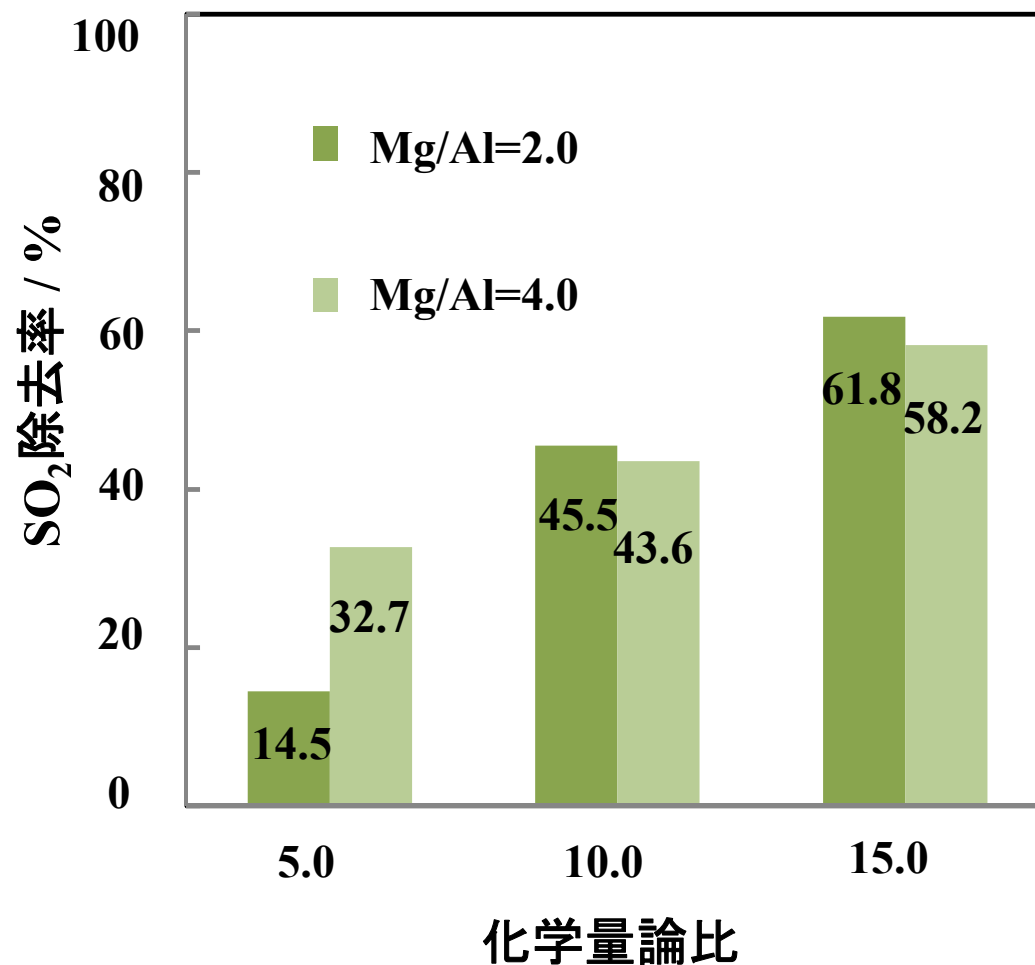
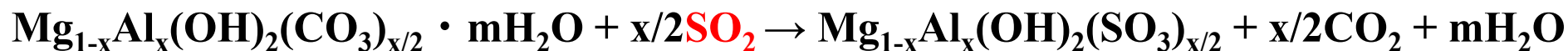
HCl処理～Mg/Alモル比及び化学量論比の影響～



<条件>
 HCl:300 ppm
 温度:170 °C
 線速度:1.0 m/min
 時間:90 min

- ・CO₃・Mg-Al LDH量の増加でHCl除去率増加
- ・Mg/Alモル比の影響なし
- ・Ca(OH)₂と同程度の除去能力

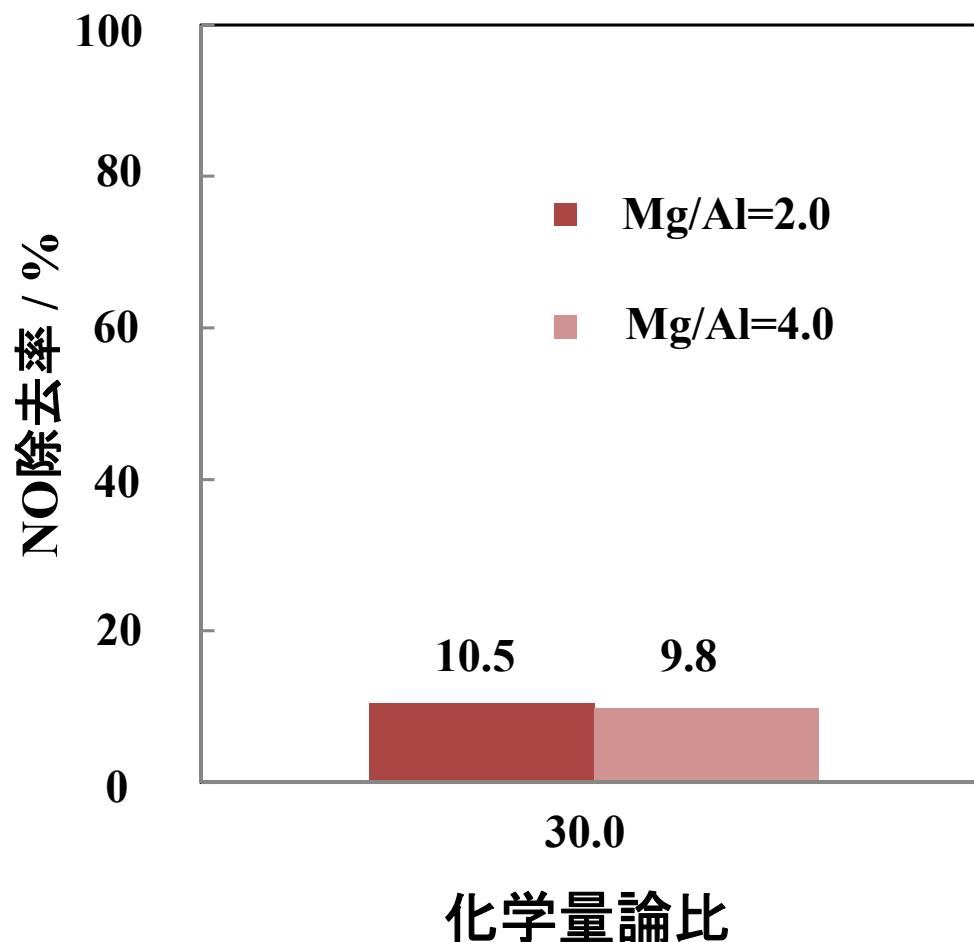
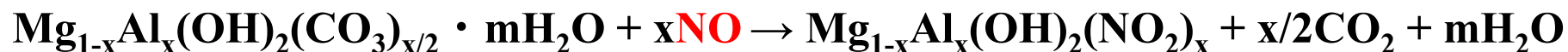
SO₂処理～化学量論比の影響～



＜条件＞
 SO₂:50 ppm
 温度:170 °C
 線速度:1.0 m/min
 時間:90 min

- ・CO₃・Mg-Al LDH量の増加でSO₂除去率増加
- ・化学量論比10.0以上でMg/Alモル比の影響なし

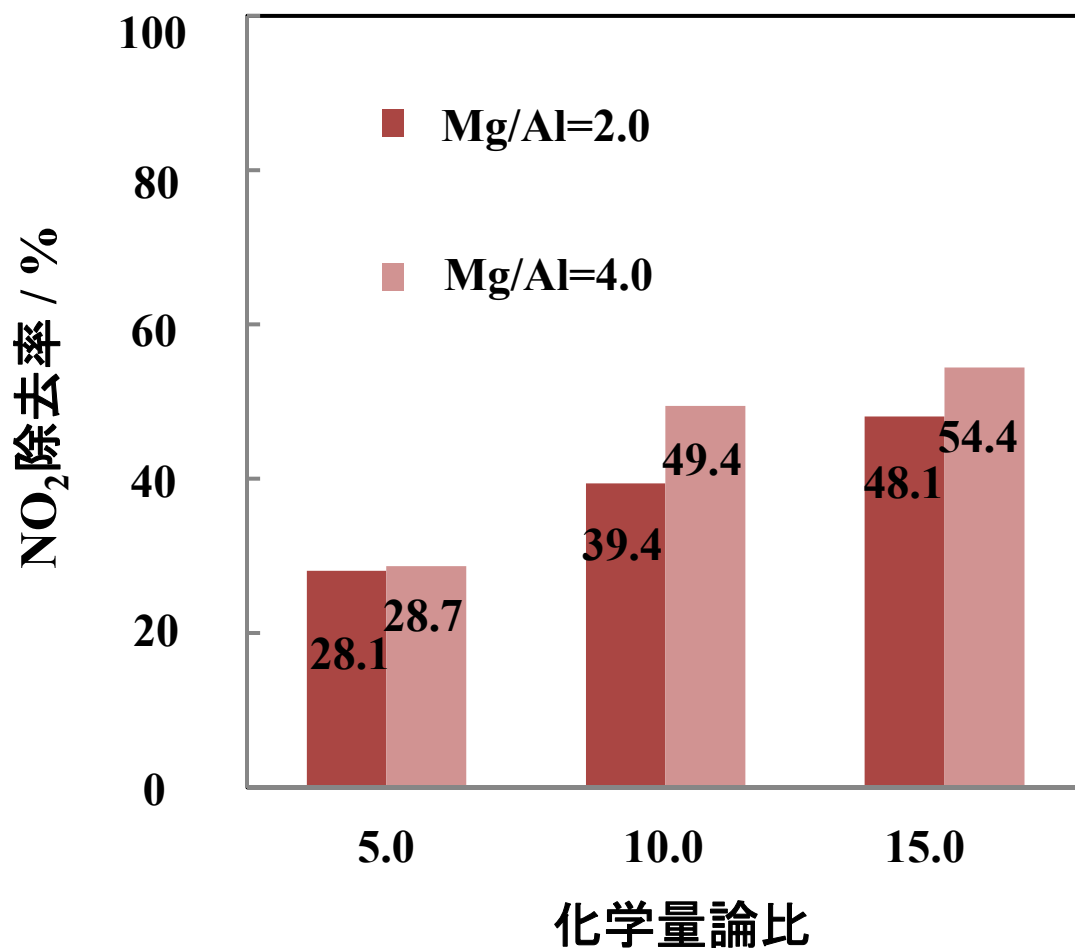
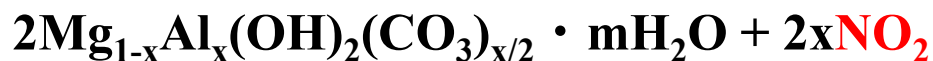
NO処理～ Mg/Alモル比及び化学量論比の影響～



＜条件＞
 NO:150 ppm
 温度:170 °C
 線速度:1.0 m/min
 時間:90 min

- ・LDHを大過剰量充填したにも関わらず、除去率は10%程度
- ・ $\text{CO}_3 \cdot \text{Mg-Al}$ LDHは、NOに関してほぼ除去能力を持たない

NO₂処理～ Mg/Alモル比及び化学量論比の影響～



<条件>

NO₂:150 ppm

温度:170 °C

線速度:1.0 m/min

時間:90 min

・NO₂を除去することができた

・CO₃・Mg-Al LDH量の増加でNO₂除去率増加

・Mg/Alモル比の影響なし