

明 細 書

発明の名称：

炭酸型層状複水酸化物の再生方法、及び酸性排ガス処理設備

技術分野

[0001] 本発明は、火力発電所や焼却施設等の燃焼施設から発生する酸性排ガスの処理に使用された炭酸型層状複水酸化物を再生する方法、及びその再生手段を備えた酸性排ガス処理設備に関する。

背景技術

[0002] 火力発電や廃棄物焼却等において発生する燃焼排ガス中には、塩化水素や硫酸化物、窒素酸化物等の有害な酸性物質が含まれている。このため、前記酸性物質を含む酸性排ガスについて、該酸性物質を除去するための種々の方法による処理が行われている。

[0003] このような酸性物質の除去方法において、本出願人は、複数種の酸性物質を同時に処理し、除去することができる効率的な処理技術として、炭酸型Mg-AI系層状複水酸化物（以下、Mg-AI LDH (Layered Double Hydroxide) とも言う。）を利用した酸性排ガスの処理方法及び処理剤等を提案している（特許文献1参照）。

[0004] 前記Mg-AI LDHは、再生して繰り返し使用することが可能な処理剤であり、従来は、特許文献1に記載されているように、炭酸型Mg-AI LDHが、酸性排ガス処理に使用されてアニオン型Mg-AI LDHに変換された場合、この使用済み層状複水酸化物は、炭酸水溶液と混合することにより再生されていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-190199号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のような使用済み層状複水酸化物と炭酸水溶液とを混合させる手段は、廃棄物焼却施設外に設けられた層状複水酸化物再生施設において実施することが可能である。しかしながら、この場合は、廃棄物焼却施設と層状複水酸化物再生施設との間での使用済み層状複水酸化物及び再生層状複水酸化物の運送や、廃棄物焼却施設とは別の外部施設の設置等のための、労力及びコスト負担が大きいという課題を有していた。

また、使用済み層状複水酸化物の再生設備を廃棄物焼却施設内に設ける場合には、炭酸水溶液の貯留槽や混合槽等も設置及び接続する必要があり、設備全体が大規模化せざるを得なかった。

[0007] 本発明は、上記のような技術的課題を解決するためになされたものであり、酸性排ガス処理での使用済みのアニオン型 $Mg-AI-LDH$ を、炭酸型 $Mg-AI-LDH$ に効率的に再生させることができる炭酸型層状複水酸化物の再生方法、及び酸性排ガス処理設備を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、酸性排ガス処理での使用済み層状複水酸化物を、水及び所定量の二酸化炭素を含む気体、特に、前記酸性排ガス処理の処理後ガスと接触させることにより、効率的に炭酸型層状複水酸化物へと再生できることを見出したことに基づくものである。

[0009] すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔４〕を提供するものである。

〔１〕炭酸型 $Mg-AI$ 系層状複水酸化物を使用する酸性排ガス処理で生成したアニオン型 $Mg-AI$ 系層状複水酸化物に、水及び濃度５vol％以上の二酸化炭素を含む７０℃以上の混合気体を接触させて、炭酸型 $Mg-AI$ 系層状複水酸化物を再生させる、炭酸型層状複水酸化物の再生方法。

〔２〕前記混合気体中の水分量が１０％以上である、上記〔１〕に記載の炭酸型層状複水酸化物の再生方法。

〔３〕前記酸性排ガス処理は、燃焼施設で発生した酸性排ガスの処理であり、前記処理後の二酸化炭素以外の酸性ガスが除去された処理後ガスを、前記混合気体に用いる、上記〔１〕又は〔２〕に記載の炭酸型層状複水酸化物

の再生方法。

- [0010] [4] 炭酸型Mg-AI系層状複水酸化物を使用する酸性排ガス処理を行う手段(1)と、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の再生方法による炭酸型Mg-AI系層状複水酸化物の再生を行う手段(2)とを備えた、酸性排ガス処理設備。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、酸性排ガス処理での使用済み層状複水酸化物を、大規模な設備を要することなく、オンサイトで炭酸型層状複水酸化物への再生を行うことが可能となり、オフサイトの再生施設での再生処理よりも、設備、労力及びコスト負担の観点から有利である。

また、酸性排ガス処理の処理後ガスを利用することもでき、本発明の酸性排ガス処理装置によれば、効率的に炭酸型層状複水酸化物を再生することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明の一実施態様の酸性排ガス設備を用いた酸性排ガス処理プロセスの概略フロー図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明の炭酸型層状複水酸化物の再生方法、及び酸性排ガス処理設備について、一部、図面を参照して説明する。

- [0014] [炭酸型層状複水酸化物の再生方法]

本発明の炭酸型層状複水酸化物の再生方法は、炭酸型Mg-AI-LDHを使用する酸性排ガス処理で生成したアニオン型Mg-AI-LDHに、水及び濃度5vol%以上の二酸化炭素を含む70℃以上の混合気体を接触させて、炭酸型Mg-AI-LDHを再生させることを特徴とする。

このように、酸性排ガス処理後のアニオン型Mg-AI-LDHの再生処理を、水及び所定量の二酸化炭素を含む気体との接触で行うことにより、炭酸型Mg-AI-LDHへの再生を効率的に行うことができる。

- [0015] <炭酸型Mg-AI-LDH>

炭酸型 $Mg-AI-LDH$ は、水酸化物基本層 ($[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]$) と、層間炭酸イオン及び層間水から構成される中間層 ($[(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O]$) とが交互に積層した構造を有しているナノ粒子である。水酸化物基本層が x 相当分の正電荷を持ち、これを補償する負電荷を持つ陰イオンとして炭酸イオンが中間層に存在している不定比化合物である。

炭酸型 $Mg-AI-LDH$ は、水酸化物基本層を保持したまま、例えば、塩化水素、二酸化硫黄、二酸化窒素等の酸性ガスを層間に取り込むことができる。このため、前記酸性ガスを除去する酸性排ガス処理に好適に用いることができる。

[0016] なお、炭酸型 $Mg-AI-LDH$ が酸性排ガス処理に用いられる際、炭酸型 $Mg-AI-LDH$ 以外の層状複水酸化物、あるいはまた、例えば、水酸化カルシウム（消石灰）、酸化カルシウム、重炭酸ナトリウム（重曹）、炭酸ナトリウム、水酸化ドロマイト、軽焼ドロマイト、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等の層状複水酸化物以外の薬剤が併用されてもよい。ただし、炭酸型 $Mg-AI-LDH$ を効率的に再生して再利用する観点から、他の層状複水酸化物や薬剤と混在させないことが好ましい。

[0017] 炭酸型 $Mg-AI-LDH$ は、ハイドロタルサイトとして、天然に産出する粘土鉱物も存在するが、通常、合成粉末が用いられる。合成方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法（例えば、前記特許文献1に記載の方法）を用いることができる。

例えば、硝酸マグネシウム ($Mg(NO_3)_2$) と硝酸アルミニウム ($Al(NO_3)_3$) を $Mg/Al = 2/1$ （モル比）で混合した水溶液を、 $pH 10.5$ に保持しながら、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液に滴下することにより、炭酸型 $Mg-AI-LDH$ を得ることができる。

[0018] 酸性排ガス処理に使用した炭酸型 $Mg-AI-LDH$ は、前記酸性ガスが層間に取り込まれると、層間炭酸イオンが、塩素イオンや硫酸イオン、硝酸イオン等の酸性排ガス由来の他のアニオンに交換されたアニオン型 $Mg-AI$

Ⅰ LDHになる。このようにして生成したアニオン型Mg-AⅠ LDHは、酸性排ガスをさらに除去する能力を有しない。このため、アニオン型Mg-AⅠ LDHは、再度、アニオン交換により炭酸型Mg-AⅠ LDHに再生して、再利用に供される。

[0019] <混合気体>

本発明の炭酸型層状複水酸化物の再生方法では、酸性排ガス処理の使用済み層状複水酸化物であるアニオン型Mg-AⅠ LDHを、水及び濃度5 vol %以上の二酸化炭素を含む70℃以上の混合気体を用いてアニオン交換することにより、炭酸型Mg-AⅠ LDHに再生する。

このような気体接触による再生方法は、液体である炭酸水溶液を用いる従来の再生方法に比べて、炭酸型Mg-AⅠ LDHへの再生手段として効率的である。

[0020] 前記混合気体は、水及び濃度5 vol %以上の二酸化炭素を含むものとする。

アニオン型Mg-AⅠ LDHにおける、酸性排ガスを由来とする層間アニオンを、炭酸イオンに交換し、中間層に層間炭酸イオン及び層間水を有する炭酸型Mg-AⅠ LDHに再生するために、このような水及び二酸化炭素を含む混合気体を用いる。

なお、ここで言う「水」は、気体の水、すなわち、水蒸気を意味する。

[0021] 前記混合気体中の二酸化炭素の含有量は、5 vol %以上、好ましくは10～75 vol %、より好ましくは10～30 vol %である。

前記含有量が10 vol %以上であれば、効率的に、アニオン型Mg-AⅠ LDHの層間アニオンを脱着させて、層間炭酸イオンに交換し、炭酸型Mg-AⅠ LDHの再生を行うことができる。

[0022] 前記混合気体中の水分量は、10%以上であることが好ましく、より好ましくは15～30%、さらに好ましくは20～25%である。

前記水分量が10%以上であれば、効率的に、アニオン型Mg-AⅠ LDHの層間アニオンを脱着させて、中間層に層間炭酸イオン及び層間水を有

する炭酸型Mg-Al LDHの再生を行うことができる。

なお、本発明で言う「水分量」とは、JIS Z 8808:2013における排ガス中に含まれる水蒸気の体積分率 [%] に相当するものであり、該JIS規格に記載の吸湿管による方法に準じた方法にて測定することができる。

[0023] 前記混合気体は、水及び二酸化炭素以外の気体を含んでいてもよいが、二酸化炭素以外の酸性ガスを含まないことが好ましい。所定量の水及び二酸化炭素を含む混合気体を調製する際の簡便性及びコスト等の観点から、前記混合気体は、空気を混合して調製することが好ましい。

[0024] 前記混合気体の温度は、70℃以上、好ましくは75～100℃、より好ましくは80～90℃とする。

前記温度が70℃以上であれば、アニオン型Mg-Al LDHから炭酸型Mg-Al LDHへの再生を効率的に行うことができる。

[0025] 前記混合気体には、燃焼施設で発生した酸性排ガスの処理後の二酸化炭素以外の酸性ガスが除去された処理後ガスを用いることが好ましい。

このような処理後ガスを使用することにより、燃焼施設から生じるガスを有効利用することができ、オンサイトでのアニオン型Mg-Al LDHから炭酸型Mg-Al LDHへの再生が可能となり、再生処理の効率化をより図ることができる。

[0026] [酸性排ガス処理設備]

本発明の酸性排ガス処理設備は、炭酸型Mg-Al系層状複水酸化物を使用する酸性排ガス処理を行う手段(1)と、上記の本発明の再生方法による炭酸型Mg-Al系層状複水酸化物の再生を行う手段(2)とを備えていることを特徴とするものである。

このような酸性排ガス処理設備によれば、酸性排ガス処理を行いつつ、オンサイトで、酸性排ガス処理に使用する炭酸型層状複水酸化物の再生を行うことができる。

[0027] 図1に、本発明の一実施態様の酸性排ガス処理設備を用いた酸性排ガス処

理プロセスフローを示す。図1に示す酸性排ガス処理プロセスフローにおいては、まず、燃焼施設10から排出される酸性排ガスaが、炭酸型Mg-AI-LDHが収納されている層状複水酸化物収納容器20に導入される。そして、層状複水酸化物収納容器20内で、酸性排ガスaを炭酸型Mg-AI-LDHと接触させて酸性排ガス処理を行い、処理後ガスbが、誘引ファン等（図示せず）で排気ダクト50へ送られ、大気中に放出される。

なお、酸性排ガスaとしては、例えば、燃焼施設10が廃棄物焼却炉である場合、焼却炉本体からの高温の排ガスがボイラ等の熱交換器を経て冷却され、集塵機で粉塵等が除去された後のガスが好適に用いられる。

[0028] 酸性排ガス処理の経時に伴い、炭酸型Mg-AI-LDHがアニオン型Mg-AI-LDHに変化し、酸性排ガス処理能力が低下した場合、酸性排ガスaが、別に設けた層状複水酸化物収納容器21に導入されるように切換弁V1でラインを切り換える。また、切換弁V2を操作して、処理後ガスbの一部を、誘引ファン等でバイパスライン40を通じて、層状複水酸化物収納容器20に導入する。このようにして、アニオン型Mg-AI-LDHに、処理後ガスb、すなわち、前記混合気体を接触させて、炭酸型Mg-AI-LDHへの再生処理を行う。

前記再生処理において、アニオン型Mg-AI-LDHから脱着したアニオンは、酸性排ガスa中の水分が凝縮した水（液体）に吸収され、再生処理排水cとして、再生処理排水回収容器30に貯留される。

前記再生処理が終了したら、切換弁V1及び切換弁V2を元に戻し、層状複水酸化物収納容器20での酸性排ガス処理を再開する。なお、炭酸型Mg-AI-LDHの再生処理の終了の判断は、再生処理排水c中に含まれるアニオン成分の濃度分析等に基づいて行うことができる。

別に設けた層状複水酸化物収納容器21でも、同様の再生処理を行えば、切換弁V1によるラインの切り換えにより、層状複水酸化物収納容器20と層状複水酸化物収納容器21とを交互に使用することができ、酸性排ガスaの流れを止めることなく、酸性排ガス処理を連続で効率的に行うことが可能

である。

実施例

[0029] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

[0030] [炭酸型層状複水酸化物の再生処理試験]

下記の調製例1により、炭酸型Mg-Al LDHに、試験用酸性排ガスとして塩化水素ガスを接触させて、層間炭酸イオンが層間塩化物イオンに置き換えられた塩素型Mg-Al LDH（アニオン型Mg-Al LDH試料）を調製した。この塩素型Mg-Al LDH 20gを、内径40mmのアクリル樹脂製のカラムに充填し、下記の実施例及び比較例の各条件にて再生処理試験を行った。

再生処理試験前後におけるMg-Al LDH中の塩素含有量をイオンクロマトグラフ法にて測定し、塩化物イオンの脱着率を求めることにより、炭酸型層状複水酸化物の再生効率の評価を行った。塩化物イオンの脱着率が高いほど、塩素型Mg-Al LDHから炭酸型Mg-Al LDHへの再生効率が高いと言える。

[0031] (調製例1)

内径40mmのアクリル樹脂製のカラムに、炭酸型Mg-Al LDH（「キョーワード（登録商標）500 PL」、協和化学工業株式会社製、合成ハイドロタルサイト）を充填し、空気に塩化水素ガスを導入して、塩化水素濃度約1000ppm、100℃に調整した塩化水素含有ガスを、カラム出口で塩化水素が検知されるまで流通させて、塩素型Mg-Al LDHを得た。

なお、塩素型Mg-Al LDHの生成は、粉末X線回折測定法及びイオンクロマトグラフ法にて確認した。

[0032] (実施例1)

空気に水及び二酸化炭素を導入して、水分量20%、二酸化炭素濃度30vol%、80℃に調整した混合気体を、塩素型Mg-Al LDHを充填

した前記カラム内に8時間流通させて、再生処理試験を行った。

再生処理試験における塩化物イオンの脱着率は96%であった。

[0033] (比較例1)

空気に二酸化炭素を導入して、二酸化炭素濃度30vol%に調整した常温(25℃)の混合気体を、塩素型Mg-AI LDHを充填した前記カラム内に24時間流通させて、再生処理試験を行った。

再生処理試験における塩化物イオンの脱着率は6%であった。

[0034] (比較例2)

空気に水を導入して、水分量20%、80℃に調整した混合気体を、塩素型Mg-AI LDHを充填した前記カラム内に8時間流通させて、再生処理試験を行った。

再生処理試験における塩化物イオンの脱着率は37%であった。

[0035] (比較例3)

空気に二酸化炭素を導入して、二酸化炭素濃度30vol%に調整した80℃の混合気体を、塩素型Mg-AI LDHを充填した前記カラム内に8時間流通させて、再生処理試験を行った。

再生処理試験における塩化物イオンの脱着率は30%であった。

[0036] 上記実施例及び比較例の各試験結果から、アニオン型Mg-AI LDHに、水及び所定量の二酸化炭素を含む気体と接触させることにより、効率的に炭酸型Mg-AI LDHへと再生することができることが認められた。

符号の説明

- [0037] 10 燃焼施設
20、21 層状複水酸化物収納容器
30 再生処理排水回収容器
40 バイパスライン
50 排気ダクト
V1、V2 切換弁
a 酸性排ガス

- b 処理後ガス
- c 再生処理排水