

明 細 書

発明の名称：

炭酸カルシウム回収方法、炭酸カルシウム回収装置、炭酸カルシウム回収プログラム

技術分野

[0001] 本発明は炭酸カルシウム回収方法等に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、コンクリートスラッジから炭酸カルシウムを分離回収する技術が開示されている。コンクリートスラッジを固体状のスラッジケーキと液体状のスラッジ液に分離した後に、スラッジ液に対して二酸化炭素を加えることで固体状の炭酸カルシウムを析出させる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 2 7 9 5 5 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献 1 の技術は、炭酸カルシウムとして分離回収されるべきカルシウムの大半がスラッジ液等の液体に含まれる場合には好適である。しかし、カルシウムがコンクリートケーキ等の固体にも含まれる場合には、当該カルシウムが炭酸カルシウムとして分離回収されずに廃棄されてしまう。

[0005] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、複数の形態でカルシウムを含む燃焼灰から効果的に炭酸カルシウムを回収できる炭酸カルシウム回収方法等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

[0006] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の炭酸カルシウム回収方法は、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含

む燃焼灰に水を加え、当該水に当該酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを溶かすことで水酸化カルシウムを含むアルカリ性水溶液を生成するアルカリ性水溶液生成ステップと、アルカリ性水溶液から炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を分離する残渣分離ステップと、残渣に二酸化炭素を加えることで、炭酸カルシウムを溶出させる炭酸カルシウム溶出ステップと、溶出された炭酸カルシウムにアルカリ性水溶液を加えることで、固体状の炭酸カルシウムを析出させる炭酸カルシウム析出ステップと、を備える。

[0007] この態様によれば、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含む燃焼灰から効果的に炭酸カルシウムを回収できる。具体的には、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムはアルカリ性水溶液中の水酸化カルシウムとなり、二酸化炭素によって残渣から溶出した炭酸カルシウムと共に炭酸カルシウム析出ステップにおいて効果的に析出される。

[0008] 本発明の別の態様は、炭酸カルシウム回収装置である。この装置は、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含む燃焼灰に水を加え、当該水に当該酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを溶かすことで水酸化カルシウムを含むアルカリ性水溶液を生成するアルカリ性水溶液生成部と、アルカリ性水溶液から炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を分離する残渣分離部と、残渣に二酸化炭素を加えることで、炭酸カルシウムを溶出させる炭酸カルシウム溶出部と、溶出された炭酸カルシウムにアルカリ性水溶液を加えることで、固体状の炭酸カルシウムを析出させる炭酸カルシウム析出部と、を備える。

[0009] なお、以上の構成要素の任意の組合せや、これらの表現を方法、装置、システム、記録媒体、コンピュータプログラム等に変換したものも、本発明に包含される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、複数の形態でカルシウムを含む燃焼灰から効果的に炭酸カルシウムを回収できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] C F B ボイラと、当該 C F B ボイラで燃焼された燃焼灰から炭酸カルシウムを回収する炭酸カルシウム回収装置を模式的に示す。

[図2] 溶液の pH に応じた二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオン存在割合を示す。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、図面を参照しながら、本発明を実施するための形態（以下では実施形態とも表される）について詳細に説明する。説明および／または図面においては、同一または同等の構成要素、部材、処理等に同一の符号を付して重複する説明を省略する。図示される各部の縮尺や形状は、説明の簡易化のために便宜的に設定されており、特に言及がない限り限定的に解釈されるものではない。実施形態は例示であり、本発明の範囲を何ら限定するものではない。実施形態に記載される全ての特徴やそれらの組合せは、必ずしも本発明の本質的なものであるとは限らない。

[0013] 図 1 は、燃焼設備としての C F B（Circulating Fluidized Bed：循環流動層）ボイラと、当該 C F B ボイラで燃焼されたバイオマス燃料等の灰（燃焼灰）から炭酸カルシウムを回収する本実施形態に係る炭酸カルシウム回収装置 8 を模式的に示す。なお、C F B ボイラの代わりに B F B（Bubbling Fluidized Bed：気泡型流動床）ボイラやロータリーキルン等の他の任意の燃焼設備が利用されてもよい。

[0014] C F B ボイラは、珪砂等の流動材が流動する火炉 1 1 内にバイオマス燃料、石炭等の化石燃料等の燃料を供給して燃焼させる燃焼部 1 と、燃焼部 1 で発生した熱によって水から蒸気を発生させる蒸気発生部 2 と、火炉 1 1 外に出た流動材を捕集して火炉 1 1 内に戻す循環部としての流動材循環部 3 と、蒸気発生部 2 に供給される水や蒸気発生部 2 で発生する蒸気を燃焼部 1 の高温の排気によって加熱する伝熱部 4 と、伝熱部 4 からの排気中の煤や粉塵を分離して捕集する排気処理装置 5 と、排気処理装置 5 によって清浄化された排気を大気に放出する煙突 6 を備える。

- [0015] 燃焼部 1 は燃焼室としての火炉 1 1 を備える。火炉 1 1 は鉛直方向に長尺の筒状であり、バイオマス燃料、石炭等の固形燃料や流動材の密度を高めて効率的な燃焼を可能とするため底部が先細り形状となっている。なお、火炉 1 1 の底部は先細り形状でなくてもよく、頂部から底部まで略一定の断面形状の筒状に火炉 1 1 を形成してもよい。火炉 1 1 の底部の「A」で示される領域は、高密度の流動材によって形成される流動層（流動床や砂層とも呼ばれる）を示す。流動層 A では、珪砂等の粉末状、粒子状、塊状の流動材が、火炉 1 1 の底部から供給される流動流体によって流動している。流動層 A に投入されたバイオマス燃料、石炭等の固形燃料は、流動層 A 内で攪拌されるように高温の流動材と繰り返し接触することで効率的に燃焼される。
- [0016] なお、燃焼に伴って生じる上昇気流によって流動材は火炉 1 1 内を上昇するため、流動層 A より上方の空間であるフリーボード B にも流動材は存在する。フリーボード B における流動材の密度は、流動層 A における流動材の密度よりも低く、火炉 1 1 の上方に行くほど低くなる。フリーボード B では、流動層 A で完全燃焼されなかった燃料が浮遊する流動材と接触しながら燃焼される。なお、流動材としては珪砂を例示したが、高温の火炉 1 1 内でも燃焼されずに固体状態を維持して流動しながら燃料に熱を伝える媒介として機能するものであればよく、例えば、その他の砂、石灰石等の石、灰でもよい。
- [0017] 火炉 1 1 の底部には、空気等の流動流体を透過させる多孔質材料で構成された流体透過部としての多孔板（分散板とも呼ばれる）1 2 1 が設けられる。多孔板 1 2 1 の直下の空間である風箱 1 2 2 は、送風機としての第 1 ブロワ 7 1 から第 1 流量制御バルブ 7 1 A を介して供給される流動流体としての加圧空気等を、多孔板 1 2 1 を介して火炉 1 1 内に供給する流動流体供給部を構成する。風箱 1 2 2 によって火炉 1 1 の底部に供給された流動流体は、流動材を流動させて流動層 A を形成すると共に、流動層 A またはフリーボード B における燃料の燃焼に使われる。なお、図 1 では多孔板 1 2 1 を例として流体透過部を説明したが、流体透過部は流動層 A において流動材を流動さ

せられるものであればよく、例えば火炉 11 内に流動流体を供給するスリットが形成された多数の板から形成されてもよい。

[0018] 第 1 ブロワ 71 に加えて設けられる第 2 ブロワ 72 は、フリーボード B における燃料の燃焼を促進して不完全燃焼によるダイオキシンや一酸化炭素等の有害物質の発生を抑制するために、加圧空気等を第 2 流量制御バルブ 72 A を介してフリーボード B 内に供給する。

[0019] 流動層 A における流動材を循環させるために、火炉 11 外の循環経路を有する外部循環機構 13 が設けられる。外部循環機構 13 は、火炉 11 の底部に連通して流動層 A における流動材の一部を抜き出し可能な拔出管 131 と、拔出管 131 を開閉制御して流動材の流量すなわち拔出管 131 による流動材の抜き出し量を調節可能な開閉弁 132 と、拔出管 131 で抜き出された流動材を上方に搬送するバケットコンベア等の流動材コンベア 133 と、流動層 A の上部に対応する火炉 11 の外周に設けられて流動材コンベア 133 によって搬送された流動材を受け入れる流動材サイロ 134 と、流動材サイロ 134 に貯蔵された流動材を火炉 11 内に再投入する流動材再投入部 135 を備える。

[0020] 拔出管 131、開閉弁 132、流動材コンベア 133、流動材サイロ 134、流動材再投入部 135 は、火炉 11 の底面と側面の間を火炉 11 外で連結する流動材の循環経路を構成する。すなわち、火炉 11 の底面から拔出管 131 によって抜き出された流動材は、開閉弁 132、流動材コンベア 133、流動材サイロ 134 を経由して、流動材再投入部 135 によって火炉 11 の側面から流動層 A 内に再投入される。なお、外部循環機構 13 を通る流動材には、火炉 11 で燃焼されたバイオマス燃料等の燃焼灰が混入しうる。そこで、粒径の違い等に基づいて外部循環機構 13 を通る流動材から燃焼灰を分離する燃焼灰分離部が設けられてもよい。当該燃焼灰分離部によって分離された燃焼灰は、後述するアルカリ性水溶液生成部 81 に供給されてもよい。

[0021] 火炉 11 の側壁である炉壁には、燃料その他の材料を火炉 11 内に供給す

る材料供給部 1 4 と、流動層 A を形成するための流動材を火炉 1 1 内に供給する流動材供給部 1 5 と、C F B ボイラを起動する起動部 1 6 が設けられる。材料供給部 1 4 は、材料を貯留する漏斗状のホッパ 1 4 1 と、ホッパ 1 4 1 の底部から排出された材料を粒状に粉砕する粉砕部 1 4 2 と、粉砕部 1 4 2 で粉砕された材料を火炉 1 1 内に供給するフィーダ 1 4 3 を備える。以降、材料供給部 1 4 は固形燃料または固形材料を供給するものとして説明するが、液体または気体のバイオマス燃料、油、アンモニア、水素等の流体燃料を固形燃料に加えてまたは代えて供給するものでもよい。

[0022] 材料供給部 1 4 は、カルシウムを含有するカルシウム含有燃料を火炉 1 1 内に供給する。カルシウム含有燃料は特に限定されるものではないが、例えば、バイオマス燃料、スラッジ、廃材が挙げられる。これらのカルシウム含有燃料の火炉 1 1 での燃焼の結果、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムや炭酸カルシウムの形態でカルシウムを含有する燃焼灰が生成される。なお、バイオマス燃料は正味の二酸化炭素排出量が少ないまたは零のカーボンニュートラルな燃料である。火炉 1 1 での二酸化炭素の発生量を低減するために、材料供給部 1 4 は炭素を含有しない炭素非含有燃料をバイオマス燃料等の炭素含有燃料に加えて火炉 1 1 内に供給してもよい。

[0023] 材料供給部 1 4 における粉砕部 1 4 2 は、火炉 1 1 に供給される前の材料を粒状に粉砕する。C F B ボイラまたはホッパ 1 4 1 までの運搬に適した材料の大きさと、火炉 1 1 内での燃焼に適した材料の大きさは異なる場合があり、粉砕部 1 4 2 で後者に適した粒径の粒子に材料を粉砕する。なお、材料毎に適した粒径が異なる場合は、材料毎に粉砕部 1 4 2 を設けてもよいし、一つの粉砕部 1 4 2 で各材料を順番に粉砕する際の粒径を材料毎に変化させてもよい。ホッパ 1 4 1 に貯留された粒径の材料をそのまま火炉 1 1 に供給して問題ない場合は粉砕部 1 4 2 を設けなくてもよい。ここで、「粒子」「粒状」「粒径」との用語は、特定の大きさや寸法を指すものではなく、火炉 1 1 内に供給された材料が所期の作用を奏する限り大きさや寸法を問わない。例えば、比較的大きな粒子に用いられる「塊」「塊状」「塊径」の用語や

、比較的小さな粒子に用いられる「粉」「粉状」「粉径」の用語は、本実施形態における「粒子」「粒状」「粒径」に包含される。粉碎部142で粉碎された粒状の材料は、回転数を制御可能なフィーダ143によって必要量が火炉11内に投入される。

[0024] 流動層Aを形成するための流動材を供給する流動材供給部15は、流動材を貯留する漏斗状の流動材ホッパ151と、流動材ホッパ151の底部から排出される流動材を火炉11内に供給する流動材フィーダ152を備える。流動材フィーダ152の回転数を制御することで、必要量の流動材が火炉11内に投入される。

[0025] CFBボイラを起動する起動部16は、起動燃料貯留部161と、起動燃料制御バルブ162と、起動バーナ163を備える。起動燃料貯留部161は、炭素含有燃料としての重油を貯留する。起動燃料制御バルブ162は、起動燃料貯留部161から起動バーナ163への重油の供給量を制御する。具体的には、起動燃料制御バルブ162はCFBボイラの起動時に開状態となり、起動燃料貯留部161に貯留された重油を起動バーナ163に供給する。起動バーナ163は、起動燃料制御バルブ162から供給された重油の燃焼による炎で流動層Aにおける流動材を加熱する。起動バーナ163は下方に傾斜して設けられるため、流動材によって形成される流動層Aの表面が直接加熱され、流動層Aおよび火炉11内が効率的に昇温する。このように起動バーナ163は砂状の流動層Aを上方から加熱するため砂上バーナとも呼ばれる。

[0026] 流動層Aおよび火炉11内が十分に昇温したCFBボイラの起動後、具体的には流動層Aにおいて材料供給部14から供給された燃料または材料の燃焼が可能となった後、起動燃料制御バルブ162は閉状態となって起動バーナ163への重油の供給を停止する。以降の通常運転状態では、材料供給部14から供給される燃料が高温の火炉11内で燃焼される。

[0027] 以上、CFBボイラの燃焼部1について詳細に説明した。続いて、CFBボイラの燃焼部1以外の構成を説明する。蒸気発生部2は、蒸気を発生させ

る水を貯留するドラム 2 1 と、ドラム 2 1 に水を供給する給水管 2 2 と、ドラム 2 1 内の水を高温の火炉 1 1 内に導いて加熱する水管 2 3 と、水管 2 3 で加熱された水から発生した蒸気を C F B ボイラの出力としてドラム 2 1 から排出する蒸気管 2 4 を備える。蒸気管 2 4 から出力された蒸気によって発電機 2 5 の蒸気タービンが回転することで発電する。給水管 2 2 は燃焼部 1 の高温の排気を通る伝熱部 4 内を蛇行することで給水を予熱する節炭器を構成し、蒸気管 2 4 は燃焼部 1 の高温の排気を通る伝熱部 4 内を蛇行することで蒸気を過熱する過熱器を構成する。同様に、第 1 ブロワ 7 1 および第 2 ブロワ 7 2 が火炉 1 1 内に供給する加圧空気等も伝熱部 4 内の高温の排気によって予熱される。

[0028] 流動材循環部 3 は、火炉 1 1 の上部から排出された排気から粒状の流動材を分離して捕集するサイクロン 3 1 と、サイクロン 3 1 で捕集された流動材を火炉 1 1 内に戻すシールポット 3 2 を備える。サイクロン 3 1 は、上部が略円筒状および下部が略円錐状に形成されたサイクロン式粉体分離器であり、内壁に沿って螺旋状に降下する気流を発生させる。火炉 1 1 からの排気に含まれる粒状の流動材は、気流に沿って螺旋状に降下する際にサイクロン 3 1 の内壁に接触して落下することで捕集される。

[0029] サイクロン 3 1 の下方に設けられるシールポット 3 2 は流動材で充填されており、火炉 1 1 からサイクロン 3 1 への未燃ガス等の逆流を防止する。シールポット 3 2 に充填された粒状の流動材は、サイクロン 3 1 が新たに捕集する流動材の重みによって押し出される形で、徐々に火炉 1 1 内に戻される。なお、シールポット 3 2 を通る流動材には、火炉 1 1 で燃焼されたバイオマス燃料等の燃焼灰が混入しうる。そこで、粒径の違い等に基づいてシールポット 3 2 を通る流動材から燃焼灰を分離する燃焼灰分離部が設けられてもよい。当該燃焼灰分離部によって分離された燃焼灰は、後述するアルカリ性水溶液生成部 8 1 に供給されてもよい。

[0030] 排気処理装置 5 は、伝熱部 4 からの排気中の燃焼灰等を分離して捕集して回収する。排気処理装置 5 によって分離回収された燃焼灰は、後述するアル

カリ性水溶液生成部 8 1 に供給されてもよい。

[0031] 炭酸カルシウム回収装置 8 は、以上のような C F B ボイラで燃焼されたバイオマス燃料等のカルシウム含有燃料等の燃焼灰から炭酸カルシウムを回収する装置である。炭酸カルシウム回収装置 8 は、アルカリ性水溶液生成部 8 1 と、残渣分離部 8 2 と、炭酸カルシウム溶出部 8 3 と、残渣回収部 8 4 と、炭酸カルシウム析出部 8 5 と、炭酸カルシウム回収部 8 6 を備える。

[0032] アルカリ性水溶液生成部 8 1 は、バイオマス燃料等のカルシウム含有燃料の燃焼後のカルシウム含有燃焼灰に水を加えてアルカリ性水溶液を生成する。本発明者らの独自の検討の結果、C F B ボイラ等においてバイオマス燃料を使用した場合の燃焼灰には、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの形態でカルシウムが含まれていることが判明した。このような燃焼灰に水を加えると酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムが水に溶ける。酸化カルシウムが水に溶けると、化学反応式「 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ 」に従って水酸化カルシウムを含むアルカリ性水溶液が生成される。また、水酸化カルシウムが水に溶けると、そのまま水酸化カルシウム水溶液になる。なお、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと共に燃焼灰に含まれる炭酸カルシウムは水に溶けない。

[0033] 残渣分離部 8 2 は、アルカリ性水溶液生成部 8 1 によって生成されたアルカリ性水溶液（水酸化カルシウム水溶液）から炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を分離する。前述のように、燃焼灰中の炭酸カルシウムは水またはアルカリ性水溶液に溶けずに固体として存在しているため、残渣分離部 8 2 における固液分離処理によって、液体としての水酸化カルシウム水溶液と、固体としての炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を効果的に分離できる。残渣分離部 8 2 によって分離される固体状の残渣には、炭酸カルシウムに加えて他の各種の固体成分（例えば、ケイ素や硫黄を含むもの）も含まれる。なお、残渣分離部 8 2 は、固体と液体を完全に分離するのではなく、分離後の固体状の残渣が液体（水または水酸化カルシウム水溶液）に浸る程度に（不完全に）固液分離処理を施すのが好ましい。後述する炭酸カルシウム溶出部 8

3における残渣に対する処理では、ある程度の液体が存在するのが好ましいためである。

[0034] 炭酸カルシウム溶出部83は、残渣分離部82によって分離された固体状の残渣に二酸化炭素を加えることで、炭酸カルシウムを溶出させる。具体的には、残渣に二酸化炭素を加えると、化学反応式「 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 」に従って、炭酸カルシウム「 CaCO_3 」が炭酸水素カルシウム「 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 」として溶出する。この化学反応式中の水「 H_2O 」は、残渣分離部82が固体状の残渣を浸す程度に分離した液体に含まれる水分である。また、この化学反応式中の二酸化炭素「 CO_2 」は、C F Bボイラの排気から供給されるのが好ましい。例えば、排気処理装置5によって燃焼灰、煤、粉塵等が除去された後の清浄化された排気の全部または一部が、炭酸カルシウム溶出部83に供給されてもよい。このような二酸化炭素を含むC F Bボイラの排気が、液体に浸った固体状の残渣または当該液体に吹き込まれる（バブリングされる）ことで、炭酸水素カルシウムが効果的に溶出する。

[0035] 残渣回収部84は、炭酸カルシウム溶出部83において炭酸カルシウムまたは炭酸水素カルシウムが溶出した後の固体状の残渣を回収する。炭酸カルシウム溶出部83において炭酸カルシウムが溶出しているため、残渣回収部84が回収する固体状の残渣には炭酸カルシウムがほとんど含まれていない。このため、燃焼灰からの炭酸カルシウムの回収を主目的とする炭酸カルシウム回収装置8にとっては不純物である、炭酸カルシウムをほとんど含まない残渣（例えば、ケイ素や硫黄を含む固体成分）を効果的に回収できる。

[0036] 炭酸カルシウム析出部85は、炭酸カルシウム溶出部83によって溶出された炭酸カルシウムに、アルカリ性水溶液生成部81によって生成されて残渣分離部82によって分離されたアルカリ性水溶液（水酸化カルシウム水溶液）を加えることで、固体状の炭酸カルシウムを析出させる。具体的には、炭酸カルシウム析出部85は、アルカリ性水溶液（水酸化カルシウム水溶液）によってアルカリ性を高めることで、炭酸カルシウム溶出部83において溶出した炭酸水素カルシウムを炭酸カルシウムとして析出させる。

[0037] 図2に示されるように、二酸化炭素「 CO_2 」、炭酸水素イオン「 HCO_3^- 」、炭酸イオン「 CO_3^{2-} 」は、溶液のpH（水素イオン指数）に応じて存在割合が変化する。例えば、炭酸カルシウム溶出部83において炭酸水素カルシウムが溶出した際の溶液は、炭酸水素イオン「 HCO_3^- 」が優勢な中程度のpH領域にある。このような略中性（または弱アルカリ性）の炭酸水素カルシウム水溶液に、アルカリ性水溶液生成部81によって生成された強アルカリ性の水酸化カルシウム水溶液を加えると、溶液のアルカリ性が高まって炭酸イオン「 CO_3^{2-} 」が優勢な高pH領域に遷移する。このように強アルカリ性の溶液中で大量に生成される炭酸イオンは、カルシウムイオンと結合して炭酸塩としての炭酸カルシウムを生成する。炭酸カルシウムは水に溶けないため、炭酸カルシウム析出部85において効果的に固体状の炭酸カルシウムが析出される。なお、溶液のアルカリ性を高めるためのアルカリ性水溶液が、炭酸カルシウム回収装置8内（アルカリ性水溶液生成部81）で得られるため、炭酸カルシウム回収装置8外からアルカリ性水溶液を調達する必要性を低減できるという利点もある。

[0038] 炭酸カルシウム析出部85における化学反応は、化学反応式「 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 」によって表される。この化学反応式の左辺の第1項「 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 」は、残渣分離部82によって分離された固体（燃烧灰に含まれる炭酸カルシウム由来）に由来し、第2項「 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 」は、残渣分離部82によって分離された液体（燃烧灰に含まれる酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウム由来）に由来する。このように、燃烧灰に含まれるカルシウムは、残渣分離部82によって固体側と液体側に分離されるものの、最終的には炭酸カルシウム析出部85によって固体状の炭酸カルシウムとしてまとめて析出される。従って、燃烧灰に酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含む複数の形態でカルシウムが含まれている場合であっても、効果的に炭酸カルシウムを析出させて回収できる。

[0039] 炭酸カルシウム回収部86は、炭酸カルシウム析出部85によって析出された固体状の炭酸カルシウムを回収する。具体的には、炭酸カルシウム回収

部 8 6 は、固液分離処理によって、化学反応式「 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 」の右辺の第 1 項である固体としての炭酸カルシウムと、第 2 項である液体としての水を分離する。炭酸カルシウム回収部 8 6 において固体状の炭酸カルシウムが分離回収された後の水は、アルカリ性水溶液生成部 8 1 に環流されて燃焼灰に加えられる。このように、炭酸カルシウム回収装置 8 内で水を循環させることで、効率的に炭酸カルシウム回収装置 8 を稼働できる。

[0040] 本実施形態に係る炭酸カルシウム回収方法を、4gの燃焼灰および500mlの水（アルカリ性水溶液生成部 8 1）に対して、400ml/minの二酸化炭素含有ガス（二酸化炭素の割合が15%となるように窒素と混合されたガス）を用いて行った（炭酸カルシウム溶出部 8 3）ところ、0.41gの炭酸カルシウムが得られた。これに対して、同一の条件で特許文献 1 に係る炭酸カルシウム回収方法を行ったところ、0.06gの炭酸カルシウムが得られた。

[0041] 特許文献 1 の方法では、燃焼灰からの液体成分（酸化カルシウム由来）のみから炭酸カルシウムの析出が行われるため、燃焼灰からの固体成分（炭酸カルシウム由来）に含まれるカルシウムが回収されずに無駄になってしまったためと考えられる。また、特許文献 1 における炭酸カルシウムの析出は、二酸化炭素のバブリングによって行われるが、図 2 に示されるように溶液の pH が低い場合には炭酸イオンの存在割合が低くなるため、析出効率が悪くなったためとも考えられる。

[0042] これに対して、本実施形態によれば、燃焼灰からの液体成分（酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウム由来）および固体成分（炭酸カルシウム由来）の両方から、効果的に炭酸カルシウムを回収できる。更に、炭酸カルシウムの析出が高 pH 領域で行われるため、炭酸カルシウムの析出効率を高められる。また、C F B ボイラの排気中の二酸化炭素が炭酸カルシウムとして分離回収されるため、地球温暖化等の対策としてのいわゆる CCS（Carbon Capture and Storage：二酸化炭素貯留）も実現できる。

[0043] 以上、本発明を実施形態に基づいて説明した。例示としての実施形態にお

ける各構成要素や各処理の組合せには様々な変形例が可能であり、そのような変形例が本発明の範囲に含まれることは当業者にとって自明である。

[0044] なお、実施形態で説明した各装置や各方法の構成、作用、機能は、ハードウェア資源またはソフトウェア資源によって、あるいは、ハードウェア資源とソフトウェア資源の協働によって実現できる。ハードウェア資源としては、例えば、プロセッサ、ROM、RAM、各種の集積回路を利用できる。ソフトウェア資源としては、例えば、オペレーティングシステム、アプリケーション等のプログラムを利用できる。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明は炭酸カルシウム回収方法等に関する。

符号の説明

[0046] 1 燃烧部、5 排気処理装置、8 炭酸カルシウム回収装置、11 火炉、81 アルカリ性水溶液生成部、82 残渣分離部、83 炭酸カルシウム溶出部、84 残渣回収部、85 炭酸カルシウム析出部、86 炭酸カルシウム回収部。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含む燃焼灰に水を加え、当該水に当該酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを溶かすことで水酸化カルシウムを含むアルカリ性水溶液を生成するアルカリ性水溶液生成ステップと、
前記アルカリ性水溶液から前記炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を分離する残渣分離ステップと、
前記残渣に二酸化炭素を加えることで、前記炭酸カルシウムを溶出させる炭酸カルシウム溶出ステップと、
溶出された前記炭酸カルシウムに前記アルカリ性水溶液を加えることで、固体状の前記炭酸カルシウムを析出させる炭酸カルシウム析出ステップと、
を備える炭酸カルシウム回収方法。
- [請求項2] 前記炭酸カルシウム溶出ステップでは、前記残渣に二酸化炭素を加えることで、前記炭酸カルシウムが炭酸水素カルシウムとして溶出する、請求項1に記載の炭酸カルシウム回収方法。
- [請求項3] 前記炭酸カルシウム析出ステップでは、前記アルカリ性水溶液によってアルカリ性を高めることで、前記炭酸水素カルシウムを前記炭酸カルシウムとして析出させる、請求項2に記載の炭酸カルシウム回収方法。
- [請求項4] 前記炭酸カルシウム析出ステップにおいて固体状の前記炭酸カルシウムを析出させた後の水が、前記アルカリ性水溶液生成ステップにおいて前記燃焼灰に加えられる、請求項1から3のいずれかに記載の炭酸カルシウム回収方法。
- [請求項5] 前記燃焼灰は、ボイラにおける燃料の燃焼後の灰であり、
前記炭酸カルシウム溶出ステップにおいて、前記ボイラの排気を前記残渣に加えることで、当該排気に含まれる前記二酸化炭素が当該残渣に加えられる、

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭酸カルシウム回収方法。

[請求項6] 前記炭酸カルシウム溶出ステップ後および前記炭酸カルシウム析出ステップ前の固体状の前記残渣を回収する残渣回収ステップを更に備える、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭酸カルシウム回収方法。

[請求項7] 前記燃焼灰は、バイオマス燃料の燃焼後の灰である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭酸カルシウム回収方法。

[請求項8] 酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含む燃焼灰に水を加え、当該水に当該酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを溶かすことで水酸化カルシウムを含むアルカリ性水溶液を生成するアルカリ性水溶液生成部と、

前記アルカリ性水溶液から前記炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を分離する残渣分離部と、

前記残渣に二酸化炭素を加えることで、前記炭酸カルシウムを溶出させる炭酸カルシウム溶出部と、

溶出された前記炭酸カルシウムに前記アルカリ性水溶液を加えることで、固体状の前記炭酸カルシウムを析出させる炭酸カルシウム析出部と、

を備える炭酸カルシウム回収装置。

[請求項9] 酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを含む燃焼灰に水を加え、当該水に当該酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを溶かすことで水酸化カルシウムを含むアルカリ性水溶液を生成するアルカリ性水溶液生成ステップと、

前記アルカリ性水溶液から前記炭酸カルシウムを含む固体状の残渣を分離する残渣分離ステップと、

前記残渣に二酸化炭素を加えることで、前記炭酸カルシウムを溶出させる炭酸カルシウム溶出ステップと、

溶出された前記炭酸カルシウムに前記アルカリ性水溶液を加えることで、固体状の前記炭酸カルシウムを析出させる炭酸カルシウム析出

ステップと、

をコンピュータに実行させる炭酸カルシウム回収プログラム。