

平成24年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

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
(K2414,)K2355, K22017

平成25年3月

東北大学大学院工学研究科 亀田知人

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成22年度～平成24
年度

所 管 環境省

国庫補助金 23,370,000 円

研究課題名 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

研究期間 平成22年4月1日～平成25年3月31日

研究代表者名 亀田知人(東北大学大学院工学研究科)

目次

総合研究報告書概要	5
本文	
第1章 緒論	11
1.1 社会的背景	11
1.2 マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物とマグネシウム-アルミニウム酸化物	12
1.3 本研究の目的	14
第2章 気固液反応による Mg-Al 酸化物での SO _x 及び NO _x の処理	16
SO _x の単独処理	16
2.1 緒言	16
2.2 実験	16
2.3 結果と考察	17
2.4 結言	19
NO _x の単独処理	19
2.5 緒言	19
2.6 実験	20
2.7 結果と考察	21
2.8 結言	25
SO _x 及び NO _x の同時処理	26
2.9 緒言	26
2.10 実験	26
2.11 結果と考察	26
2.12 結言	32
第3章 固液反応による Mg-Al 酸化物での SO _x 及び NO _x の処理	33
SO _x の処理	33
3.1 緒言	33
3.2 実験	33
3.3 結果と考察	33
3.4 結言	38
NO _x の処理	38
3.5 緒言	38
3.6 実験	38
3.7 結果と考察	38
3.8 結言	42
第4章 SO ₄ 型 Mg-Al LDH 及び NO ₃ 型 Mg-Al LDH の熱分解による脱硫と脱硝	43
SO ₄ 型 Mg-Al LDH	43
4.1 緒言	43
4.2 実験	43
4.3 結果と考察	44
4.4 結言	48
NO ₃ 型 Mg-Al LDH	49
4.5 緒言	49
4.6 実験	49

4.7 結果と考察	50
4.8 結言	55
第5章 結論	56
第6章 参考文献	57
第7章 研究発表	58
第8章 知的所有権の取得状況	61
研究概要図	62
英文概要	63

- ・ 研究課題名＝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
- ・ 研究番号＝（K 2 4 1 4,） K 2 3 5 5, K 2 2 0 1 7
- ・ 国庫補助金精算所要額（円）＝23,370,000
- ・ 研究期間（西暦）＝2010-2013
- ・ 研究代表者名＝亀田知人（東北大学大学院工学研究科）

- ・ 研究目的

脱硫と脱硝を同時に行う同時脱硫・脱硝法として、活性炭吸着法が挙げられる。活性炭吸着法は、活性炭または活性コークスにより排ガス中の SO_x を吸着し、 NO_x は活性炭の触媒作用により、アンモニアで窒素に還元させる技術である。排ガス中の SO_x は脱硫塔の活性炭により容易に吸着され、硫酸あるいはアンモニアを注入した場合、硫酸アンモニウムの形で捕捉される。しかし、活性炭の吸着能力には限界があり再生が必要となるため、 SO_x を吸着した活性炭は、再生塔に送られて $400\sim 500^\circ\text{C}$ で加熱再生された後、再び吸着塔に送られて循環利用される。また、活性炭は、アンモニア接触還元法で使われる金属触媒と同じく、アンモニア存在下で NO_x を還元する触媒として働く。活性炭吸着法だけでは、湿式石灰石-石膏法排ガス脱硫と酸化チタン系触媒を用いる排ガス脱硝を組み合わせただけの場合のような高い性能は達成できないこと、安価な活性炭製造技術の開発などが課題として挙げられる。

本研究では、上述の問題を解決する新規処理法として、気固液反応、固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理技術を開発する。捕捉した SO_x 及び NO_x の高濃度硫酸、硝酸としての回収、Mg-Al 酸化物の再生及び SO_x 及び NO_x 処理への繰り返し利用を検討する。

- ・ 研究方法

1) 気固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理

単独処理

SO_2 、 NO_2 が Mg-Al 酸化物スラリー（Mg-Al 酸化物と水を混合したもの）に溶解し、再水和反応が起きると仮定して、式(1)、(2)に基づき化学量論量と温度の影響を検討した。Mg-Al 酸化物スラリーに、ガス（ SO_2 または NO_2 : 200ppm、 N_2 : balance）を 300 mL/min で 180 min 流通し、ガス分析計で測定した出口ガス濃度から SO_2 または NO_2 除去率を算出した。スラリーの固液分離後、ろ液中のアニオン量をイオンクロマトグラフィーで分析し、Mg-Al 系層状複水酸化物（Mg-Al LDH : Mg-Al LDH を仮焼すると Mg-Al 酸化物が得られる。Mg-Al 酸化物をアニオンを含む水溶液に投入すると Mg-Al LDH が再生する。）による除去率を算出した。Mg-Al 酸化物の循環利用のためには、Mg-Al LDH による除去率を高くするこ

とが重要となる。対照実験として、MgO スラリーを用いた同様の除去実験を行った。この時、化学量論量 2.0 の Mg-Al 酸化物量と同量の MgO を使用し、温度は 40℃に設定した。

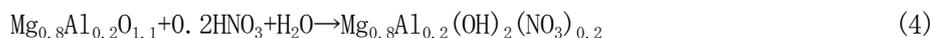
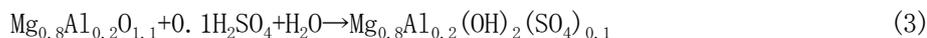


同時処理

Mg-Al 酸化物スラリーに SO₂ と NO₂ の混合ガス (SO₂ : 200ppm、NO₂ : 200ppm、N₂ : balance) を流通して上記と同様の実験を行い、化学量論量の影響を検討した。

2) 固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理

Mg/Al モル比 4 の NO₃ 型 Mg-Al LDH を 500℃で 2h 仮焼したものを試料とした。0.005~0.2N SO_x 洗浄水 (H₂SO₄) あるいは NO_x 洗浄水 (HNO₃) 20ml に、式(3)、(4)に従った化学量論量 1~2 倍あるいは 0.2g の試料を投入し、10~60℃において最大 1 週間振とうした。



反応後の懸濁液は pH 測定後ろ過し、ろ液は IC 及び ICP-AES、固体は XRD にて分析した。

3) SO₄ 型 Mg-Al LDH 及び NO₃ 型 Mg-Al LDH の熱分解による脱硫と脱硝

SO₄ 型 Mg-Al LDH、NO₃ 型 Mg-Al LDH を TG-MS により分析した。また、試料 0.5g を空気流通下、TG-MS により求めたガスの生成温度域で熱分解した。発生したガスは水によりトラップし、トラップ中のアニオンを IC により分析した。

・結果と考察

1) 気固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理

単独処理

Fig. 1 に SO₂ の除去率の分布 (水への吸収、LDH による除去) に及ぼす化学量論量の影響を示す。化学量論量 1.0 で、SO₂ 除去率は 99%以上となったが、Mg-Al LDH による除去率は 34%と低かった。これは、SO₂ の溶解により生成する SO₃²⁻ が Mg-Al 酸化物と反応して放出される OH⁻ が Mg-Al LDH 層間に取り込まれることや、SO₂ の溶解による H⁺ の放出により、Mg-Al 酸化物や Mg-Al LDH が溶解するためと考えられる。しかし、Mg-Al LDH による除去率は化学量論量の増加に伴い増加し、化学量論量 5.0 で 99%以上を達成した。また、MgO スラリーを用いた時も SO₂ 除去率は 99%以上となったが、MgO による除去率は 1.9%であり、MgO では SO₂ を吸着できないことが分かった。Fig. 2 に NO₂ の除去率の分布に及ぼす化学量論量の影響を示す。NO₂ 除去率はどの化学量論量でも約 40%であった。これは、NO₂ の水への吸収が起こりにくいことが原因である。MgO スラリーを用いた場合、MgO による除去率は 31%であり、この時 NO₂ は水と反応して NO₃⁻ や NO₂⁻ になり、MgO 表面に吸着して除去されると考えられる。化学量論量 2.0、40℃において、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた場合、Mg-Al LDH 生成による除去率は 40%であり、MgO による除去率よりも高かったことから、表面吸着と再水和反応の両方で NO₂ が除去されたと考えられる。

同時処理

Fig. 3 に SO₂ と NO₂ 除去率の分布に及ぼす化学量論量の影響を示す。まず、化学量論量 2.0 について単独除去と同時除去の比較を行う。Fig. 1 と比較すると、SO₂ は単独、同時に問わず高い割合で除去さ

れ、Mg-Al LDH による除去率も同程度となった。一方、Fig. 2 と比較すると、NO₂ の除去率は単独から同時にすることで 44%から 77%に増加したが、Mg-Al LDH による除去率は 37%から 22%に減少した。同時除去の際、(5)式のように SO₃²⁻が NO₂ と反応し、NO₂ の水への吸収が増加するが、NO₃⁻や NO₂⁻は SO₃²⁻や SO₄²⁻、再水和反応で生成する OH⁻よりも Mg-Al LDH に取り込まれにくいいため、NO₂ の Mg-Al LDH による除去率が減少したと考えられる。次に化学量論量の影響について考察する。SO₂ は化学量論量によらず高い割合で除去され、Mg-Al LDH による除去率は化学量論量の増加に伴い増加した。一方、NO₂ の除去率は化学量論量の増加に伴い減少した。これは化学量論量の増加に伴い Mg-Al LDH に取り込まれる SO₃²⁻の量が増加し、NO₂ との反応が進まなくなったためと考えられる。



2) 固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理

硫酸処理

SO₄²⁻の除去率は 30°C、24h において量論 1 倍で 85%、量論 1.5 倍で 99%となり、NO₃⁻の除去と比較し、大きな値となった。これは SO₄²⁻が NO₃⁻より電荷密度が大きく Mg-Al 酸化物との反応が容易であったためである。ln{1/(1-x)} vs 時間プロットを行ったところ、直線の切片が 0 とならなかった (Fig. 4)。これは層間へのインターカレーション以外に試料表面への吸着が起こったためだと考える。見かけの反応速度定数は 10、30、60°C においてそれぞれ 2.0×10⁻³、4.4×10⁻³、5.3×10⁻²min⁻¹であり、アレニウスプロットより求めた活性化エネルギーは 52kJ/mol となった。Fig. 5 に示すように、硫酸処理の吸着等温線は Langmuir 型の等温線となった。Langmuir フィッティングにより、飽和吸着量 q_m=2.2mmol/g、吸着平衡定数 K_L=3.7 l/mmol となった。

硝酸処理

NO₃⁻の除去率は 30°C において 24h では量論 1 倍で 72%、量論 2 倍で 99%となり、Mg-Al 酸化物による NO₃⁻の除去が可能であることがわかった。反応の進行に伴い pH は急激に上昇し、9 前後で一定となり、酸の中和が確認できた。(4)式の反応は H₂O が大過剰で存在するため、擬一次反応とみなせる。したがって、反応率を x として、ln{1/(1-x)} vs 時間プロットを行ったところ、見かけの反応速度定数は 10、30、60°C においてそれぞれ 1.2×10⁻³、5.7×10⁻³、3.6×10⁻²min⁻¹となった (Fig. 6)。この結果を用いたアレニウスプロットから反応の活性化エネルギーは 53kJ/mol であり化学反応律速として妥当な値を示した。Fig. 7 に硝酸処理の吸着等温線を示す。ただし、この時最大 52%の Mg²⁺の溶解が見られたため、溶解した分を除いて平衡吸着量 q_eを算出した。等温線は平衡濃度 174 mmol/l の点を除いて、Langmuir 型となった。Langmuir フィッティングにより、飽和吸着量 q_mは 3.7 mmol/g、吸着平衡定数 K_Lは 1.8 l/mmol であった。

3) SO₄型 Mg-Al LDH 及び NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解による脱硫と脱硝

Fig. 8 に SO₄型 Mg-Al LDH の熱分解によるアニオン脱離率を示す。トラップ中には SO₂あるいは SO₃の吸収により SO₄²⁻と SO₃²⁻が検出された。脱離反応は 800°Cではほとんど起こらず、1000°C、60min でほぼ完全に進行した。800°Cでは Mg-Al 酸化物の他スピネル (MgAl₂O₄) と MgSO₄ が生成し、900°Cで Mg-Al 酸化物が LDH 構造を再生しない MgO に転換した。さらに 1000°Cで MgSO₄ が完全に分解し MgO とスピネルの混合物となった。以上の結果より、SO₄型 Mg-Al LDH を熱分解すると、MgO とスピネルが生成するため、Mg-Al 酸化物の循環利用は困難であるものの、脱硫反応は可能であることがわかった。Fig. 9 に NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解によるアニオン脱離率を示す。トラップ中には NO₃⁻及び NO₂⁻が検出された。

これは試料の熱分解により生成する NO_2 が二量化後、水和することで HNO_3 、 HNO_2 になったためと考えられる。脱硝反応は 600°C において 15min、 500°C において 30min で終了した。反応後の試料は、いずれの時間、温度でも Mg-Al 酸化物のみが生成した。熱分解後の試料は硝酸を処理でき、 NO_3 型 Mg-Al LDH が生成したため、Mg-Al 酸化物の循環利用の可能性を示すことができた。

・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、 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、排ガス中の SO_x 及び NO_x を、Mg-Al 酸化物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_x 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_x 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_x を N_2 に還元する。しかし、排ガス中の SO_x 及び NO_x を同時処理する場合には、多段プロセスを設けなければならない。それは、 SO_x は石灰による処理、 NO_x 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、Mg-Al 酸化物は、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、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。

・研究成果の実現可能性

石炭火力発電所では、ボイラーから $20000 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ のばいじんが発生する。ばいじんには重金属が含まれているため、石炭や廃棄物の燃焼に伴い、金属蒸気が発生する。ばいじんや金属蒸気は、Mg-Al 酸化物の機能に影響を与える可能性がある。研究成果の実用化にあたり、この技術的な課題を解決するために、今後は、実験室スケールの小型燃焼炉を作製して石炭や廃棄物を燃焼し、発生する排ガス中の SO_x 及び NO_x を Mg-Al 酸化物により処理を行う必要がある。その処理に及ぼすばいじん及び金属蒸気の影響を明らかにする必要がある。また、 SO_x 及び NO_x の処理に伴う Mg-Al 酸化物の物理的性状変遷の検討や歩留まりの評価を行う必要がある。これらの技術的課題を検討した後に、既存の排煙脱硫法、排煙脱硝法と、Mg-Al 酸化物による SO_x 及び NO_x 処理法との経済性の比較を行う必要がある。研究成果の実用化のためには、今後も継続的な研究を続けていく必要がある。波及効果については、前述のように、安価な吸着剤を使って、簡便な工程によって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と考えられる。

・結論

Mg-Al 酸化物スラリーは再水和反応により SO_2 を除去できることがわかった。また、化学量論量、温度によらず、 SO_2 はほぼ完全に除去された。Mg-Al 酸化物を用いた硫酸の処理において、 SO_4^{2-} 除去率は量論 1 倍で 85%、量論 1.5 倍でほぼ 100% 除去可能であった。 SO_4^{2-} の除去は主に擬一次反応であり、反応の活性化エネルギーは 52.1 kJ/mol となり化学反応律速として妥当な値を示した。 SO_4^{2-} の吸着等温線は Langmuir 型に近似でき、飽和吸着量は 2.5 mmol/g 、吸着平衡定数は 0.91 であった。 SO_4 型 Mg-Al LDH の熱分解において、アニオンが脱離・分解し、 SO_2 、 SO_3 、 O_2 を生成する。アニオンの脱離は 1000°C 、

2h でほぼ完全に進行した。800°Cでは Mg-Al 酸化物の他スピネル($MgAl_2O_4$)と $MgSO_4$ が生成し、900°Cで Mg-Al 酸化物が LDH 構造を再生しない MgO に転換した。さらに 1000°Cで $MgSO_4$ が完全に分解し MgO とスピネルの混合物となった。

また、 NO 及び NO_2 は Mg-Al 酸化物スラリーを用いて処理可能であると考えられる。しかし、 NO は表面吸着により除去され、また、除去率も低いため、 NO を NO_2 に酸化してから処理することが望まれる。また、 NO_2 の除去率は H_2O への吸収により制限されるため、 NO_2 の H_2O への吸収量を増加させる必要があると考える。Mg-Al 酸化物による硝酸の処理において、 NO_3^- の除去率は化学量論量の増加に伴い大きくなった。Mg-Al 酸化物の再水和反応による NO_3^- の除去は、擬一次反応式に従い、反応の活性化エネルギーは 52.9kJ/mol であり、化学反応律速として妥当な値を示した。 NO_3^- の吸着等温線は溶解の影響が無視できる範囲で Langmuir 型となり、 NO_3^- の除去が NO_3^- とホスト層の相互作用により起きていることが示唆された。飽和吸着量は 4.2mmol/g、吸着平衡定数は 0.94 となった。Mg/Al モル比 4 の NO_3^- 型 Mg-Al LDH の熱分解により、 H_2O 、 NO_2 と O_2 が生成することを確認した。熱分解により生成した NO_2 および O_2 の H_2O への吸収により、 HNO_3 と HNO_2 が生成することを明らかにした。脱硝反応は 500°Cでは 30min、600°Cでは 15min でほぼ完全に進行し、反応後の生成物は Mg-Al 酸化物のみだった。熱分解後の試料は希硝酸を処理し、 NO_3^- 型 Mg-Al LDH が再生した。

別添：図

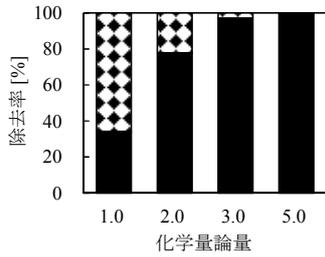


Fig.1 SO₂除去率の分布に及ぼす化学量論量の影響 (固液比: 2.0 wt%、温度: 25°C)
(▨ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH)

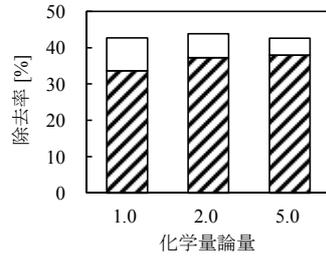


Fig.2 NO₂除去率の分布に及ぼす化学量論量の影響 (固液比: 1.0 wt%、温度: 25°C)
(□ NO₂ in H₂O、▨ NO₂ in LDH)

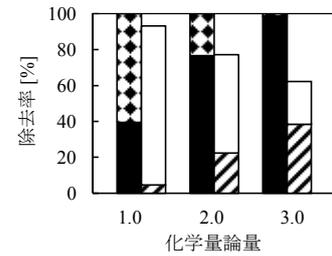


Fig.3 SO₂とNO₃除去率の分布に及ぼす化学量論量の影響 (固液比: 2.0 wt%、温度: 25°C)
(▨ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、□ NO₂ in H₂O、▣ NO₂ in LDH)

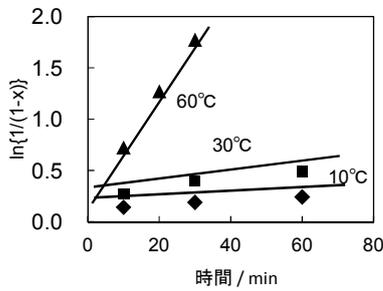


Fig.4 Mg-Al酸化物による硫酸処理におけるln{1/(1-x)} vs 時間プロット (化学量論量1倍)

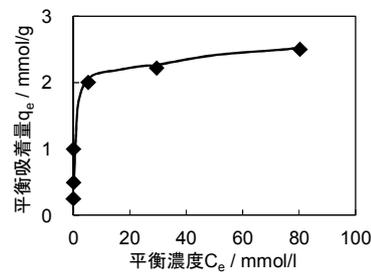


Fig.5 Mg-Al酸化物による硫酸処理の吸着等温線

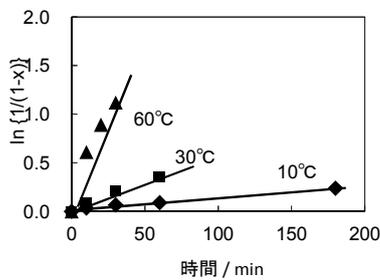


Fig.6 Mg-Al酸化物による硝酸処理におけるln{1/(1-x)} vs 時間プロット (化学量論量1倍)

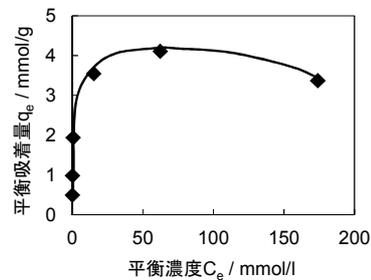


Fig.7 Mg-Al酸化物による硝酸処理の吸着等温線

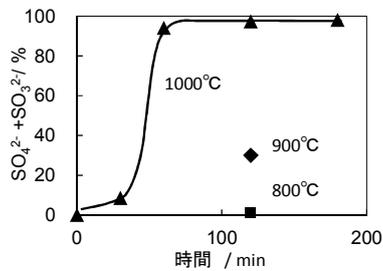


Fig.8 SO₄型Mg-Al LDHの熱分解によるアニオン脱離率

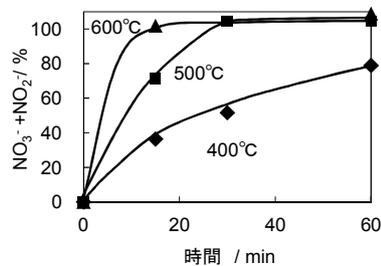


Fig.9 NO₃型Mg-Al LDHの熱分解によるアニオン脱離率

第1章 緒論

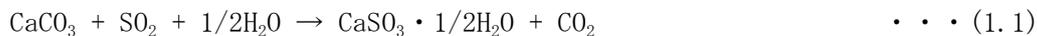
1.1 社会的背景

1.1.1 酸性排ガスによる環境問題

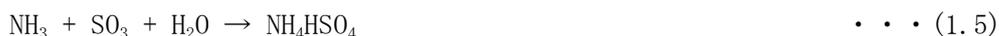
工業化や経済活動の進展に伴い、世界各国で大気汚染が問題となっている。大気汚染物質の代表的なものとして、硫黄酸化物(SO_x)と窒素酸化物(NO_x)が挙げられる。硫黄を含んだ化石燃料の燃焼により発生するSO_xはSO₂とSO₃であり、その大部分はSO₂である。また、燃焼に伴って発生する窒素酸化物はNOとNO₂であり、一般にNOとNO₂を併せてNO_xと呼んでいる。SO_x及びNO_xは酸性雨や呼吸器系疾患の原因となり、さらにNO_xは光化学スモッグの前駆物質の一つでもある。それらの主要発生源は自動車や航空機などの移動発生源と、発電所、工場及びビルなどの固定発生源とに大別される¹⁾。

1.1.2 現在の排煙脱硫・脱硝技術

SO_xの排出規制に対する発生源対策としては、輸入燃料の低硫黄化(重油の脱硫)、排煙脱硫等の対策が講じられてきている。排煙脱硫装置については、1966年から大型工業技術研究開発として研究開発が進められ、1970年から実用装置が稼働を始めた¹⁾。排煙脱硫の方式は石灰石-石膏法などの湿式法、スプレードライヤーなどの半乾式法及び活性炭吸着法などの乾式法に大別されるが、日本で実用化されているものの大部分は湿式法である。その中でも石灰石-石膏法は現在、電気事業用大形ボイラーの主力プロセスとなっている。これは、排ガスを除じんと冷却の目的で水と接触させ、その後SO₂を石灰スラリーに吸収させて、水に溶けにくい亜硫酸カルシウムを生じさせ、さらに空気を吹き込むことにより、石膏にして取り出すものである((1.1)、(1.2)式)。石膏ボードの原料としての排煙脱硫石膏の割合は、平成10年において20.1%であったが、平成20年には38.8%まで占めるようになった。



一方、固定発生源からのNO_x排出防止技術としては、NO_x抑制技術(燃焼改善、燃料改善)と排煙脱硝技術がある。NO_x処理にも乾式法と湿式法があるが、NO_xの水への溶解度がSO_xに比較して低く、NO_xからの窒素を大気へ放出でき、水処理も不要なため、乾式法が主流になっている。その中でもアンモニア接触還元法が最も多い。アンモニア接触還元法は、排ガス中にアンモニアを注入し、触媒の作用によりNO_xを窒素と水蒸気とに還元するものであり((1.3)、(1.4)式)、250~450℃で高い脱硝率を達成できる。現在用いられている脱硝触媒は、酸化チタン(IV)を担体とし、酸化バナジウムを活性金属とするもの(TiO₂-V₂O₅)である。しかし、脱硝に用いたアンモニアの一部が未反応のまま排ガス中に残り、熱交換器中でガス温度が低下すると、ガス中のSO₃と反応して硫酸水素アンモニウムを生成し((1.5)式)、この硫酸水素アンモニウムが配管を腐食したり、閉塞したりするという問題がある。



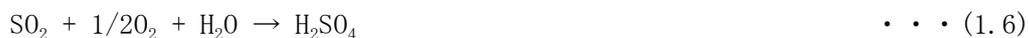
このように脱硫と脱硝は連続で行われているが、脱硫装置と脱硝装置をそれぞれ必要とするため、大きな設備規模を要するという問題がある。したがって、近年、SO_x及びNO_xを含む排ガスの脱硫及び脱硝には同時脱硫・脱硝が可能な方法を採用するのが望ましいとして、同時脱硫・脱硝技術の開発が進められている。

1.1.3 同時脱硫・脱硝技術

脱硫と脱硝を同時に行う同時脱硫・脱硝法として、活性炭吸着法と電子ビーム法が挙げられる¹⁻⁴⁾。

活性炭吸着法は、活性炭または活性コークスにより排ガス中のSO_xを吸着し、NO_xは活性炭の触媒作用により、アンモニアで窒素に還元させる技術である。排ガス中のSO_xは脱硫塔の活性炭により容易に吸着され、硫酸あるいはアンモニアを注入した場合、硫酸アンモニウムの形で捕捉される((1.6)~(1.8)式)。しかし、活性炭の吸着能力には限界があり再生が必要となるため、SO_xを吸着した活性炭は、再生塔に送られて400~500℃で加熱再生された後、再び吸着塔に送られて循環利用される。また、活性炭は、アンモニア接触還元法で使われる金属触媒と同じく、アンモニア存在下でNO_xを還元する触媒として働く((1.3)式)。活性炭吸着法だけでは、湿式石灰石-石膏法排ガス脱硫と酸化チタン系触媒を用いる排ガス脱硝を組み合わせた場合のような高い性能は達成できないこと、安価な活性炭製造技術の開発などが課題として挙げられる²⁾。

脱硫反応



<アンモニア共存時>



脱硝反応

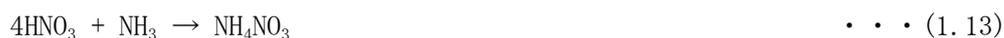


一方、電子ビーム法は排ガス中のSO_x及びNO_xと吹き込んだアンモニアとを電子ビームを照射して反応させ、微粒の硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムにして、後流の集塵機で回収する方法である。除去過程の反応式を(1.9)~(1.14)式に示す。本技術は高濃度のSO_x、NO_xを高効率で同時除去できること、廃水処理の必要がないこと、副生物である硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムが肥料として利用できることなど利点が多い。米国、ドイツなどで長く実証試験が行われ、日本においても実証試験が実施されたが、現在、その技術開発を中断している¹⁾。

活性種の生成



脱硫・脱硝反応



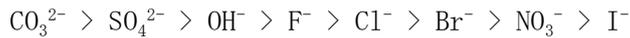
1.2 マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物とマグネシウム-アルミニウム酸化物

1.2.1 マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物の構造と性質

層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide : LDH) は、一般式 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ (A^{n-} : n 価アニオン、 M^{2+} : 2 価金属イオン、 M^{3+} : 3 価金属イオン、 x : $\text{M}^{2+}/\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$) で表され

る化合物であり、2 価金属の水酸化物 $M(OH)_2$ の M^{2+} の一部が M^{3+} で置換されることにより正電荷を帯びた八面体層からなるホスト層と、この正電荷を補償するアニオンと層間水からなるゲスト層で構成される⁵⁻⁷⁾。その中でも M^{2+} 及び M^{3+} をそれぞれ Mg^{2+} 及び Al^{3+} としたマグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物 (Mg-Al LDH) が一般的である。また、天然に存在するものとして、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表わされるヒドロタルサイト (Hydrotalcite) が知られている。3 価金属イオンには固溶限界があり、 $0.20 \leq x \leq 0.33$ が安定して LDH が生成する範囲である。

LDH はアニオン交換能を有し、ゲスト層に様々なアニオンを取り込むことができるが (インターカレート)、電荷密度が大きいアニオンほどインターカレートされやすく、その序列式は以下のようになっている。

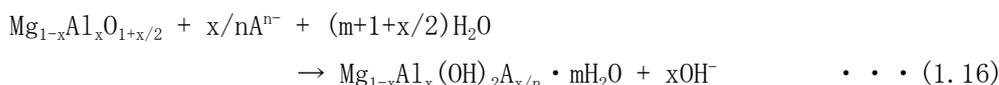
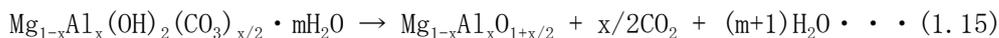


また、取り込んだアニオンの大きさにより、層間隙が変化する性質を持っており、以上のような性質を利用し、LDH は制酸剤や塩化ビニル樹脂の熱安定剤及び難燃剤として利用されている。

1.2.2 マグネシウム-アルミニウム酸化物の構造と性質

LDH を加熱するとまず層間水が脱離し、さらに加熱すると分解して酸化物となる。一般的に酸化物の合成には前駆体として CO_3^{2-} をインターカレートした CO_3 型 Mg-Al LDH が用いられる。この場合、 $300^\circ C$ までに層間水が脱離し、 $300 \sim 450^\circ C$ でホスト層の OH 基の縮合脱水が始まり、酸化マグネシウム (MgO) にアルミニウムが固溶した陽イオン欠陥を有する NaCl 型のマグネシウム-アルミニウム酸化物 (Mg-Al 酸化物) が生成する ((1.15) 式)⁸⁾。これは $800^\circ C$ 以上で MgO とスピネル ($MgAl_2O_4$) に分解する。V. R. L. Constantino らは、層間に OH^- を含む OH 型 Mg-Al LDH を仮焼した場合、 CO_3 型 Mg-Al LDH と同様の Mg-Al 酸化物が生成するが、 SO_4^{2-} をインターカレートした SO_4 型 Mg-Al LDH では SO_4^{2-} はほとんど脱離せず、Mg-Al 酸化物中に残存することを報告している⁹⁾。

Mg-Al 酸化物は、 H_2O 存在下で様々なアニオンを取り込み、LDH 構造を再生する性質を持つ (再水和反応) ((1.16) 式)。この反応は、通常のイオン交換反応とは異なり、イオン交換序列によらないため、イオン交換序列の低いアニオンも層間に取り込むことができる。この性質より、Mg-Al LDH と Mg-Al 酸化物は、理論上繰り返し利用が可能であると考えられる (Fig. 1.1)。ただし、MgO や $MgAl_2O_4$ は再水和が困難であることが知られている。



($Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$: CO_3 型 Mg-Al LDH、 $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$: Mg-Al 酸化物、 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_{2A_{x/n}} \cdot mH_2O$: Mg-Al LDH)

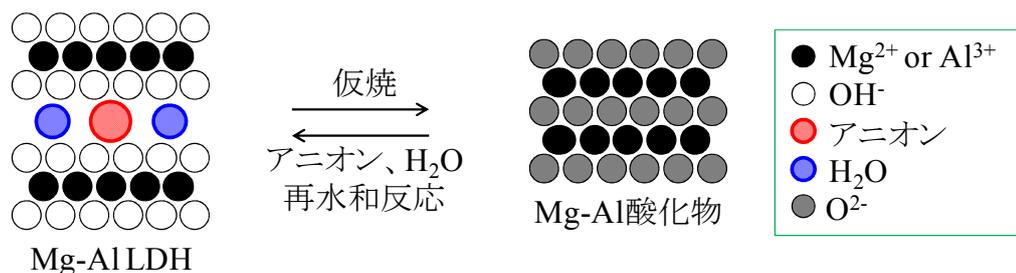


Fig. 1.1 Mg-Al LDH の仮焼と再水和反応

1.3 本研究の目的

Mg-Al LDH の仮焼及び再水和反応を利用した塩化物イオンの除去に関する研究として、代表研究者は、従来 Mg-Al 酸化物が溶解すると考えられていた酸性溶液において、Mg-Al 酸化物が(1.16)式に基づきプロトンを中和し、塩化物イオンを層間に取り込み、効果的に除去できることを見出している。また、Mg-Al 酸化物と水を混合した Mg-Al 酸化物スラリーで塩化水素ガスを再水和反応により除去可能であることを見出した。さらに Cl 型 Mg-Al LDH の仮焼により、Mg-Al 酸化物が再生し、同時に Cl^- を塩酸として回収可能なことを明らかにした。以上の知見から、Fig. 1.2 のように Mg-Al 酸化物の再水和反応と Cl 型 Mg-Al LDH の仮焼を利用して、塩酸あるいは塩化水素ガスの処理と塩酸の回収を行うプロセスを提案している。

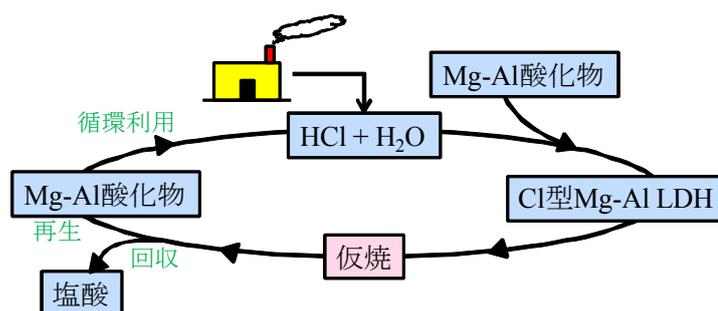


Fig. 1.2 Mg-Al 酸化物を用いた循環型塩酸廃液及び塩酸排ガス処理プロセス

また、上記の Mg-Al 酸化物による循環型酸処理プロセスを一般的な酸である硝酸、硫酸に対して適用を検討した例がある。そこで、Mg-Al 酸化物による循環型酸処理プロセスを、酸性排ガス処理に対しても適用できないかと着想した。Fig. 1.3 及び 1.4 に、Mg-Al 酸化物を利用した新規排煙脱硫法、新規排煙脱硝法の概念図を示す。

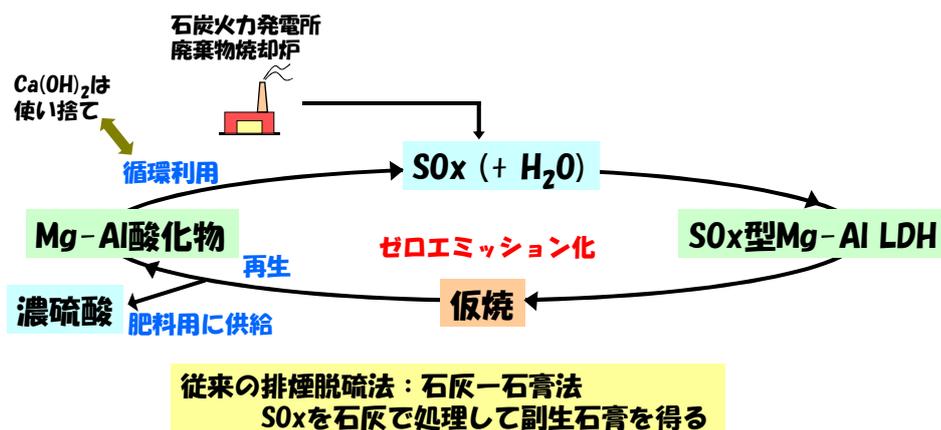


Fig. 1.3 Mg-Al 酸化物を利用した新規排煙脱硫法

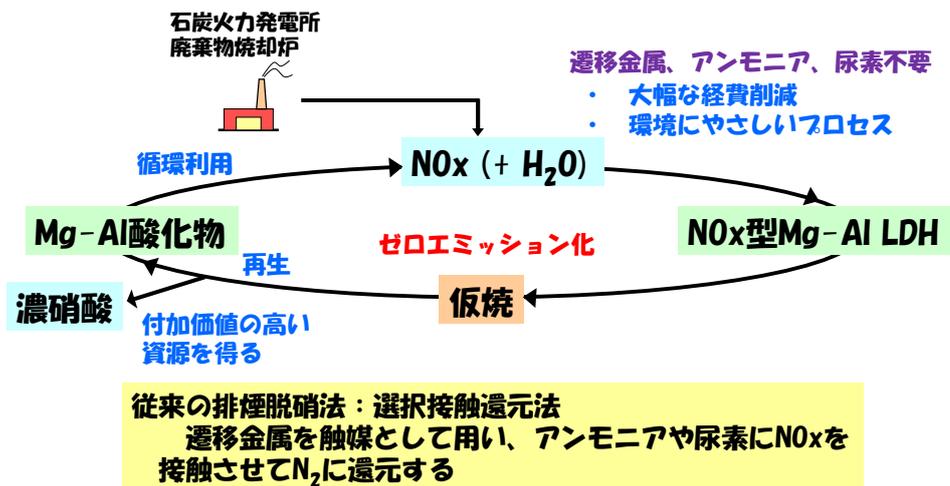


Fig. 1.4 Mg-Al 酸化物を利用した新規排煙脱硝法

Mg-Al 酸化物を利用した新規排煙脱硝法 (Fig. 1.3) では、 SO_x は石膏ではなく硫酸に変換する。また、大量に使い捨てられる石灰に対し、Mg-Al 酸化物は循環利用するため、吸収剤の使用量を大幅に減らすことができる。Mg-Al 酸化物を利用した新規排煙脱硝法 (Fig. 1.4) では、Mg-Al 酸化物は遷移金属に比べ非常に安価であるため経費削減が見込め、また、 NO_x を付加価値のある硝酸として資源化することができる。

本研究では、気固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理、固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理、処理により生成する SO_x 型 Mg-Al LDH 及び NO_x 型 Mg-Al LDH の熱分解による脱硫と脱硝を検討する。

第2章 気固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理

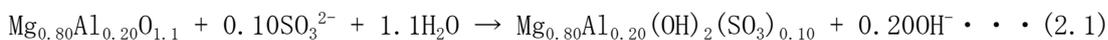
SO_x の単独処理

2.1 緒言

第1章で述べたように、本研究では Mg-Al 酸化物を用いた同時脱硫・脱硝の達成を目標とする。用いた Mg-Al 酸化物の化学組成は、Mg/Al モル比 3.9 である。続いて、Mg-Al 酸化物と水を混合した Mg-Al 酸化物スラリーを用いて SO₂ ガス処理実験を行った。SO₂ の除去に伴う Mg-Al 酸化物の再水和反応について調査し、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた SO₂ ガス処理の可能性を検討した。その際、SO₂ ガス処理に及ぼす化学量論比、温度及び流通ガスの影響を検討した。

2.2 実験

Fig. 2.1 に示す反応装置を用い、以下の手順により実験を行った。SO₂ が Mg-Al 酸化物スラリーに溶解し、再水和反応が起きると仮定する。その時 Mg-Al 酸化物が再水和反応により SO_x 成分である SO₃²⁻ を除去する反応式を(2.1)式に示す。また、両辺に H⁺ を足した反応式を(2.2)式に示す。



また、対照実験として、MgO のスラリーを用いた同様の除去実験を行った。この時、化学量論比 2 の Mg-Al 酸化物と同量の MgO を使用し、温度は 40°C に設定した。

- ① 化学量論比 1~5 の Mg-Al 酸化物とイオン交換水を混合した Mg-Al 酸化物スラリー(固液比 2.0 wt%) を反応管の下流に設置し、Mg-Al 酸化物スラリーをリボンヒーターで 25~60°C に昇温した。
- ② N₂ で反応器内を置換した後、SO₂ が 200ppm になるように流量を調節したガス (SO₂ : 200ppm, N₂ : balance) を、全ガス流量 300 mL/min で 3 時間 Mg-Al 酸化物スラリーに流通した。
- ③ 混合ガスの流通を止めて 15 分 N₂ でパージした後、Mg-Al 酸化物スラリーの pH を測定し、No. 5C のろ紙で固液分離した。固体生成物を 40°C で一晚減圧乾燥し、X 線回折装置で相同定した。ろ液中の SO₃²⁻ は不安定であるため、過酸化水素水で酸化させてから SO₄²⁻ 量をイオンクロマトグラフィーで分析した。

SO₂ 除去率(A)は、ガス分析計で分析した 3 時間経過時の出口 SO₂ 濃度から算出した。Mg-Al 酸化物スラリーに入った SO₂ は、一度 H₂O に溶解し SO₃²⁻ を生成した後、Mg-Al 酸化物に再水和反応によって捕捉されると考えられる。したがって、SO₂ が Mg-Al 酸化物スラリー中の H₂O に吸収されただけなのか、Mg-Al 酸化物の再水和反応によって Mg-Al LDH 層間に捕捉されたのかを明確にしなければならない。そこで、イオンクロマトグラフィーで分析したろ液中の SO₄²⁻ 量を、Mg-Al 酸化物スラリー中の H₂O への吸収による SO₂ 除去率(B)とした。(A)と(B)の差を、Mg-Al 酸化物スラリー中の Mg-Al 酸化物の再水和反応、すなわち Mg-Al LDH による SO₂ 除去率(C)とした (Fig. 2.2)。ここで、Mg-Al 酸化物の循環利用のためには、Mg-Al LDH による除去率を高くすることが重要となる。

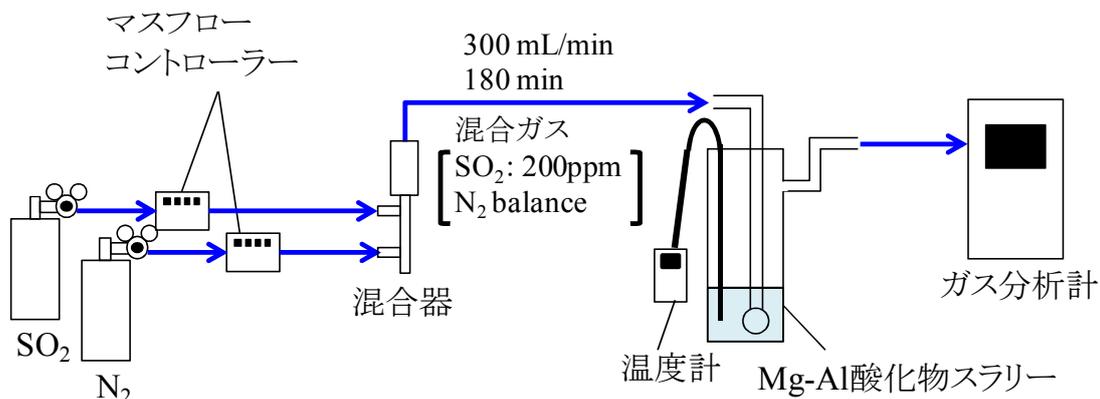


Fig. 2.1 SO₂ ガスの処理に使用した反応装置概略図

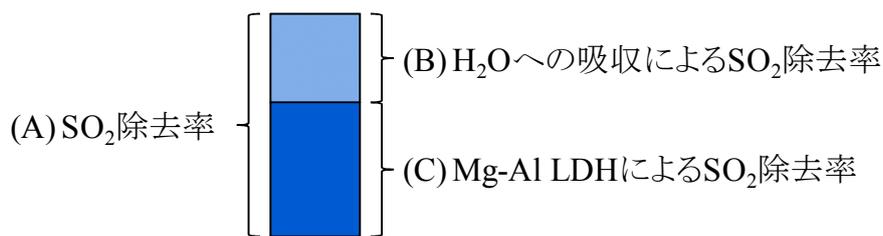


Fig. 2.2 SO₂ 除去率の分布

2.3 結果と考察

2.3.1 MgO と Mg-Al 酸化物による SO₂ の除去率の比較

Mg-Al 酸化物は、MgO にアルミニウムが固溶した複酸化物であり、MgO と同様に NaCl 型構造である。MgO との除去率の比較を行うことで、SO₂ が表面吸着で除去されるのか、再水和反応で除去されるのかを明らかにすることができると考えた。

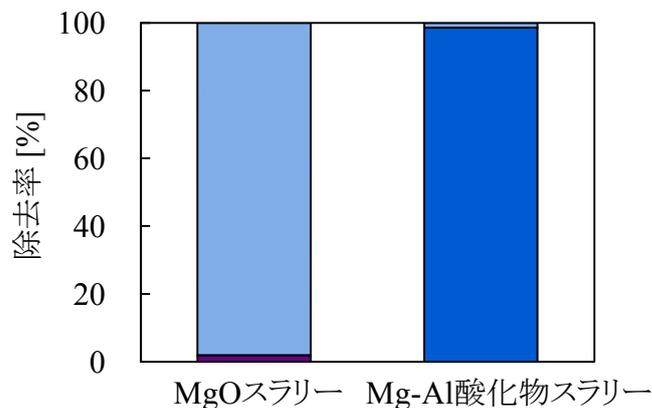
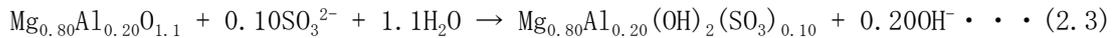


Fig.2.3 MgOスラリーとMg-Al酸化物スラリーによるSO₂除去率の分布(化学量論比:2、固液比:2.0wt%、温度:40°C、3 hr)
 (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in MgO、■ SO₂ in LDH)

Fig. 2.3 に MgO スラリーと Mg-Al 酸化物スラリーによる SO₂ 除去率の分布を示す。MgO スラリーを用いた場合、SO₂ は高い割合で除去されたが、MgO による除去率は 1.9% と低く、MgO への吸着がほとんどないことが分かった。一方、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた場合、SO₂ は高い割合で除去され、Mg-Al LDH による除去率は 99% となった。Mg-Al 酸化物の BET 比表面積は MgO の BET 比表面積 (10 m²/g) の約 19 倍であったが、Mg-Al LDH による除去率は、それを考慮したとしても高い値になる。MgO と反応後の生

成物、Mg-Al 酸化物と反応後の生成物の X 線回折図において、MgO は反応後、Mg(OH)₂ のピークがわずかに現れている。これは、MgO 表面が水和したためである。また、Mg-Al 酸化物は反応後、Mg-Al 酸化物のピークが消失し、層状構造のピークが現れていることが分かる。以上のことから、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた場合、(2.3)式の再水和反応により、SO₂ が除去されたと考えられる。



2.3.2 SO₂ ガス処理に及ぼす化学量論比の影響

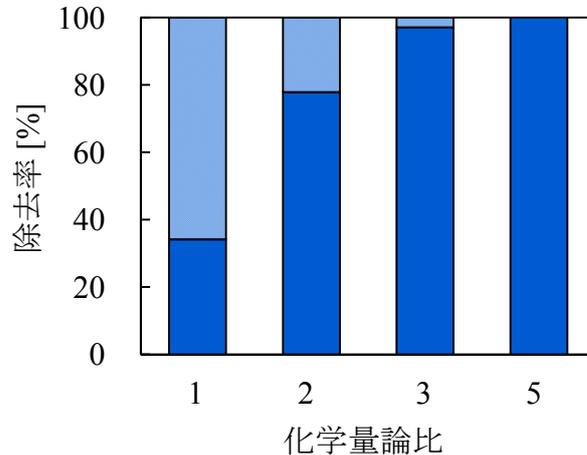


Fig.2.4 SO₂除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響(固液比:2.0 wt%、温度:25°C、3 hr) (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH)

Fig. 2.4 に SO₂ 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響を示す。SO₂ は化学量論比によらず、高い割合で除去された。Mg-Al LDH による除去率は、化学量論比 1 で 34%と低かったが、化学量論比が大きくなるにつれて増加し、化学量論比 3 で 97%に達した。

2.3.3 SO₂ ガス処理に及ぼす温度の影響

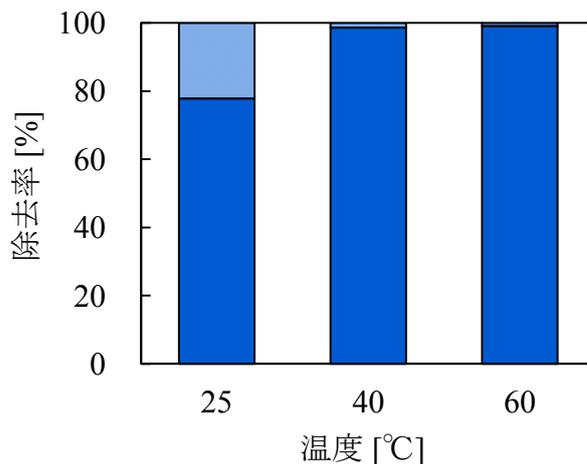


Fig.2.5 SO₂除去率の分布に及ぼす温度の影響(化学量論比:2、固液比:2.0 wt%、3 hr) (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH)

Fig. 2.5 に SO₂ 除去率の分布に及ぼす温度の影響を示す。SO₂ は温度によらず、高い割合で除去された。Mg-Al LDH による除去率は、25°Cで 78%であったが、温度の上昇に伴って増加し、40°Cと 60°Cで 99%に達した。従って、温度の上昇により、再水和反応が促進されることが分かった。

2.3.4 SO₂ガス処理の経時変化

Mg-Al 酸化物を、SO₂を3時間流した時に化学量論比が2となる量を使用し、SO₂ガスを1、2、3、4、5時間、Mg-Al 酸化物スラリーに流通させることで、SO₂ガス処理の経時変化を検討した。各時間におけるSO₂に対するMg-Al 酸化物の化学量論比は、それぞれ6、3、2、1.5、1.2となっている。

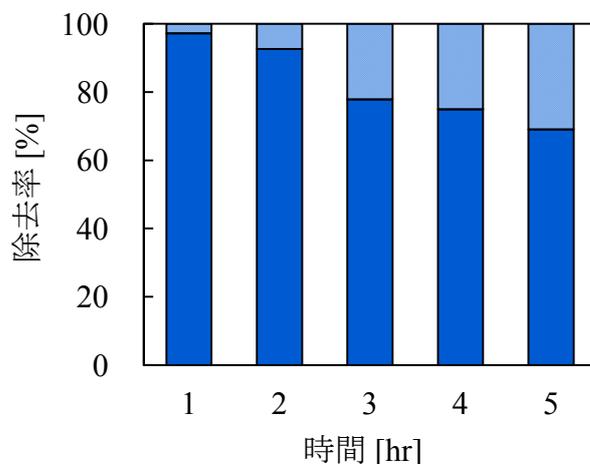


Fig.2.6 SO₂ガス処理の経時変化(固液比:2.0 wt%、温度:25°C)
(□SO₂ in H₂O、■SO₂ in LDH)

Fig. 2.6 に SO₂ ガス処理の経時変化を示す。1 時間で SO₂ は高い割合で除去され、Mg-Al LDH による除去率は 97% であった。しかし、Mg-Al LDH による除去率は時間の経過とともに減少し、5 時間で 69% となった。これは、初めは Mg-Al 酸化物が大過剰にあるため、溶解した SO₂ がすぐに捕捉されるが、時間の経過とともに溶液中の SO₃²⁻が増加し、Mg-Al LDH に捕捉される量が飽和したためと考えられる。

2.4 結言

本項目では、Mg-Al 酸化物と水を混合した Mg-Al 酸化物スラリーを用いて SO₂ ガス処理実験を行った。SO₂ の除去に伴う Mg-Al 酸化物の再水和反応について調査し、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた SO₂ ガス処理の可能性を検討した。その際、SO₂ ガス処理に及ぼす化学量論比、温度、時間の影響を検討した。

MgO スラリーを用いた除去実験との比較から、Mg-Al 酸化物スラリーは再水和反応によって SO₂ を除去したことが分かった。また、化学量論比、温度によらず、SO₂ は高い割合で除去された。化学量論比 1 で Mg-Al LDH による除去率が低かったのは、平衡に達していないこと、再水和反応により放出される OH⁻ との反応で OH 型 Mg-Al LDH が生成すること、SO₂ の溶解で放出される H⁺ により、Mg-Al 酸化物や Mg-Al LDH が溶解することが原因として考えられる。温度の上昇に伴い、Mg-Al LDH による除去率が増加したことから、再水和反応が促進されることが分かった。また、経時変化を見ることで、時間の経過に伴い再水和反応が進行し、Mg-Al LDH が徐々に飽和することが分かった。さらに、除去率に及ぼす流通ガスの影響はほとんどないことが分かった。

以上より、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた SO₂ ガスの処理は可能であると考え、次の項目では NO_x の単独処理について検討を行った。

NO_x の単独処理

2.5 緒言

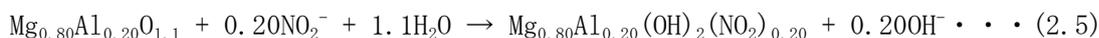
前の項目では Mg-Al 酸化物スラリーを用いた SO₂ ガス処理の可能性が示された。その際、再水和反応によって SO₂ が除去されることが分かった。そこで本章では、SO₂ ガスと同様に NO_x ガスの処理も可能であるかを調査した。

まず、NO₂ について Mg-Al 酸化物スラリーを用いた処理実験を行った。NO₂ の除去に伴う Mg-Al 酸化物の再水和反応について調査し、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた NO₂ ガス処理の可能性を検討した。その際、NO₂ ガス処理に及ぼす化学量論比、固液比、温度、時間及び流通ガスの影響を検討した。

続いて、排ガス中の NO_x の大部分を占める NO について同様の実験を行った。NO の除去に伴う Mg-Al 酸化物の再水和反応について調査し、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた NO ガス処理の可能性を検討した。その際、NO ガス処理に及ぼす化学量論比、温度及び流通ガスの影響を検討した。

2.6 実験

Fig. 2.7 に示す反応装置を用い、以下の手順により実験を行った。Mg-Al 酸化物が再水和反応により NO_x 成分である NO₃⁻ 及び NO₂⁻ を除去する反応式を (2.4) 及び (2.5) 式に示す。また、両辺に H⁺ を足した反応式を (2.6) 及び (2.7) 式に示す。



また、対照実験として、MgO のスラリーを用いた同様の除去実験を行った。この時、化学量論比 2 の Mg-Al 酸化物と同量の MgO を使用し、温度は 40°C に設定した。

- ① 化学量論比 1~5 の Mg-Al 酸化物とイオン交換水を混合した Mg-Al 酸化物スラリー(固液比 0.5~1.0 wt%) を反応管の下流に設置し、Mg-Al 酸化物スラリーをリボンヒーターで 25~60°C に昇温した。
- ② N₂ で反応器内を置換した後、NO₂ または NO が 200ppm になるように流量を調節したガス (NO₂ または NO : 200ppm、N₂ : balance) を、全ガス流量 300 mL/min で 3 時間 Mg-Al 酸化物スラリーに流通した。
- ③ 混合ガスの流通を止めて 15 分 N₂ でパージした後、Mg-Al 酸化物スラリーの pH を測定し、No. 5C のろ紙で固液分離した。固体生成物を 40°C で一晚減圧乾燥し、X 線回折装置で相同定した。ろ液中の NO₃⁻ 及び NO₂⁻ 量をイオンクロマトグラフィーで分析した。

NO_x 除去率(A)、スラリー中の H₂O への吸収による NO_x 除去率(B)、Mg-Al LDH による NO_x 除去率(C)を、2.2 と同様に算出した (Fig. 2.8)。

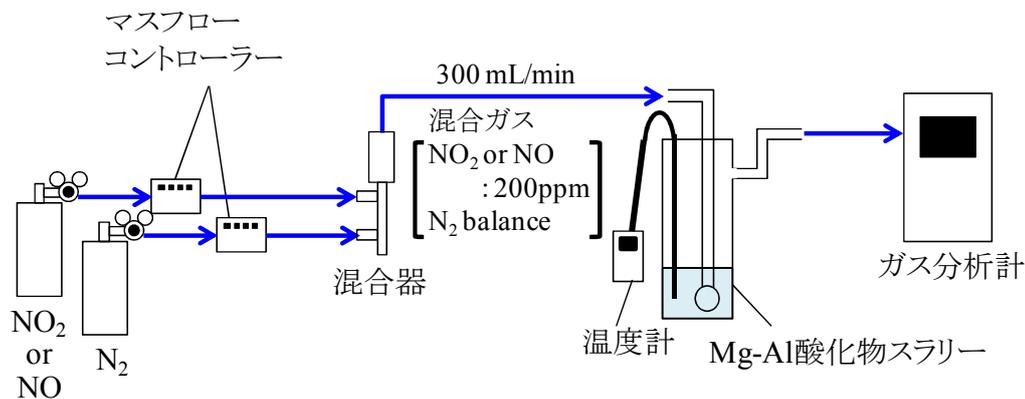


Fig. 2.7 Mg-Al 酸化物スラリーを用いた窒素酸化物の処理に使用した反応装置概略図

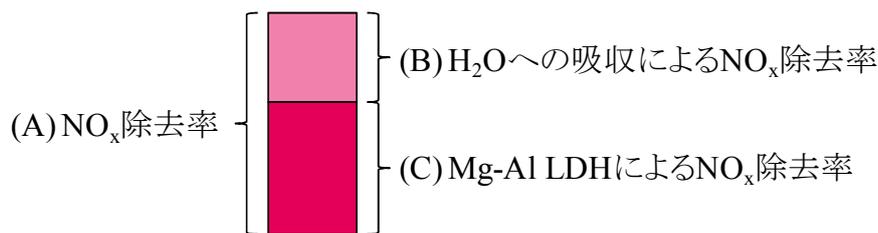


Fig.2.8 NO_x 除去率の分布

2.7 結果と考察

2.7.1 二酸化窒素ガスの処理

2.7.1.1 MgO と Mg-Al 酸化物による NO₂ の除去率の比較

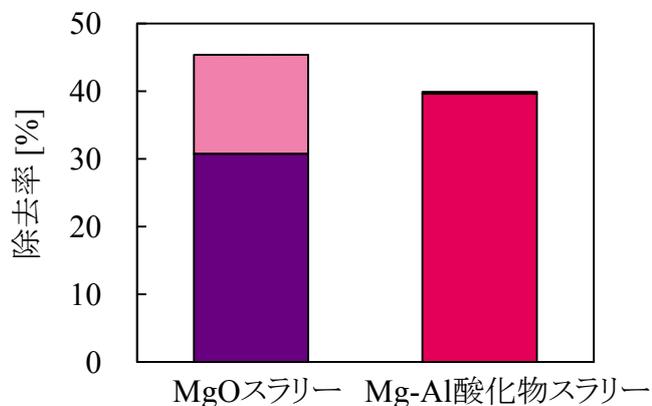
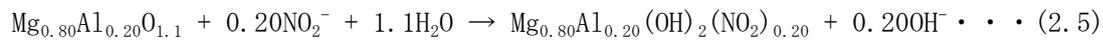
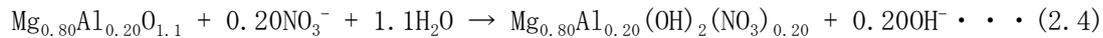


Fig.2.9 MgOスラリーとMg-Al酸化物スラリーによるNO₂除去率の分布 (化学量論比:2、固液比:0.5 wt%、温度:40℃、3 hr) (■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in MgO、■ NO₂ in LDH)

Fig. 2.9 に MgO スラリーと Mg-Al 酸化物スラリーによる NO₂ 除去率の分布を示す。MgO スラリーを用いた場合、MgO による除去率は 31%であり、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた場合、Mg-Al LDH による除去率は 40%となった。MgO と反応後生成物、Mg-Al 酸化物と生成物の X 線回折図において、MgO は反応後、Mg(OH)₂ のピークがわずかに現れている。これは、MgO 表面が水和したためである。NO₂ は (2.8)~(2.9) 式のように H₂O と反応して、NO₃⁻や NO₂⁻になり、水和した MgO 表面に吸着して除去されていると考えられる。一方、Mg-Al 酸化物は反応後、Mg-Al 酸化物のピークがなくなり、層状構造のピークが現れていることが分かる。以上のことから、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた場合、MgO への吸着と同様の表面吸

着と、(2.4)及び(2.5)式の再水和反応により、NO₂が除去されたと考えられる。



2.7.1.2 NO₂ガス処理に及ぼす化学量論比の影響

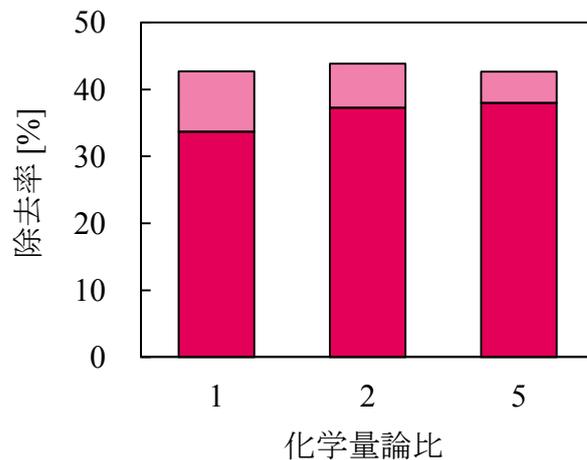


Fig.2.10 NO₂除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響(固液比:1.0 wt%、温度:25°C、3 hr) (■NO₂ in H₂O、■NO₂ in LDH)

Fig. 2.10 に NO₂ 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響を示す。NO₂ 除去率は化学量論比によらず、約 40%であった。これは、NO₂ の H₂O への吸収が起こりにくいことが原因と考えられる。澁川らは、NO₂ 575ppm、O₂ 2.006%、CO₂ 9.02%、N₂ balance の混合ガスを 255 mL/min で水 1000 mL に流通した場合、NO₂ 吸収率は 15°C で約 60%であり、温度の上昇に伴い吸収率が低下し、60°C で約 30%であることを報告している¹⁰⁾。

2.7.1.3 NO₂ガス処理に及ぼす固液比の影響

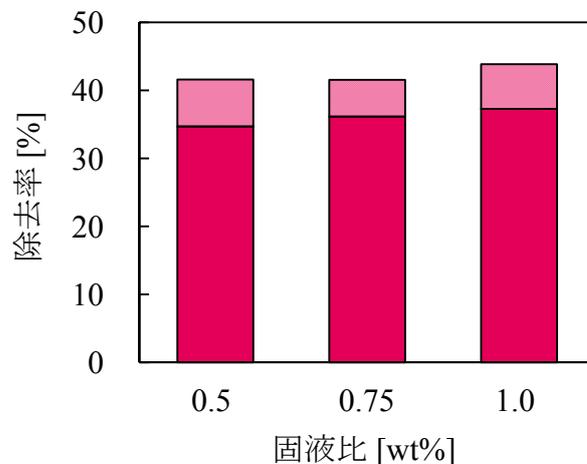


Fig.2.11 NO₂除去率の分布に及ぼす固液比の影響(化学量論比:2、温度:25°C、3 hr) (■NO₂ in H₂O、■NO₂ in LDH)

Fig. 2.11 に NO₂ 除去率の分布に及ぼす固液比の影響を示す。NO₂ 除去率は固液比によらず、約 40%で

あった。固液比が減少、つまり H₂O の量が増加すると、NO₂ の吸収量が増加すると考えたが、その傾向は認められなかった。Mg-Al LDH による除去率にも、固液比の影響は認められなかった。

2.7.1.4 NO₂ ガス処理に及ぼす温度の影響

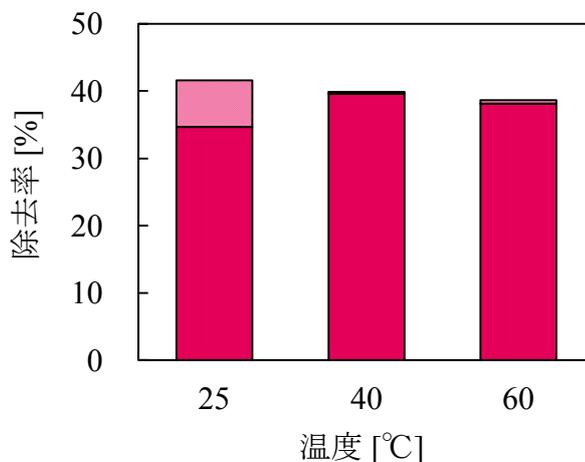


Fig.2.12 NO₂除去率の分布に及ぼす温度の影響(化学量論比:2、固液比:0.5 wt%、3 hr) (■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

Fig. 2.12 に NO₂ 除去率の分布に及ぼす温度の影響を示す。NO₂ 除去率は温度によらず、約 40%であった。Mg-Al LDH による除去率は、25°C で 35%であったが、温度の上昇に伴って増加し、40°C で 40%に達したことより、温度の上昇により、再水和反応が促進されることが分かった。

2.7.1.5 NO₂ ガス処理の経時変化

Mg-Al 酸化物を、NO₂ を 3 時間流した時に化学量論比が 2 となる量を使用し、NO₂ ガスを 1、2、3、4、5 時間、Mg-Al 酸化物スラリーに流通させることで、NO₂ ガス処理の経時変化を検討した。各時間における NO₂ に対する Mg-Al 酸化物の化学量論比は、それぞれ 6、3、2、1.5、1.2 となっている。

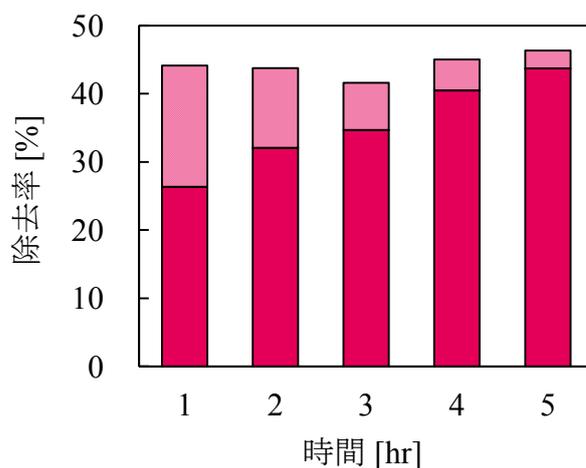


Fig.2.13 NO₂ガス処理の経時変化(固液比:0.5 wt%、温度:25°C) (■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

Fig. 2.13 に NO₂ ガス処理の経時変化を示す。NO₂ 除去率は、どの時間でも約 45%であった。Mg-Al LDH による除去率は、1 時間で 26%であったが、時間の経過とともに増加し、5 時間で 44%となった。これは、NO₂ は常に 45%程度 H₂O に吸収されているが、時間の経過とともに、H₂O 中の NO₃⁻ 及び NO₂⁻ の量が増加し、それが徐々に Mg-Al LDH 中にインターカレートされるためである。SO₂ の場合 (2.3.4) と逆の

傾向になったのは、NO₂はSO₂ほどH₂Oに吸収されず、Mg-Al LDHが飽和しなかったためと考えられる。

2.7.2 一酸化窒素ガスの処理

2.7.2.1 MgOとMg-Al酸化物によるNOの除去率の比較

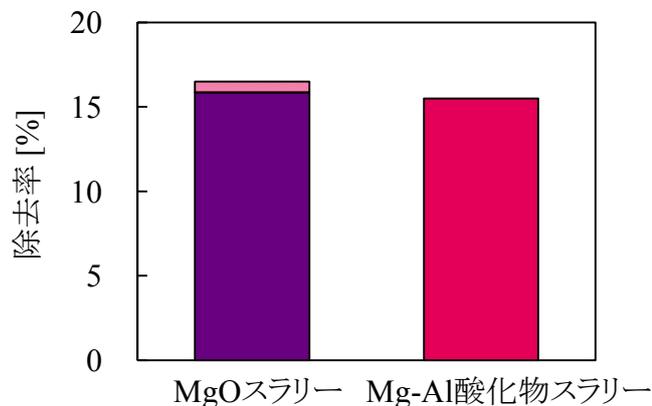
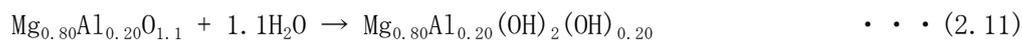


Fig.2.14 MgOスラリーとMg-Al酸化物スラリーによるNO除去率の分布
(化学量論比:2、固液比:1.0wt%、温度:40°C、3 hr)
(■ NO in H₂O、■ NO in MgO、■ NO in LDH)

Fig. 2.14 に MgO スラリーと Mg-Al 酸化物スラリーによる NO 除去率の分布を示す。どちらのスラリーを用いた場合でも、NO 除去率は約 16%であった。これらの除去実験と同量の H₂O に NO ガスを流通させ、アニオン量を分析したところ、NO₃⁻及び NO₂⁻として検出されたのは 0.3%であったことから、溶解した NO は H₂O 中にアニオンとしてほとんど存在しないことが分かった。このことから、NO は再水和反応よりも、MgO、Mg-Al 酸化物及び Mg-Al LDH の表面に吸着し、除去されたと考えられる。

MgO と反応後の生成物、Mg-Al 酸化物と反応後の生成物の X 線回折図において、MgO は反応後、Mg(OH)₂ のピークがわずかに現れている。これは、MgO 表面が水和したためである。また、Mg-Al 酸化物は反応後、Mg-Al 酸化物のピークが消失し、層状構造のピークが顕著に認められた。NO がスラリー中にアニオンとしてほとんど存在しないことを考えると、(2.11)式のように OH⁻のインターカレーションにより再水和反応が進んだと考えられる。



2.7.2.2 NO ガス処理に及ぼす化学量論比の影響

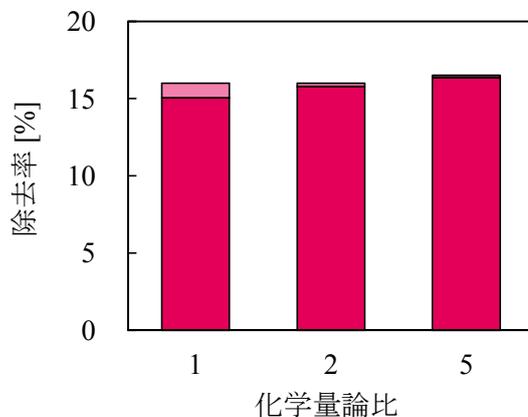


Fig.2.15 NO除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響(固液比:1.0 wt%、温度:25°C、3 hr) (■ NO in H₂O、■ NO in LDH)

Fig. 2.15 に NO 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響を示す。化学量論比によらず、NO の除去率は約 16%であった。2.7.2.1 で述べたように、NO は Mg-Al 酸化物及び Mg-Al LDH の表面に吸着し、除去されたと考えられる。化学量論比に関わらず NO の水への溶解が小さいことから、除去率は変わらなかった。

2.7.2.3 NO ガス処理に及ぼす温度の影響

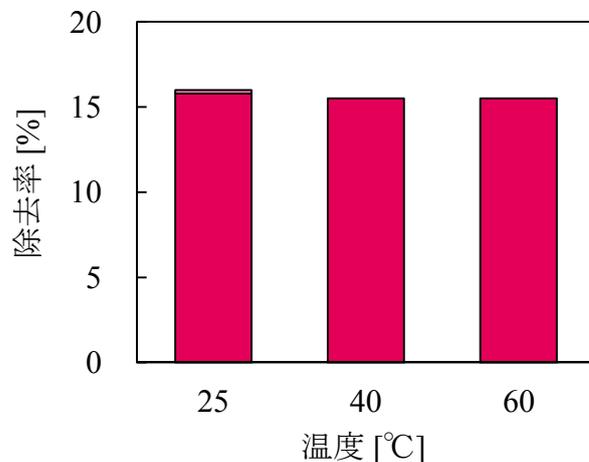


Fig.2.16 NO除去率の分布に及ぼす温度の影響(化学量論比:2、固液比:1.0 wt%、3 hr) (□ NO in H₂O、■ NO in LDH)

Fig. 2.16 に NO 除去率の分布に及ぼす温度の影響を示す。温度によらず、NO の除去率は約 16%であった。温度が上昇すると、溶解度が低下するため、除去率が減少するように思われるが、その傾向は認められなかった。

2.8 結言

本項目では、まず NO₂ について Mg-Al 酸化物スラリーを用いた処理実験を行った。NO₂ の除去に伴う Mg-Al 酸化物の再水和反応について調査し、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた NO₂ ガス処理の可能性を検討した。その際、NO₂ ガス処理に及ぼす化学量論比、固液比、温度、時間の影響を検討した。続いて、排ガス中の NO_x の大部分を占める NO について同様の実験を行った。NO の除去に伴う Mg-Al 酸化物の再水和反応について調査し、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた NO ガス処理の可能性を検討した。その際、NO ガス処理に及ぼす化学量論比、温度の影響を検討した。

まず、NO₂ 処理実験では、MgO スラリーを用いた除去実験との比較から、表面吸着と再水和反応によって NO₂ が除去されることが分かった。また、NO₂ 除去率が常に 40~45%程度であったのは、NO₂ の H₂O への吸収が起こりにくいことが原因である。Mg-Al LDH による除去率が低かったのは、平衡に達していないこと、再水和反応により放出される OH⁻ との反応で OH 型 Mg-Al LDH が生成すること、NO₂ の溶解で放出される H⁺ により、Mg-Al 酸化物や Mg-Al LDH が溶解することが原因として考えられる。温度の上昇に伴い、Mg-Al LDH による除去率が増加したことから、再水和反応が促進されることが分かった。また、経時変化を見ることで、時間の経過に伴い再水和反応が進行することが分かった。

続いて、NO 処理実験では、MgO スラリーを用いた除去実験との比較から、再水和反応よりも、NO が Mg-Al 酸化物及び Mg-Al LDH の表面に吸着することで除去されることが分かった。X 線回折図に層状構造のピークが現れたのは、OH⁻ のインターカレーションにより OH 型 Mg-Al LDH が生成したためと考えられる。また、NO 除去率は化学量論比や温度によらず、約 16%であった。

以上より、Mg-Al LDH による除去の寄与を向上させるには、多量の Mg-Al 酸化物が必要となるが、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた NO₂ ガス及び NO ガスの処理は可能であると考えられる。

SO_x 及び NO_x の同時処理

2.9 緒言

Mg-Al 酸化物スラリーを用いた SO₂ ガス及び NO_x ガス処理の可能性が示された。そこで本項目では、SO₂ ガスと NO_x ガスの同時処理も可能であるかを調査した。まず、SO₂ と NO₂ の混合ガスについて Mg-Al 酸化物スラリーを用いた処理実験を行い、SO₂ ガスと NO₂ ガスの同時処理の可能性を検討した。その際、SO₂ ガスと NO₂ ガス処理に及ぼす時間、化学量論比、温度、Mg/Al モル比の影響を検討した。続いて、SO₂ と NO の混合ガスについて同様の実験を行い、SO₂ ガスと NO ガスの同時処理の可能性を検討した。

2.10 実験

Fig. 2.17 に示す反応装置を用い、以下の手順により実験を行った。化学量論量は、SO₂ と NO₂ の和に対して算出した。

- ① 化学量論比 1~3 の Mg-Al 酸化物とイオン交換水を混合した Mg-Al 酸化物スラリー(固液比 2.0 wt%) を反応管の下流に設置し、Mg-Al 酸化物スラリーをリボンヒーターで 25~60℃ に昇温した。
- ② N₂ で反応器内を置換した後、SO₂ と NO₂ または NO がそれぞれ 200ppm になるように流量を調節したガス (SO₂ : 200ppm、NO₂ または NO : 200ppm、N₂ : balance) を、全ガス流量 300 mL/min で 3 時間 Mg-Al 酸化物スラリーに流通した。
- ③ 混合ガスの流通を止めて 15 分 N₂ でパージした後、Mg-Al 酸化物スラリーの pH を測定し、No. 5C のろ紙で固液分離した。固体生成物を 40℃ で一晚減圧乾燥し、X 線回折装置で相同定した。ろ液中の SO₄²⁻、NO₃⁻ 及び NO₂⁻ 量をイオンクロマトグラフィーで分析した (ろ液中の SO₃²⁻ は不安定であるため、過酸化水素水で酸化させてから SO₄²⁻ を分析した)。

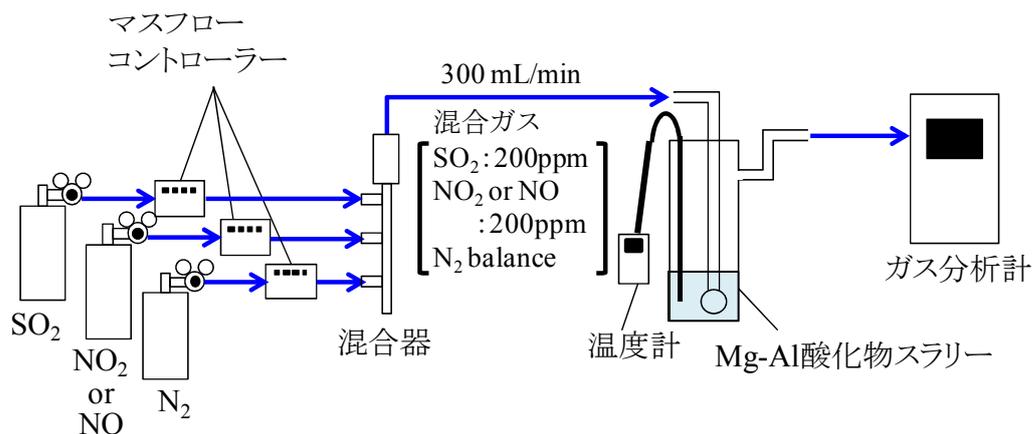


Fig. 2.17 Mg-Al 酸化物スラリーを用いた二酸化硫黄と窒素酸化物の処理に使用した反応装置概略図

2.11 結果と考察

2.11.1 二酸化硫黄ガスと二酸化窒素ガスの処理

2.11.1.1 SO₂とNO₂の単独除去と同時除去の比較

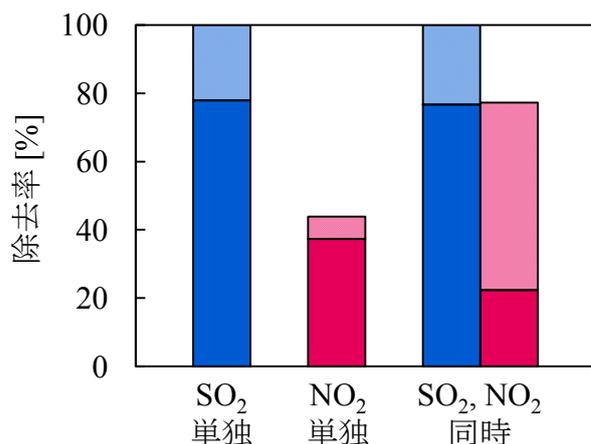


Fig.2.18 SO₂とNO₂の単独除去と同時除去の比較 (Mg/Alモル比:4.0、化学量論比:2、固液比:SO₂単独 2.0 wt%、NO₂単独 0.5 wt%、同時 2.0 wt%、温度:25℃、3 hr)
 (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

Fig. 2.18 に SO₂ と NO₂ の単独除去と同時除去の比較を示す。SO₂ は単独、同時によらず高い割合で除去され、Mg-Al LDH による除去率も約 80% となった。NO₂ の除去率は単独から同時除去にしたことで、44% から 77% に増加したが、Mg-Al LDH による除去率は 37% から 22% に減少した。単独除去の場合、SO₂ と NO₂ は (2.12) 及び (2.13) 式のような反応によりアニオンとなり、Mg-Al LDH に取り込まれることで除去される。一方、同時除去の際はこれらに加え、SO₂ と H₂O が反応して生成した SO₃²⁻ により NO₂ が還元されて NO₂⁻ の生成が増加すると考えられる ((2.14) 式)。実際に、固液分離後のろ液中アニオン量は NO₃⁻ < NO₂⁻ となった。しかし、NO₃⁻ 及び NO₂⁻ は SO₃²⁻ 及び SO₄²⁻ や再水和反応で生成する OH⁻ よりも Mg-Al LDH に取り込まれにくいいため、単独除去の時よりも Mg-Al LDH による NO₂ の除去率が減少したと考えられる。



以上より、単独除去から同時除去にすることで変化はあったが、Mg-Al 酸化物を用いた SO₂ ガスと NO₂ ガスの同時処理が可能であることが分かった。

2.11.1.2 SO₂ ガスと NO₂ ガスの同時処理の経時変化

Mg-Al 酸化物を、SO₂ と NO₂ を 3 時間流した時に化学量論比が 2 となる量を使用し、SO₂ ガスと NO₂ ガスを 1、2、3、4、5 時間、Mg-Al 酸化物スラリーに流通させることで、同時処理の経時変化を検討した。各時間における SO₂ と NO₂ の和に対する Mg-Al 酸化物の化学量論比は、それぞれ 6、3、2、1.5、1.2 となっている。

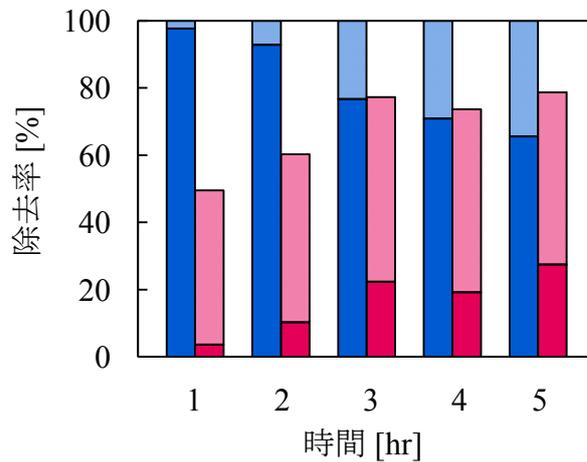


Fig.2.19 SO₂ガスとNO₂ガス処理の経時変化(Mg/Alモル比:4.0、固液比:2.0 wt%、温度:25℃) (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

Fig. 2.19 に SO₂ ガスと NO₂ ガス処理の経時変化を示す。SO₂ は反応時間によらず高い割合で除去されたが、Mg-Al LDH による除去率は時間の経過に伴い減少した。一方、NO₂ の除去率は時間の経過に伴い増加し、Mg-Al LDH による除去率も増加した。以下にこれらの原因を考察する。SO₂ は水に溶解しやすいため、すぐにスラリー中に SO₃²⁻ が生成し、Mg-Al LDH に取り込まれるため、初めの Mg-Al LDH による除去率が高くなる。一方、NO₃⁻ 及び NO₂⁻ は Mg-Al LDH に取り込まれにくいため、NO₂ の Mg-Al LDH による除去率は低くなる。しかし、時間の経過に伴い、Mg-Al LDH の層間が飽和し始め、取り込まれにくくなり、SO₂ の Mg-Al LDH による除去率が減少する。その時、スラリー中の SO₃²⁻ の量が増加するため、NO₂ との反応が進行し、スラリー中の NO₃⁻ 及び NO₂⁻ が増加する。これらが徐々に Mg-Al LDH に取り込まれたり、表面吸着が起こったりするため、NO₂ の Mg-Al LDH による除去率が増加したと考えられる。

2.11.1.3 SO₂ ガスと NO₂ ガス処理に及ぼす化学量論比と温度の影響 (Mg/Al モル比 4.0)

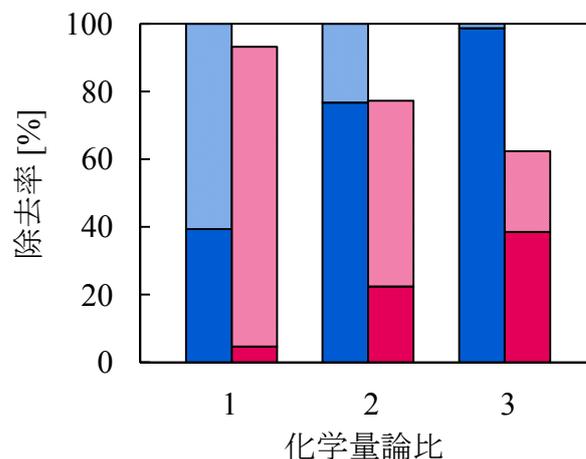


Fig.2.20 SO₂とNO₂除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響(Mg/Alモル比:4.0、固液比:2.0 wt%、温度:25℃、3 hr) (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

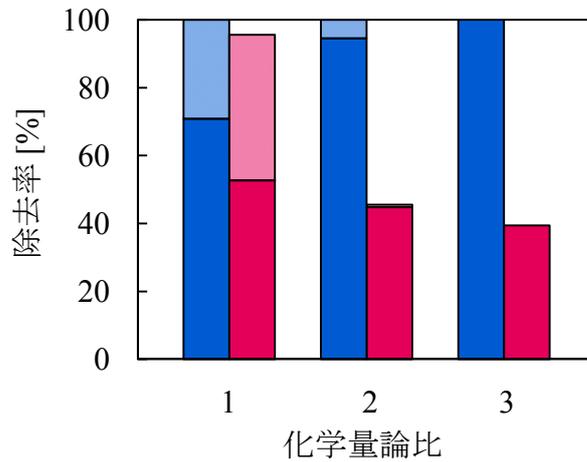


Fig.2.21 SO₂とNO₂除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響(Mg/Alモル比:4.0、固液比:2.0 wt%、温度:40°C、3 hr)
 (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

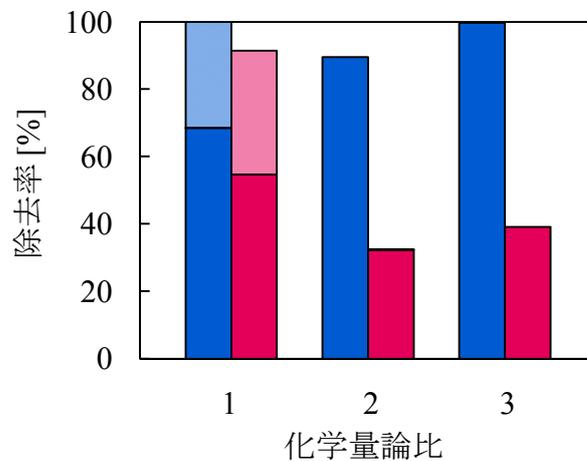


Fig.2.22 SO₂とNO₂除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響(Mg/Alモル比:4.0、固液比:2.0 wt%、温度:60°C、3 hr)
 (■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、■ NO₂ in H₂O、■ NO₂ in LDH)

Fig. 2. 20~2. 22 に 25°C、40°C 及び 60°C の SO₂ と NO₂ 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響を示す。まず、化学量論比について考察する。図より SO₂ は化学量論比によらず高い割合で除去されたことが分かる。また、どの温度でも SO₂ の Mg-Al LDH による除去率は化学量論比が大きくなるにつれて増加し、化学量論比 3 で 99% に達した。一方、NO₂ の除去率はどの温度でも化学量論比が大きくなるにつれて減少した。これは、化学量論比が大きくなるにつれて、SO₂ の Mg-Al LDH による除去率、つまり Mg-Al LDH に取り込まれる SO₃²⁻ の量が増加し、NO₂ と反応するスラリー中の SO₃²⁻ が減少したためと考えられる。

次に温度について考察する。SO₂ は温度によらず、高い割合で除去され、SO₂ の Mg-Al LDH による除去率は温度の上昇に伴い増加した。これは、温度の上昇により再水和反応が促進されたためと考えられる。一方、NO₂ の除去率も温度の上昇に伴い減少している。これは温度の上昇に伴い、Mg-Al LDH に取り込まれる SO₃²⁻ の量が増加し、NO₂ と反応する SO₃²⁻ が減少したためと考えられる。化学量論比 1 において、NO₂ 除去率に及ぼす温度の影響が小さかったのは、Mg-Al 酸化物量が過剰ではないため、スラリー中に SO₃²⁻ が適度に存在し、NO₂ と反応したためと考えられる。また、NO₂ の Mg-Al LDH による除去率は SO₂ と同様に、温度の上昇に伴い増加した。化学量論比 2 と 3 では Mg-Al 酸化物が過剰にあるた

め、Mg-Al LDHに取り込まれる SO_3^{2-} の量が増加して NO_2 と反応する SO_3^{2-} が減少し、 NO_2 の除去率が高くなり、それに伴いMg-Al LDHによる除去率も制限されたと考えられる。

2.11.1.4 SO_2 ガスと NO_2 ガス処理に及ぼす化学量論比と温度の影響 (Mg/Al モル比 2.0)

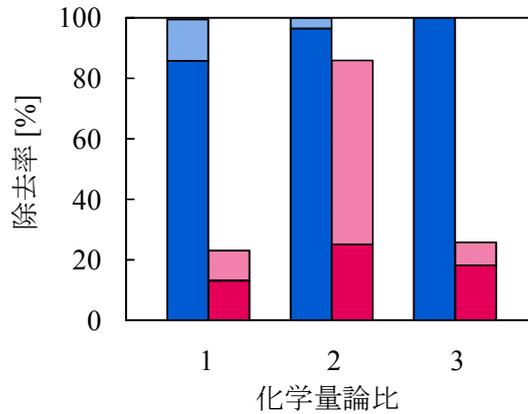


Fig.2.23 SO_2 と NO_2 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響 (Mg/Alモル比:2.0、固液比:2.0 wt%、温度:25°C、3 hr)
(□ SO_2 in H_2O 、■ SO_2 in LDH、□ NO_2 in H_2O 、■ NO_2 in LDH)

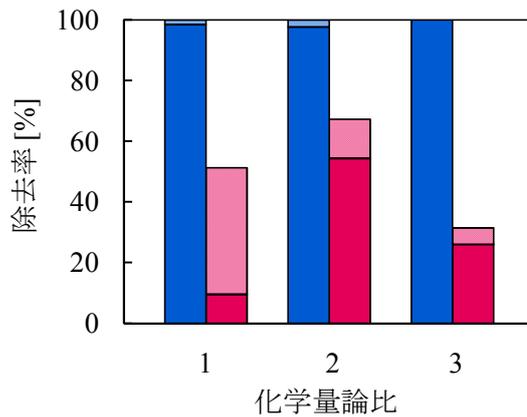


Fig.2.24 SO_2 と NO_2 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響 (Mg/Alモル比:2.0、固液比:2.0 wt%、温度:40°C、3 hr)
(□ SO_2 in H_2O 、■ SO_2 in LDH、□ NO_2 in H_2O 、■ NO_2 in LDH)

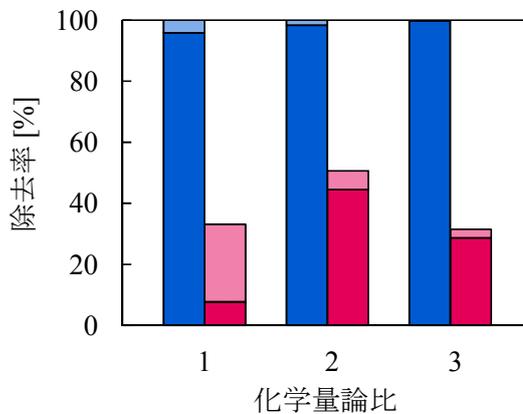


Fig.2.25 SO_2 と NO_2 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響 (Mg/Alモル比:2.0、固液比:2.0 wt%、温度:60°C、3 hr)
(□ SO_2 in H_2O 、■ SO_2 in LDH、□ NO_2 in H_2O 、■ NO_2 in LDH)

これまで Mg/Al モル比 4.0 の Mg-Al 酸化物を用いてきたが、ここでは Mg/Al モル比 2.0 の Mg-Al 酸化物を用いて除去実験を行った。

Fig. 2. 23~2. 25 に 25°C、40°C 及び 60°C の SO₂ と NO₂ 除去率の分布に及ぼす化学量論比の影響を示す。まず、Mg/Al モル比 4.0 との比較を考察する。Mg/Al モル比 4.0 から 2.0 にすることで、SO₂ の Mg-Al LDH による除去率が増加した。これは Mg/Al モル比が小さいほど、Mg-Al LDH のホスト層の正電荷が大きくなり、アニオンとの静電相互作用が強く働いたためと考えられる。しかし、どの温度でも、化学量論比 1 と 3 において、Mg/Al モル比 4.0 から 2.0 にすることで、NO₂ 除去率が減少し、NO₂ の Mg-Al LDH による除去率も減少した。これは、Mg/Al モル比を 2.0 にしたことで、電荷密度の大きい SO₃²⁻ や SO₄²⁻ が Mg-Al LDH に取り込まれ、スラリー中の SO₃²⁻ が減少したためと考えられる。

次に、化学量論比について考察する。図より SO₂ は化学量論比によらず高い割合で除去されたことが分かる。また、どの温度でも SO₂ の Mg-Al LDH による除去率は化学量論比が大きくなるにつれて増加し、化学量論比 3 で 99% 以上となった。一方、NO₂ の除去率はどの温度でも化学量論比 2 で最大を示した。この原因を以下に考察する。化学量論比 1 の時、pH が低くなっているため、(2. 13) 式の反応が進みにくくなったと考えられる。また、化学量論比 3 では Mg-Al 酸化物が多量に存在するため、Mg-Al LDH に取り込まれる SO₃²⁻ の量が多く、(2. 14) 式の反応が進みにくくなったと考えられる。以上のことから、化学量論比 2 では適度な pH と Mg-Al 酸化物量であり、NO₂ 除去率が最大になったと考えた。



次に温度について考察する。SO₂ は温度によらず、高い割合で除去され、SO₂ の Mg-Al LDH による除去率は温度の上昇に伴い増加した。これは温度の上昇により再水和反応が促進されたためと考えられる。一方、NO₂ の除去率も温度の上昇に伴い減少している。これは、温度の上昇に伴い、Mg-Al LDH に取り込まれる SO₃²⁻ の量が増加し、NO₂ と反応する SO₃²⁻ が減少したためと考えられる。

2. 11. 2 二酸化硫黄ガスと一酸化窒素ガスの処理

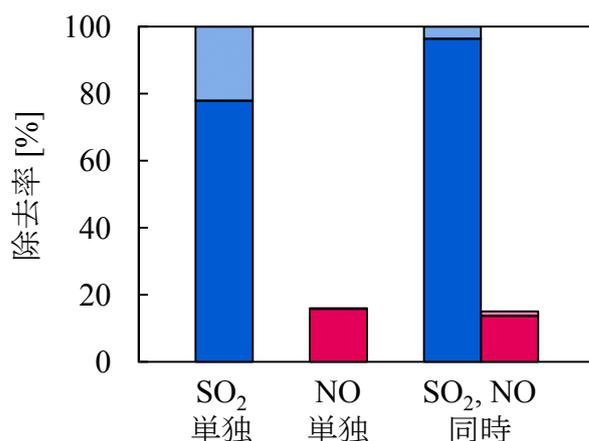
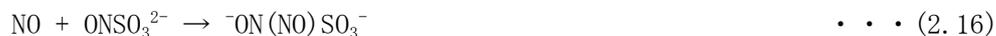


Fig.2.26 SO₂とNOの単独除去と同時除去の比較(化学量論比:2、固液比:SO₂単独 2.0 wt%、NO単独 1.0 wt%、同時 2.0 wt%、温度:25°C、3 hr)
(■ SO₂ in H₂O、■ SO₂ in LDH、■ NO in H₂O、■ NO in LDH)

Fig. 2. 26 に SO₂ と NO の単独除去と同時除去の比較を示す。SO₂ は単独、同時によらず高い割合で除去され、Mg-Al LDH による除去率は同時除去にすることで増加した。これは、同時除去では SO₂ と NO

の和に対して量論量の2倍のMg-Al 酸化物を用いており、SO₂のみに対しては量論量の3倍に相当し、Mg-Al 酸化物が過剰に存在するためと考えられる。一方、NOは単独と同時で、ほぼ変化は認められなかった。同時除去ではSO₂がH₂Oと反応して生成するSO₃²⁻とNOが(2.15)及び(2.16)式のように反応して窒素と硫黄の化合物(N-S化合物)となると想定した。その反応により、NOの除去率が増加すると考えたが、その様子は認められなかった。



以上より、Mg-Al 酸化物を用いたSO₂ガスとNOガスの同時処理は可能ではあるが、NOの除去率は低いことが分かった。

2.12 結言

本項目では、SO₂ガスとNO_xガスの同時処理も可能であるかを調査した。まず、SO₂とNO₂の混合ガスについてMg-Al 酸化物スラリーを用いた処理実験を行い、SO₂ガスとNO₂ガスの同時処理の可能性を検討した。その際、SO₂ガスとNO₂ガス処理に及ぼす時間、化学量論比、温度、Mg/Al モル比の影響を検討した。続いて、SO₂とNOの混合ガスについて同様の実験を行い、SO₂ガスとNOガスの同時処理の可能性を検討した。

まず、SO₂ガスとNO₂ガス処理実験では、Mg-Al 酸化物を用いた同時処理が可能であることが分かった。単独除去との比較を行った結果、NO₂の除去率が増加するが、NO₂のMg-Al LDHによる除去率が減少することが分かった。これは同時除去ではSO₃²⁻とNO₂の反応によりNO₂⁻の生成が増加するが、NO₃⁻やNO₂⁻がSO₃²⁻やSO₄²⁻、さらにOH⁻よりもMg-Al LDHに取り込まれにくいことが原因である。経時変化を見ることで、SO₂は時間の経過に伴いMg-Al LDHによる除去率が減少し、それが原因でNO₂の除去率が増加すること、それに伴いNO₂のMg-Al LDHによる除去率が増加することが分かった。また、化学量論比の増大及び温度の上昇に伴い、SO₂のMg-Al LDHによる除去率が増加し、それが原因でNO₂の除去率は減少した。さらに、Mg/Al モル比を4.0から2.0に変えることで、Mg-Al LDHのホスト層の正電荷が大きくなり、SO₂のMg-Al LDHによる除去率が増加した。除去率に及ぼす流通ガスの影響はほとんどないことが分かった。

続いて、SO₂ガスとNOガス処理実験では、Mg-Al 酸化物を用いた同時処理は可能ではあるが、NOの除去率は低いことが分かった。NOとSO₃²⁻の反応を期待したが、その様子は認められなかった。

以上より、Mg-Al LDHによる除去の寄与を向上させるには、多量のMg-Al 酸化物が必要であり、また、NOの除去率を向上させるには、さらなる研究が必要であることが示唆されたが、Mg-Al 酸化物スラリーを用いたSO₂ガスとNO_xガスの同時処理も可能であることが明らかとなった。

第3章 固液反応による Mg-Al 酸化物での SO_x 及び NO_x の処理

SO_x の処理

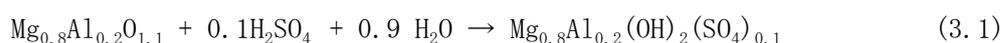
3.1 緒言

本項目では、Mg-Al 酸化物による SO_x 洗浄水（硫酸）の処理を行った。NO₃ 型 Mg-Al LDH の仮焼により得られる Mg-Al 酸化物（NO₃-Oxide）を用いて硫酸処理を速度論的、平衡論的に検討した。

3.2 実験

用いた NO₃-Oxide は、Mg/Al モル比が 4.0 である。BET 比表面積は 150 (g/m²) である。

(3.1) 式に Mg-Al 酸化物による硫酸処理の反応式を示す。



①50mL のねじ口三角フラスコに、所定の温度に予熱した 0.005~0.2N の硫酸溶液を 20mL 入れた後、NO₃-Oxide を(3.1)式に基づく化学量論量の 1~3 倍あるいは 0.20g 投入し、三角フラスコ内の溶液の温度が 10~60°C になるように設定した振とう器に設置し、150rpm で 10 分~1 週間振とうした。

②振とう後の懸濁液は速やかに pH を測定した後、No. 5C のろ紙で固液分離し、十分洗浄した。5C のろ紙でろ液が懸濁した際のみ、0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過し、微粒子を完全に除去した。ろ液を陰イオンクロマトグラフィーで SO₄²⁻量を、ICP-AES で溶出した Mg²⁺、Al³⁺量を分析した。固体は 40°C で重量減少がなくなるまで減圧乾燥後、XRD により分析した。

3.3 結果と考察

3.3.1 化学量論比の影響

Fig. 3.1 に化学量論比と SO₄²⁻除去率の関係を示す。量論 1.0 倍における除去率は 85.4%だったが、量論 1.5 倍で 99.9%とほぼ完全に SO₄²⁻を除去することができ、NO₃-Oxide が SO₄²⁻の処理剤として非常に有用であるといえる。

3.3.2 反応速度解析

Fig. 3.2~3.4 にそれぞれ SO₄²⁻の除去率、pH、Mg²⁺溶出率に対する温度の影響を示す。10°C においては、SO₄²⁻の除去率は 6h で 30%と小さく、pH の上昇もゆるやかであった。また、Mg²⁺溶出率は pH が 9 以上となった 3h 以降においてもあまり低下せず、6h において 10%が溶存していた。これは低温では Mg-Al LDH あるいは Mg(OH)₂としての沈殿形成反応も起こりにくくなるためである。一方 60°C では、SO₄²⁻除去率は 1h で 91%に達し、Mg²⁺の溶出率は 2%以下となり、温度の上昇が硫酸処理において効果的であることが確認できた。

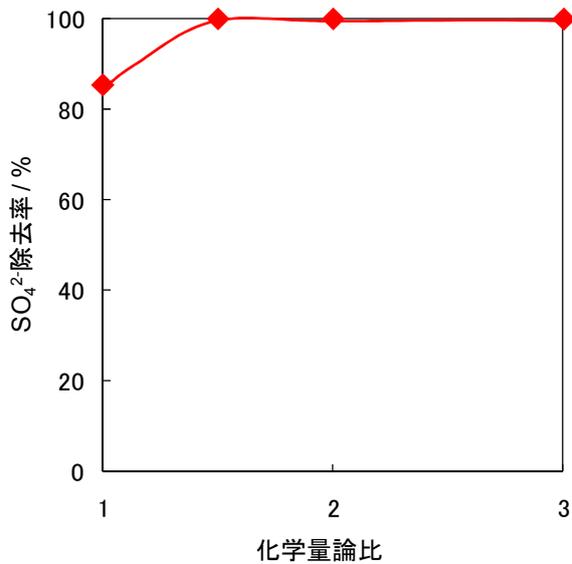


Fig. 3.1 硫酸処理における SO_4^{2-} 除去率におよぼす化学量論比の影響
(H_2SO_4 :0.1N、時間:24h、温度:30°C)

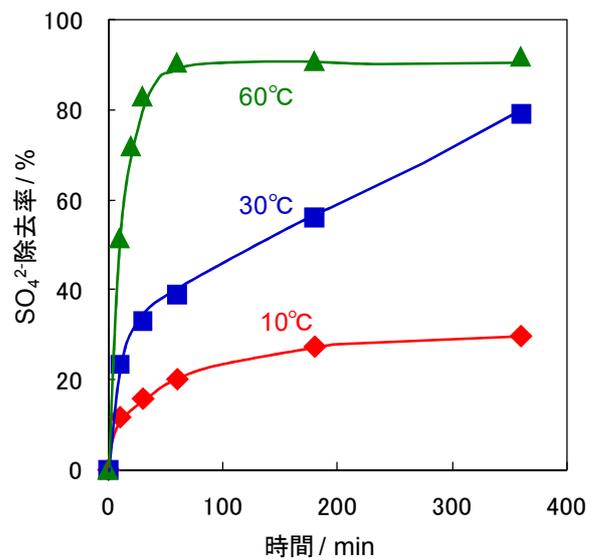


Fig. 3.2 SO_4^{2-} 除去率におよぼす温度の影響
(H_2SO_4 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比 1)

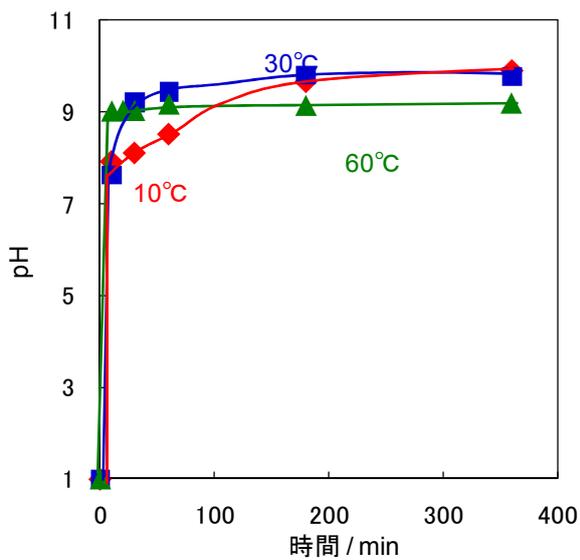


Fig. 3.3 pHにおよぼす温度の影響
(H_2SO_4 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比 1)

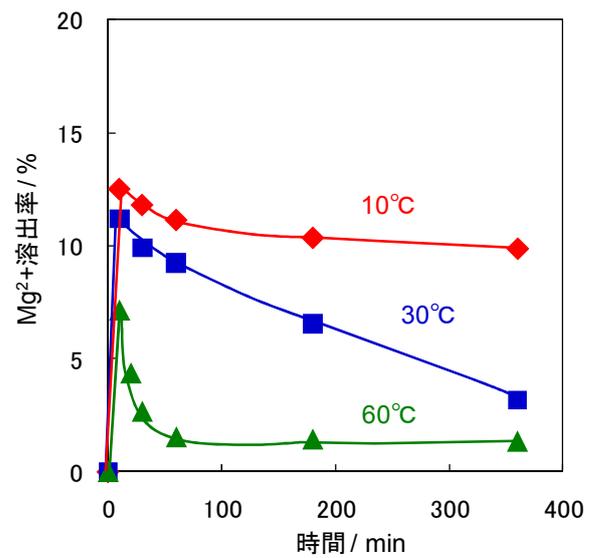


Fig. 3.4 Mg^{2+} 溶出率におよぼす温度の影響
(H_2SO_4 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比 1)

続いて、これらの結果を用いて反応速度解析を行った。構造再生反応による SO_4^{2-} の除去は SO_4^{2-} 濃度および H_2O 濃度に依存するが、本反応では Mg-Al 酸化物中の Al の量に対して H_2O は 555 倍と大過剰存在するため、硝酸処理と同様に擬一次反応とみなすと、反応速度式は (3.2) 式で表される。

$$-\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3.2)$$

ここで、 t は時間、 k は見掛けの反応速度定数である。(3.2) 式を時間 $0 \sim t$ まで積分する。このとき $[\text{SO}_4^{2-}]$ は初濃度 $[\text{SO}_4^{2-}]_0$ から t 分後 $[\text{SO}_4^{2-}]_t$ まで変化するから、

$$-\ln \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_t}{[\text{SO}_4^{2-}]_0} = kt \quad (3.3)$$

$[\text{SO}_4^{2-}]_t / [\text{SO}_4^{2-}]_0$ を SO_4^{2-} 除去率 x を用いて表すと、(3.3) 式は (3.4) 式で表せる。

$$-\ln(1-x) = kt \quad (3.4)$$

Fig. 3.2 の結果の反応初期において、時間に対して $-\ln(1-x)$ をプロットした結果を Fig. 3.5 に示す。なお、直線性が悪くなるため、切片を無視した。Fig. 3.5 より、時間と $-\ln(1-x)$ の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことから、 SO_4^{2-} の除去は擬一次反応に従うといえる。切片が 0 とならなかったのは、 SO_4^{2-} の除去率に再水和反応による除去の他に、電荷密度が大きな SO_4^{2-} が Mg-Al 酸化物表面の水和により発生した正電荷に静電引力により吸着した分が上乘せさせられたためと考えられる。

(3.4) 式より、直線の傾きが、反応速度定数 k を与えるから、硫酸処理における SO_4^{2-} 除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60°C においてそれぞれ 2.0×10^{-3} 、 4.4×10^{-3} 、 $5.3 \times 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$ である。したがって、本反応でも温度の増加に伴い速度定数が大きくなることがわかった。

また、速度定数 k は (3.5) 式に示すアレニウスの式で表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.5)$$

ここで、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーを表す。(3.5) 式の両辺の対数をとると、(3.6) 式となる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.6)$$

求めた速度定数を用いてアレニウスプロットを行うと、Fig. 3.6 になる。

直線の傾きから求めた本反応の活性化エネルギーは 52.1 kJ/mol となり、化学反応律速として妥当な値を示した。

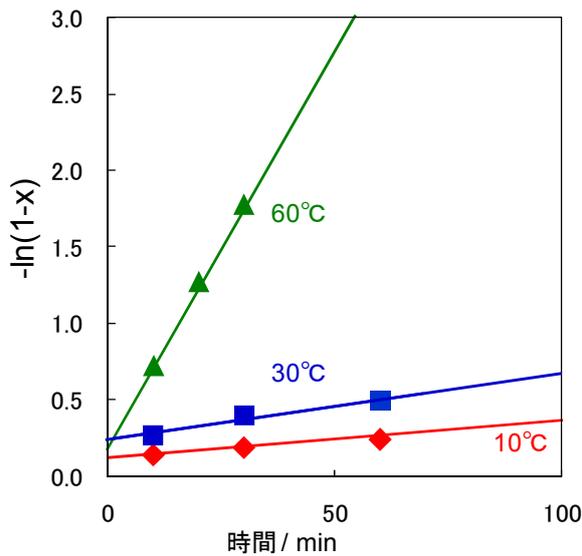


Fig. 3.5 SO_4^{2-} 除去の $-\ln(1-x)$ vs 時間プロット
(H_2SO_4 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比1)

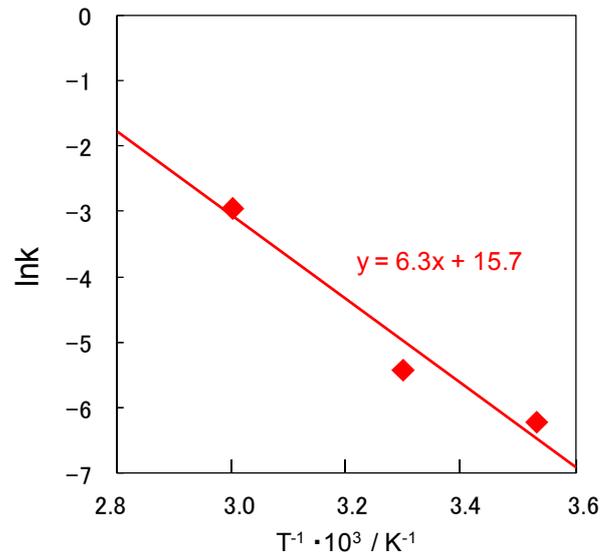


Fig. 3.6 SO_4^{2-} 除去のアレニウスプロット
(H_2SO_4 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比1)

3.3.3 吸着等温線

続いて吸着等温線の作成により平衡状態における Mg-Al LDH の SO_4^{2-} の吸着について考察した。Fig. 3.7 に SO_4^{2-} の吸着等温線を示す。また、Fig. 3.8、3.9 に反応後の pH および Mg^{2+} の溶出率を示す。硝酸の場合 (3.7.4 参照) と同様に Mg^{2+} の溶解分を除いて平衡吸着量 q_e [mmol / g] を算出したところ、等温線は Langmuir 型となった。

続いて、Langmuir 式によるフィッティングを行った。Langmuir 式は (3.7) 式で表される。ここで、 q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡濃度、 q_m は

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.7)$$

最大吸着量、 K_L は吸着平衡定数である。(3.7) 式の変形により (3.8) 式が得られる。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3.8)$$

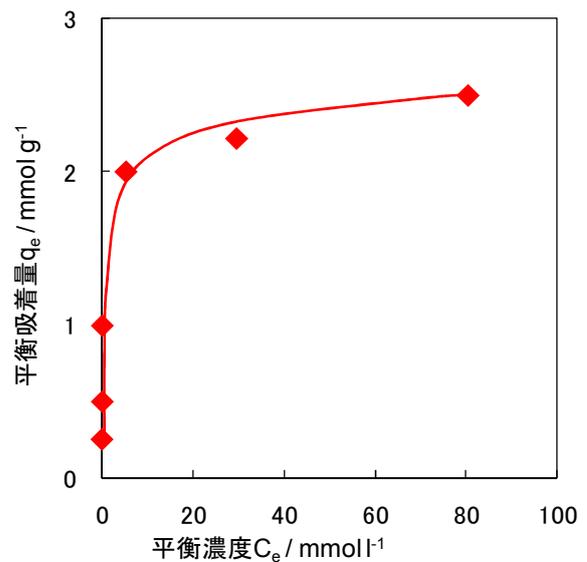


Fig. 3.7 SO_4^{2-} の吸着等温線
(H_2SO_4 :0.005 ~ 0.2N、Mg-Al 酸化物:0.20g、時間:7d、温度:30°C)

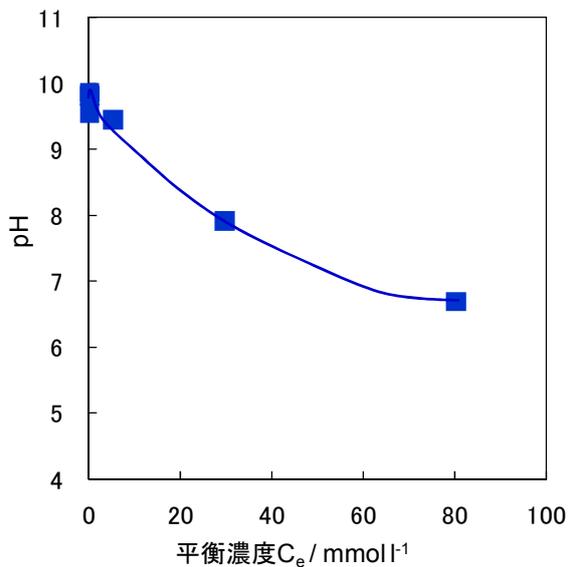


Fig. 3.8 平衡濃度と pH の関係
(H_2SO_4 : 0.005~0.2N、Mg-Al 酸化物: 0.20g、時間: 7d、温度: 30°C)

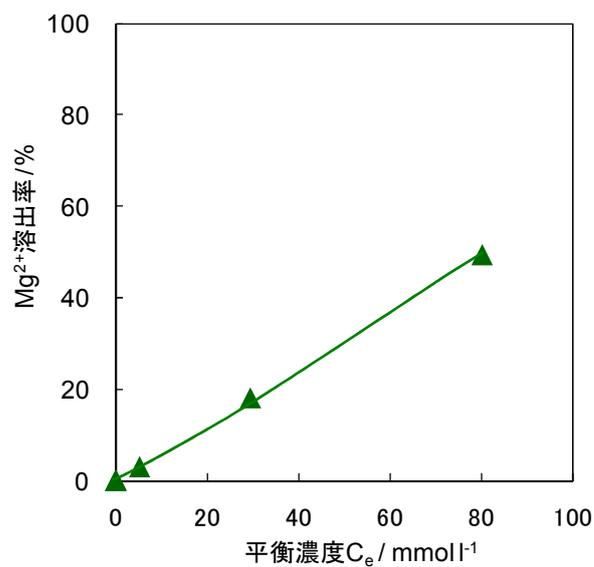


Fig. 3.9 平衡濃度と Mg^{2+} 溶出率の関係
(H_2SO_4 : 0.005~0.2N、Mg-Al 酸化物: 0.20g、時間: 7d、温度: 30°C)

Fig. 3.10 に (3.8) 式に基づく C_e / q_e vs C_e のプロットを示す。 C_e / q_e と C_e との間には直線関係が成り立ち、近似直線の R^2 値は 0.998 となった。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれ 2.5mmol/g、0.91 となった。

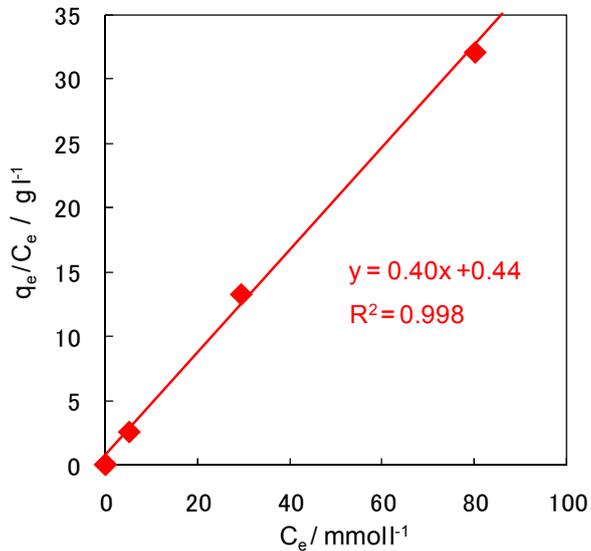


Fig. 3.10 硫酸処理における C_e / q_e vs C_e プロット
(H_2SO_4 : 0.01~0.2N、Mg-Al 酸化物: 0.20g、時間: 7d、温度: 30°C)

ここで、吸着平衡定数 K_L と標準ギブズエネルギー ΔG_0 の間には (3.9) 式の関係が成り立つ。

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_L \quad (3.9)$$

よって、30°Cにおける反応の標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、-17kJ/mol であった。

3.4 結言

① SO_4^{2-} の除去率は量論 1 倍で 85%、量論 1.5 倍でほぼ 100% 除去可能であった。これは、 SO_4^{2-} の電荷密度が大きく Mg-Al 酸化物との反応が容易なためである。また、反応後生成物は SO_4 型 Mg-Al LDH と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であった。

② SO_4^{2-} の除去は主に擬一次反応である構造再生反応に伴って起こるが、反応の初期で大きな反応速度をもったことから、表面吸着も起きていることが示唆された。また、反応の活性化エネルギーは 52.1kJ/mol となり化学反応律速として妥当な値を示した。

③ SO_4^{2-} の吸着等温線は Langmuir 型に近似でき、飽和吸着量は 2.5mmol/g、吸着平衡定数は 0.91 であった。

NO_x の処理

3.5 緒言

本項目では、Mg-Al 酸化物による NO_x 洗浄水（硝酸）の処理を検討した。合成した試料を用いて硝酸の処理を行い、速度論的、平衡論的研究を行った。

3.6 実験

(3.10) 式に Mg-Al 酸化物による硝酸処理の反応式を示す。



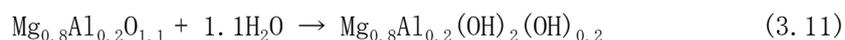
① 50mL のねじ口三角フラスコに、所定の温度に予熱した 0.005~0.2N の硝酸溶液を 20mL 入れた後、 NO_3 -Oxide を (3.10) 式に基づく化学量論量の 1~3 倍あるいは 0.20g 投入し、三角フラスコ内の溶液の温度が 10~60°C になるように設定した振とう器に設置し、150rpm で 10min~7d 振とうした。

② 振とう後の懸濁液は速やかに pH を測定した後、No. 5C のろ紙で固液分離し、十分洗浄した。5C のろ紙でろ液が懸濁した際のみ、0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過し、微粒子を完全に除去した。ろ液を陰イオンクロマトグラフィーで NO_3^- 量を、ICP-AES で溶出した Mg^{2+} 、 Al^{3+} 量を分析した。固体は 40°C で重量減少がなくなるまで減圧乾燥後、XRD により分析した。

3.7 結果と考察

3.7.1 化学量論比の影響

Fig. 3.11 に化学量論比と硝酸イオン除去率の関係を示す。量論 1 倍では (3.11) 式の OH^- のインターカレーションが平行して起こるため、除去率は 72.1% だったが、量論 1.5 倍で 96.6%、量論 2 倍で 99.9% の NO_3^- を除去することができた。中性溶液中における化学量論比 1、2、3 倍の Mg-Al 酸化物による NO_3^- の除去率 (1wt% NaNO_3 水溶液、60°C、3h) はそれぞれ Ca. 10、15、20% であり、本研究はそれと比べて非常に大きな値となった。中性溶液中で除去率が低かったのは、構造再生反応により放出される OH^- が NO_3^- と共にインターカレートされるためである。本実験では、酸性溶液中で反応が進行することにより、 OH^- による障害が抑制され、極めて高い除去率を達成することができた。



3.7.2 反応速度解析

Fig. 3.12~3.14 にそれぞれ NO_3^- の除去率、pH、 Mg^{2+} 溶出率に対する温度の影響を示す。10℃においては、6hで NO_3^- の除去率は29%にしか達しなかった。したがって、pHの上昇および Mg^{2+} の沈殿反応もゆるやかであり、6hにおいて10%の Mg^{2+} が溶存していた。60℃では構造再生反応が素早く進行し、それに伴い NO_3^- 除去速度も大きく上昇し、3hで79%の NO_3^- を除去した。それに従い Mg-Al LDH あるいは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿も進行し、 Mg^{2+} の溶出率は3%以下となった。 Mg^{2+} 濃度が低くなれば、pHは上昇するはずだが、60℃における反応後溶液のpHは8.5前後と30℃のときよりやや低い値を示した。これは温度の上昇により、 H^+ の活量が増加したためだと考える。

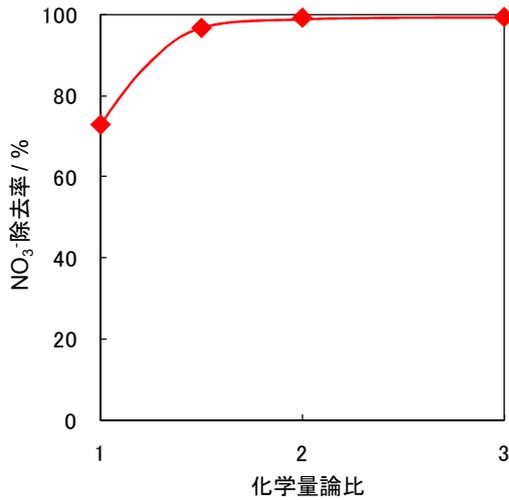


Fig. 3.11 硝酸処理における NO_3^- 除去率におよぼす化学量論比の影響
(HNO_3 :0.1N、時間:24h、温度:30℃)

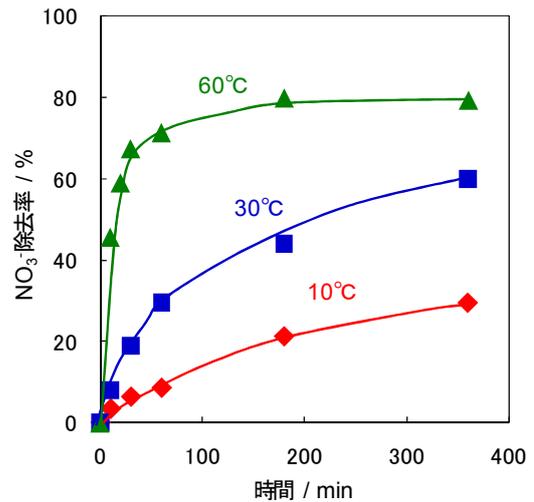


Fig. 3.12 NO_3^- 除去率におよぼす温度の影響
(HNO_3 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比 1)

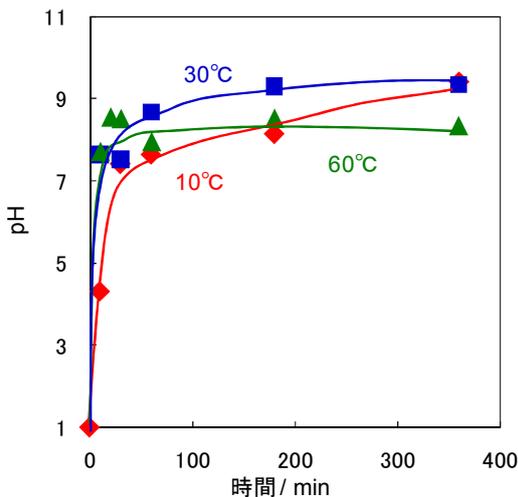


Fig. 3.13 pHにおよぼす温度の影響
(HNO_3 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比 1)

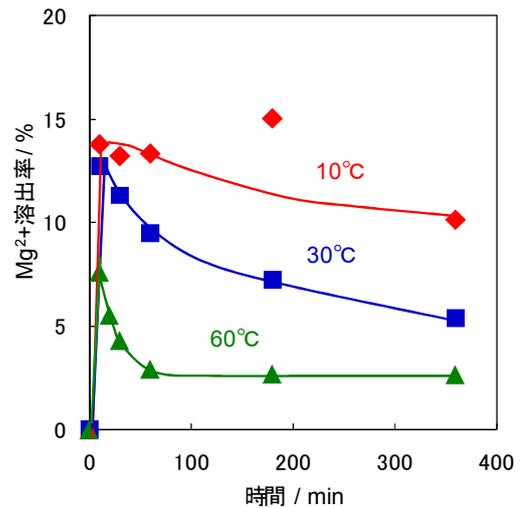


Fig. 3.14 Mg^{2+} 溶出率におよぼす温度の影響
(HNO_3 :0.1N、Mg-Al 酸化物:化学量論比 1)

続いて、これらの結果を用い反応速度解析を行った。構造再生反応による NO_3^- の除去は NO_3^- 濃度および H_2O 濃度に依存するが、本反応では Mg-Al 酸化物中の Al の量に対して H_2O は 555 倍と大過剰存在するため、擬一次反応とみなすと、反応速度式は (3.12) 式で表される。

$$-\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k[\text{NO}_3^-] \quad (3.12)$$

ここで、 t は時間、 k は見掛けの反応速度定数である。(3.12) 式を時間 $0 \sim t$ まで積分すると、 $[\text{NO}_3^-]$ は初濃度 $[\text{NO}_3^-]_0$ から t 分後 $[\text{NO}_3^-]_t$ まで変化するから、

$$-\ln \frac{[\text{NO}_3^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0} = kt \quad (3.13)$$

$[\text{NO}_3^-]_t/[\text{NO}_3^-]_0$ を NO_3^- 除去率 x を用いて表すと、(3.13) 式は (3.14) 式で表せる。

$$-\ln(1-x) = kt \quad (3.14)$$

Fig. 3.12 の結果の反応初期において、時間に対して $-\ln(1-x)$ をプロットした結果を Fig. 3.15 に示す。Fig. 3.15 より、時間と $-\ln(1-x)$ の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことから、反応初期の NO_3^- の除去は擬一次反応に従うといえる。また、反応の進行により直線の傾きが小さくなった。これは、 NO_3^- の除去が構造再生反応の進行により放出される OH^- との競争反応となり速度定数が小さくなったためだと考えられるので、この影響が無視できる範囲で解析を行った。(3.14) 式より、直線の傾きが、反応速度定数 k を与えるから、硝酸処理における NO_3^- 除去の見掛けの反応速度定数は、10、30、60°C においてそれぞれ 1.2×10^{-3} 、 5.7×10^{-3} 、 $3.6 \times 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$ である。したがって、本反応では温度の増加に伴って速度定数も大きくなることがわかった。求めた速度定数を用いて、アレニウスプロットを行うと、Fig. 3.16 のようになる。この直線の傾きから求めた本反応の活性化エネルギーは 52.9 kJ/mol となり、化学反応律速として妥当な値を示した。

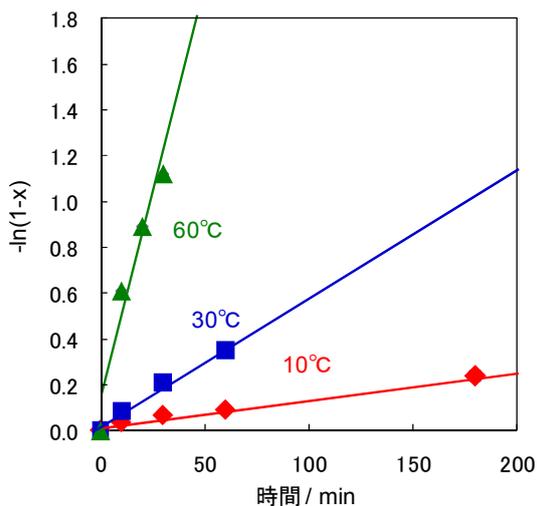


Fig. 3.15 NO_3^- 除去の $-\ln(1-x)$ vs 時間プロット
(HNO_3 : 0.1N、Mg-Al 酸化物: 化学量論比 1)

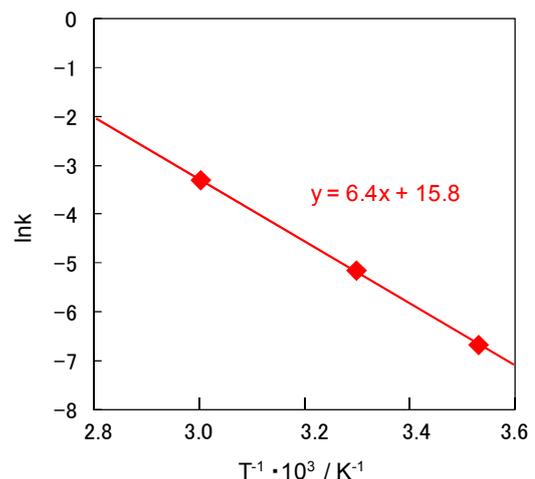


Fig. 3.16 NO_3^- 除去のアレニウスプロット
(HNO_3 : 0.1N、Mg-Al 酸化物: 化学量論比 1、温度: 10、30、60°C)

3.7.4 吸着等温線

続いて吸着等温線の作成により平衡状態における Mg-Al LDH の NO_3^- の吸着について考察した。Fig. 3.17 に硝酸処理における NO_3^- の吸着等温線を示す。また、Fig. 3.18、3.19 に反応後溶液の pH および Mg^{2+} の溶出率を示す。ただし、この時最大 52% の Mg^{2+} の溶解が見られたため、(3.15)式に基づき、試料の溶解分を除いて平衡吸着量 q_e [mmol / g] を算出した。

$$\text{平衡吸着量 } q_e [\text{mmol/g}] = \frac{\text{除去された } \text{NO}_3^- [\text{mmol}]}{\text{使用した Mg-Al 酸化物} [\text{g}] - \text{溶解した } \text{Mg}^{2+} [\text{g}]}$$

(3.15)

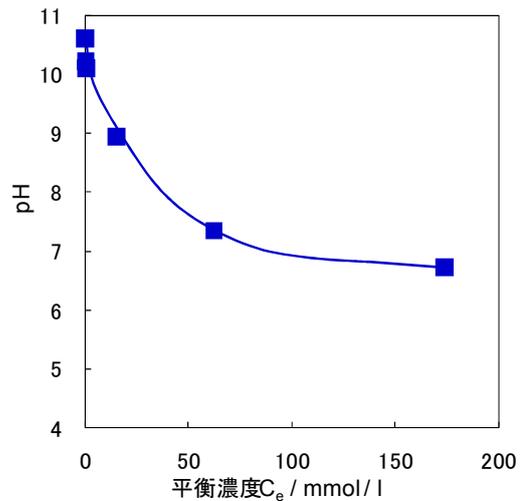
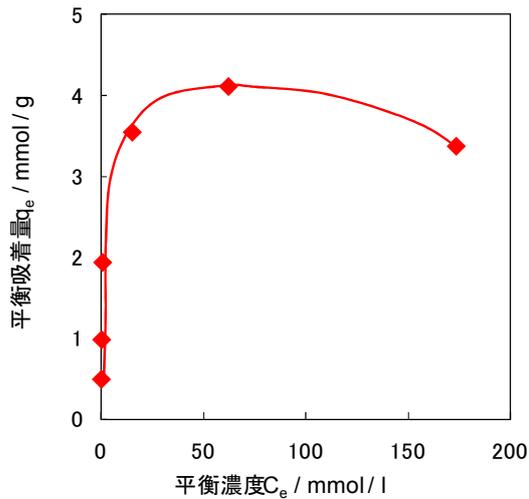


Fig. 3.18 平衡濃度と pH の関係
 (HNO_3 : 0.005 ~ 0.2N、Mg-Al 酸化物:
 0.20g、時間: 7d、温度: 30°C)

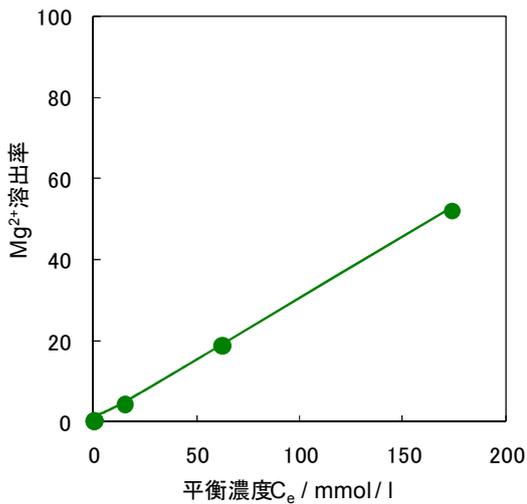


Fig. 3.19 平衡濃度と Mg^{2+} の関係
 (HNO_3 : 0.005 ~ 0.2N、Mg-Al 酸化物:
 0.20g、時間: 7d、温度: 30°C)

まず、平衡濃度 174mmol/L (HNO₃ 初濃度 0.2N) において平衡吸着量が低下した理由を考察する。NO₃-Oxide に対して、HNO₃ 初濃度は化学量論量 Ca. 5 だったため、反応後の pH は 6.7 となり Mg²⁺ は 52% が溶解していた。一方 Al³⁺ の溶解は検出下限以下であり、反応後試料の X 線回折図には Mg-Al LDH のピークのみが検出された。Al の固溶範囲は $0.20 \leq x \leq 0.33$ であるため、全ての Al が Mg-Al LDH を再形成した場合、x は固溶限界に近い値となる。したがって、本反応では溶解後に沈殿した Al の一部が Mg-Al LDH を再生できず、一部がアモルファスの Al(OH)₃ として沈殿したために平衡吸着量が低下したと考えられる。

続いて、溶解の影響の大きい平衡濃度 174mmol/L の点を除き、Langmuir 式によるフィッティングを行った。Fig. 3.20 に C_e / q_e vs C_e のプロットを示す。 C_e / q_e と C_e との間には良好な相関関係が成り立ち、直線の R² 値は 0.999 となったため、本反応は単層吸着であり、LDH ホスト層と NO₃⁻ の相互作用によることを支持する結果となった。また、直線の切片と傾きから求めた飽和吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれ 4.2mmol/g、0.94 となった。また、30°C における本反応の標準ギブズエネルギー ΔG_0 は、-17kJ/mol であった。

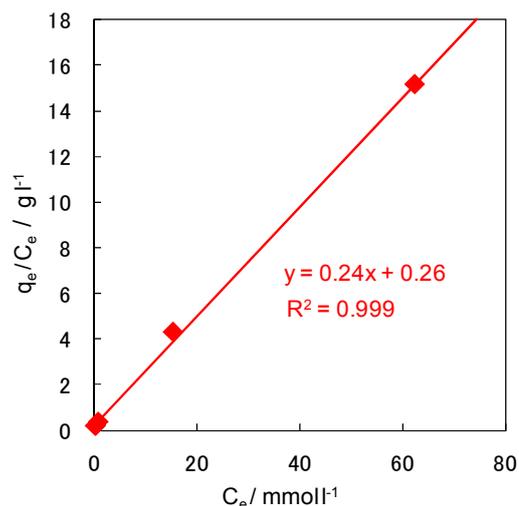


Fig. 3.20 硝酸処理における C_e / q_e vs C_e プロット
(HNO₃: 0.005~0.1N、Mg-Al 酸化物: 0.20g、時間: 7d、温度: 30°C)

3.8 結言

- ① NO₃⁻ の除去率は量論 1 倍で 72%、量論 1.5 倍で 97% となり、OH⁻ との競争反応が抑制されるため、中性溶液より極めて高度に除去できた。
- ② 構造再生反応による NO₃⁻ の除去は、擬一次反応式に従い、反応の活性化エネルギーは 52.9kJ/mol であり、化学反応律速として妥当な値を示した。
- ③ NO₃⁻ の吸着等温線は溶解の影響が無視できる範囲で Langmuir 型となり、NO₃⁻ の除去が NO₃⁻ とホスト層の相互作用により起きていることが示唆された。飽和吸着量は 4.2mmol/g、吸着平衡定数は 0.94 となった。

第4章 SO₄型 Mg-Al LDH 及び NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解による脱硫と脱硝

SO₄型 Mg-Al LDH

4.1 緒言

Mg-Al 酸化物による硫酸処理後の生成物である SO₄型 Mg-Al LDH の熱分解挙動を TG-MS によって定性分析した。TG-MS により求めたガスの発生温度域において、熱分解流通式反応器による熱分解を行い、アニオンの脱離率を定量するとともに、循環利用可能性についても検討した。

4.2 実験

SO₄型 Mg-Al LDH の合成

SO₄型 Mg-Al LDH の合成の反応式をそれぞれ(4.1)式に示す。Mg-Al 混合溶液のモル比が高く、熟成期間が短い場合、Mg²⁺と Al³⁺の沈殿形成反応が平衡に達せず、生成物のモル比が低くなるという報告がある。そこで、本実験では NO₃型 Mg-Al LDH の合成と攪拌条件を変えることなく、目的とする Mg/Al モル比の生成物を得るために、Mg-Al 混合溶液 Mg/Al モル比を 2.5 として、共沈法による合成を行った。



①五口フラスコに、(4.1)式より決定した、化学量論量 2.0 (Mg-Al 混合溶液基準) の SO₄²⁻を含む硫酸ナトリウム溶液 250mL を入れ、窒素流通下において 30℃、300rpm で攪拌した。0.5mol/L 水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH を 10.5 に上昇させた。

②窒素流通下において、30℃、300rpm で攪拌しながら①の溶液に Mg-Al 混合溶液 250mL を 10mL/min の速度で滴下した。このとき、0.5mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴下により pH 10.5 を保持した。

③1 時間攪拌後、懸濁液を吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで洗浄した。得られた生成物を滴下終了後、重量減少がなくなるまで 40℃で減圧乾燥し、粉碎して生成物を得た。

④生成物は X 線回折装置を用いて相同定した。Mg²⁺、Al³⁺の含有量は、生成物 0.1g を 1mol/L HNO₃ 10mL に溶解させ、100mL に定容したものを母液として、そこから 5mL 採取したものを 100mL に定容した溶液を ICP-AES により分析することで決定した。このとき溶液の HNO₃ 濃度は 0.1mol/L とした。SO₄²⁻の含有量を生成物 0.1g を 0.1mol/L HCl 30mL に溶解させ、100mL に定容したものを母液として、そこから 5mL 採取したものを 100mL に定容した溶液を陰イオンクロマトグラフィーによって分析した。

SO₄型 Mg-Al LDH の熱的特性の評価

熱重量/質量同時分析 (TG-MS) を用いて合成した SO₄型 Mg-Al LDH の熱分解による発生ガスをその場測定した。TG と MS はステンレス不活性処理済キャピラリーにより連結し、生成物の凝縮を防ぐため伝熱線により 300℃に保温した。雰囲気ガスとしてヘリウム (純度 99.9999 以上%) を 100mL/min で流通させた。試料 Ca. 10mg を白金皿に入れ天秤上に設置し、昇温速度 5℃/min で 1150℃まで昇温加熱し、重量損失及び熱分解生成物を計測した。

脱硫反応

Fig. 4.1 に示す反応装置を用いて、TG-MS により求めたガスの生成温度域で SO₄型 Mg-Al LDH の熱分解を行い、アニオンの脱離率を求めた。

- ①水蒸気雰囲気の実験では、水蒸気発生管にイオン交換水を入れ、バブリングにより水蒸気を発生させた。飽和水蒸気圧を30%とするため、63.5℃に予熱した。このとき石英反応器内での水蒸気の凝縮を防ぐため、三方コックの切り替えにより、空トラップ側に導入した。
- ②反応管内にガラスウールに包んだSO₄型Mg-Al LDH0.5gを設置し、雰囲気ガスとしてAir50ml/minを流通させた。ガス導入部から電気炉入口までおよび電気炉出口からトラップまでは熱分解により発生したH₂Oの凝縮を防ぐため、フレキシブルヒーターによりあらかじめ110℃～140℃に保温した。
- ③管状電気炉の設定温度を800～1000℃に設定すると同時に三方コックを反応器側に切り替え、反応を開始した。発生したガスは氷冷した水によりトラップした。
- ④昇温開始から30～180min後、トラップを外し、トラップ中のアニオン量を陰イオンクロマトグラフィーにより定量した。この時、トラップ内にはSO₄²⁻イオンと同時に定量困難なSO₃²⁻が検出されたため、0.15%過酸化水素によりSO₄²⁻へと酸化させ、SO₄型Mg-Al LDHからのアニオン脱離率を(4.2)式のように定義し、評価した。反応後の試料はX線回折装置を用いて相同定した。

$$\text{アニオン脱離率}[\%] = \frac{\text{トラップ中に検出されたアニオン量}[\text{mol}]}{\text{初期試料中に含まれるSO}_4^{2-}\text{量}[\text{mol}]} \times 100[\%] \quad (4.2)$$

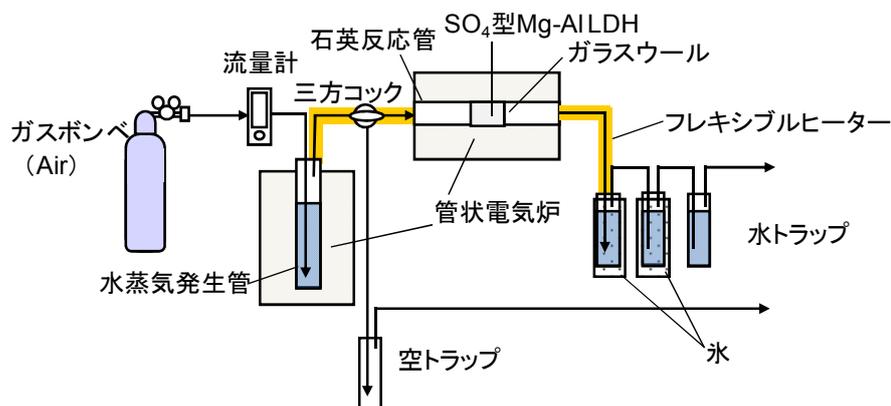


Fig. 4.1 SO₄型Mg-Al LDHの脱硫装置概略図

4.3 結果と考察

4.3.1 熱分解挙動

試料のX線回折図において、全てのピークがLDHに帰属された。また、Table 4.1に分析値を示す。以上の結果から合成した試料はSO₄²⁻を14.2wt%含むSO₄型Mg・Al LDHであり、ほぼ目的のモル比で合成できた。

Table 4.1 合成したSO₄型Mg-Al LDHの分析値

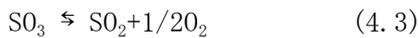
Mg	Al [wt%]	SO ₄	Mg/Alモル比	SO ₄ /Alモル比
15.6	6.7	14.2	2.6	0.60

Fig. 4. 2、4. 3 に SO_4 型 Mg-Al LDH の TG-DTG 曲線および MS スペクトルを示す。

TG、DTG 曲線より、 250°C まで、 $250\sim 600^\circ\text{C}$ および 700°C 以上のおよそ 3 段階で重量減少が進行していることがわかった。

重量減少の一段目では、 $m/z=18$ の H_2O^+ のスペクトルが観察された。これは LDH のゲスト層にインターカレートされた層間水および表面吸着水が脱離に由来する。このピーク位置は 190°C であり、 NO_3 型 Mg-Al LDH より高温側だった。これはモル比が小さいことによりホスト層の正電荷が強かったためだと考えられる。また、ピークがブロードであったのは吸着水と層間水が別々に脱離したためだと考えられる。重量減少の二段目では、二段階の水の脱離が見られた。これはそれぞれホスト層の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解に起因する。 NO_3 型 Mg-Al LDH ではホスト層の構造水の放出は一段階で起こったが、 SO_4 型 Mg-Al LDH では二段階に分かれた。これは Al の含有量が大きいためである。ホスト層水酸化物の分解も高温側へのシフトが見られた。これは、モル比の影響の他に、熱分解過程において硫酸イオンが脱水したホスト層と架橋構造を取り、水酸基の縮合脱水を阻害した影響も考えられる。

750°C 付近からは、三段階目の質量減少が二段で起こり、 $m/z=32$ 、 64 の MS スペクトルが現れた。これらはそれぞれ、 O_2^+ 、 SO_2^+ のものであり、 O_2 、 SO_2 あるいは SO_3 の生成に相当する。 SO_4^{2-} が SO_3 および O_2 へ分解し、 SO_2 は (4. 3) 式の平衡反応により生成すると考えられる。



一段階目はホスト層に吸着した SO_4^{2-} の分解、二段階目は MgSO_4 の分解にそれぞれ該当すると考えられる。以上の結果より、 SO_4 型 Mg-Al LDH の脱硫温度域は 800°C 以上であると考え、Fig. 4. 1 の反応装置を用いて実験を行った。

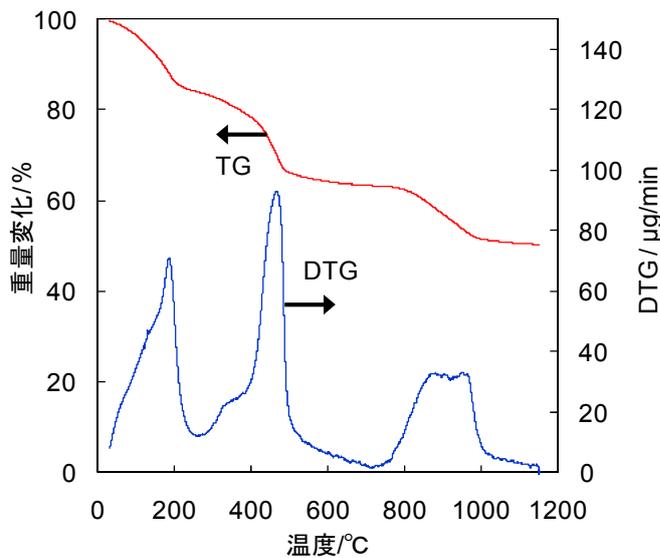


Fig. 4. 2 SO_4 型 Mg-Al LDH の TG-DTG 曲線 (昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気ガス: He $100\text{ml}/\text{min}$)

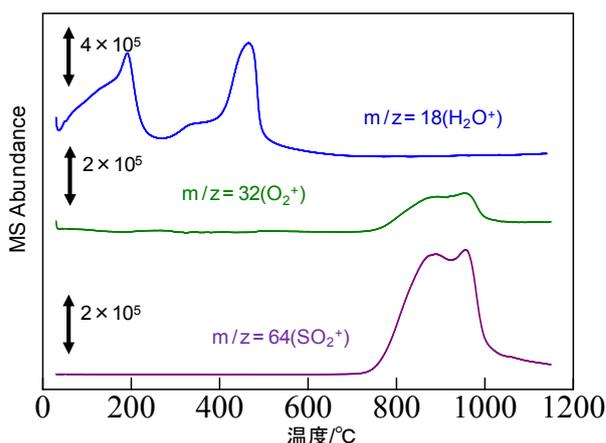
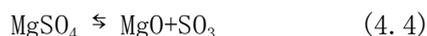


Fig. 4. 3 SO_4 型 Mg-Al LDH の MS スペクトル (昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気ガス: He $100\text{ml}/\text{min}$)

4.3.2 温度の影響

Air 雰囲気下、800~1000℃において試料の熱分解を行ったところ、トラップ内には、 SO_4^{2-} および SO_3^{2-} が検出された。よって発生したガスの吸収により硫酸あるいは亜硫酸が生じたといえる。 SO_3^{2-} は水溶液中で時間の経過とともに酸化され、定量が困難であるため、過酸化水素により酸化し、 SO_4^{2-} として定量した。Fig. 4.4 にアニオン脱離率における温度の影響を示す。800、900、1000℃における 2h でのアニオン脱離率はそれぞれ 1、30、98%となった。TG-MS スペクトルでは 750℃から SO_2 あるいは SO_3 の生成が認められたが、流通型反応器を用いた実験では、800℃でほとんど SO_4^{2-} の分解が起こっていないことが示唆された。これは、TG-MS と雰囲気ガスと流速が異なることに起因すると考えられる。本反応は MgSO_4 の熱分解 ((4.4)式) と類似の反応になると考えられる。



田川らは、 MgSO_4 の熱分解において、Air 中では N_2 中と比べ、(4.5)式の反応の平衡が左に傾くため、 MgSO_4 の熱分解開始温度が 40℃遅くなり、昇温速度 5℃/min で 849℃になることを報告している。また、熱分解開始温度は有効 SO_3 分圧に強く依存する。

したがって、本反応では TG-MS の測定条件より流速が遅かったため、試料表面の SO_3 分圧が高くなり熱分解反応が抑制された可能性がある。

しかし、温度の上昇によってアニオン脱離率は大きく上昇し、1000℃、2h ではほぼ完全に脱硫反応が達成できることがわかった。また、1000℃において、反応開始から 30min においてアニオン脱離率が小さいのは、30min の時電気炉の温度は 986℃にしか到達しておらず、熱分解反応の速度が遅いためである。

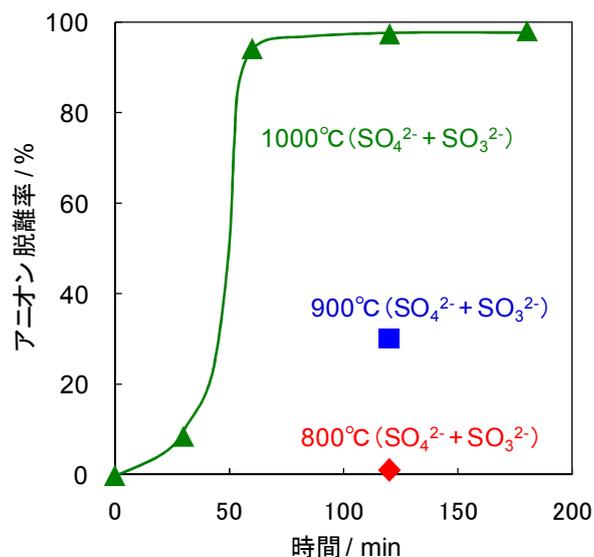


Fig. 4.4 SO_4 型 Mg-Al LDH の熱分解におけるアニオン脱離率におよぼす温度の影響 (雰囲気ガス:Air)

Fig. 4.5 に反応後試料の X 線回折図を示す。800°C、120min では Mg-Al 酸化物のピークの他に MgSO₄ とその六水和物のピークが生成した。実験を行った温度域は、水和物の分解温度より高いため、実験後に大気中の水蒸気と反応したものと考えられる。さらにわずかではあるが、Mg-Al LDH を再生しないスピネル (MgAl₂O₄) のピークも認められた。900°C では、Mg-Al 酸化物のピークが鋭くなり、LDH 構造を再生しない MgO 結晶が生成し、スピネル結晶も生長した。1000°C、3h では、MgSO₄ のピークは完全になくなり、MgO とスピネルの混合物となった。したがって、SO₄ 型 Mg-Al LDH の脱硫反応は MgSO₄ の分解によって、完全に進行したことが確かめられた。

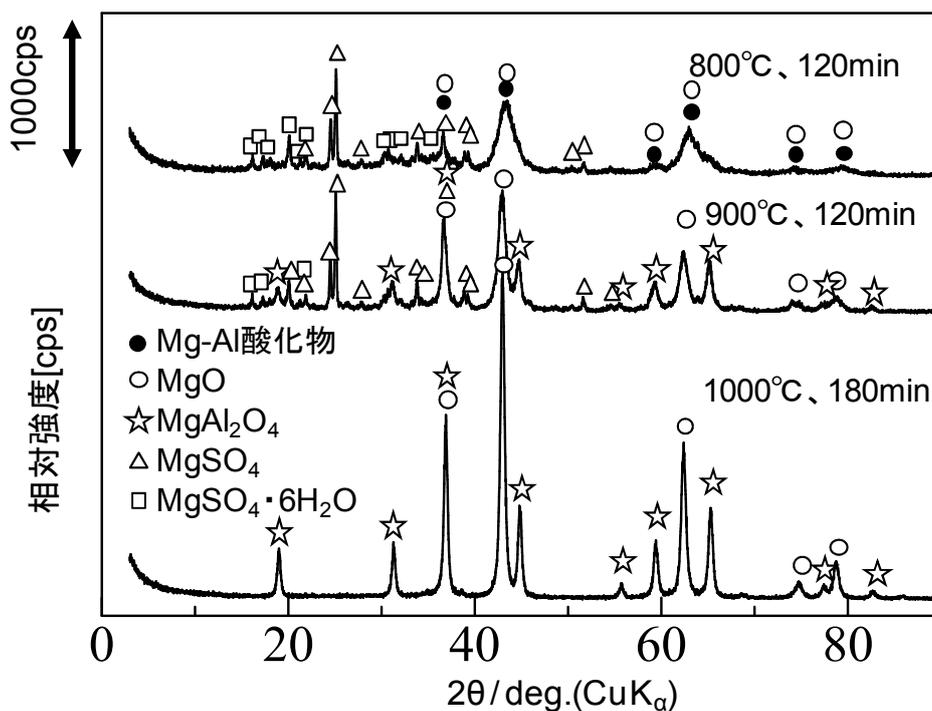


Fig. 4.5 SO₄ 型 Mg-Al LDH 熱分解後生成物の X 線回折図 (雰囲気ガス: Air)

Fig. 4.6 に SO₄ 型 Mg-Al LDH の熱分解-水和反応の可逆性の模式図を示す。Mg-Al 酸化物は、水和により Mg-Al LDH を再生するが、MgO やスピネルでは Mg-Al LDH 構造再生反応は起こらない。したがって、SO₄ 型 Mg-Al LDH の循環利用を達成するには、MgO やスピネルを生成することなく SO₄²⁻ の分解を行う必要がある。Mg-Al 酸化物からのスピネルの生成温度は 800°C である。既往の研究として、Cl 型 Mg-Al LDH の熱分解において、水蒸気雰囲気下で熱分解を行ったところ、窒素雰囲気下と比べアニオンの脱離率が大きく向上したという報告がある。そこで、スピネルの生成しない温度域での SO₄ の分解を目的として、水蒸気雰囲気下で実験を行った。

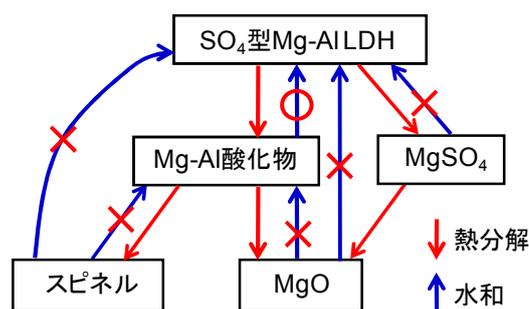


Fig. 4.6 SO₄ 型 Mg-Al LDH の熱分解-水和反応の可逆性の模式図

4.3.3 水蒸気の影響

Fig. 4.7 にアニオンの脱離率に及ぼす水蒸気の影響を示す。いずれの温度においても水蒸気流通によるアニオン脱離率への影響はほとんど見られなかった。また、Fig. 4.8 に反応後試料の X 線回折図を示す。800°Cにおいて、Air 流通下では見られなかったスピネルのピークがわずかに生成した。これは、ホスト層の脱水酸基過程において、部分的に脱水した O-Al-O が H₂O の存在によって加水分解され、再び縮合脱水することによって、Mg-Al 酸化物の結晶性が高まり、スピネルの生成反応が促進されたためではないかと考えた。900、1000°Cにおける生成物は Air 雰囲気下と大きな違いはなかった。Cl 型 Mg-Al LDH では、水蒸気雰囲気中で熱分解を行うことにより、分解温度の低い AlOCl の加水分解が促進されるため、Cl⁻の脱離が促進されると考えられる。本反応では、このような SO₄²⁻の熱分解に有利な反応が起こらなかったため、Air 雰囲気下と同様の機構によって脱硫反応が起こり、アニオン脱離率に変化が見られなかったと考えられる。

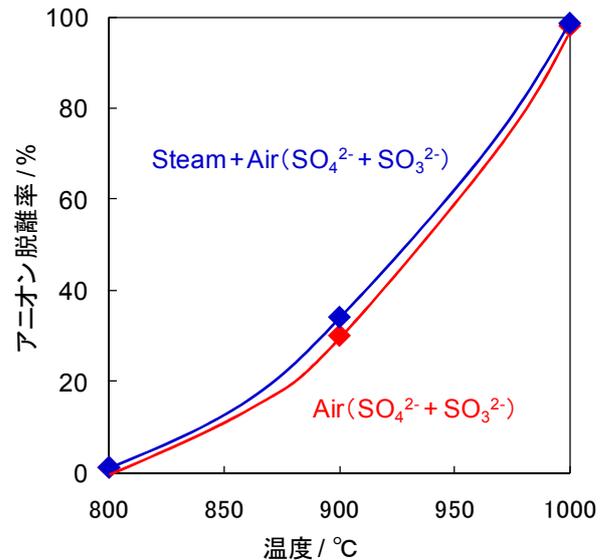


Fig. 4.7 SO₄型 Mg-Al LDH の熱分解におけるアニオン脱離率の経時間変化 (雰囲気ガス: Steam(30%)+Air)

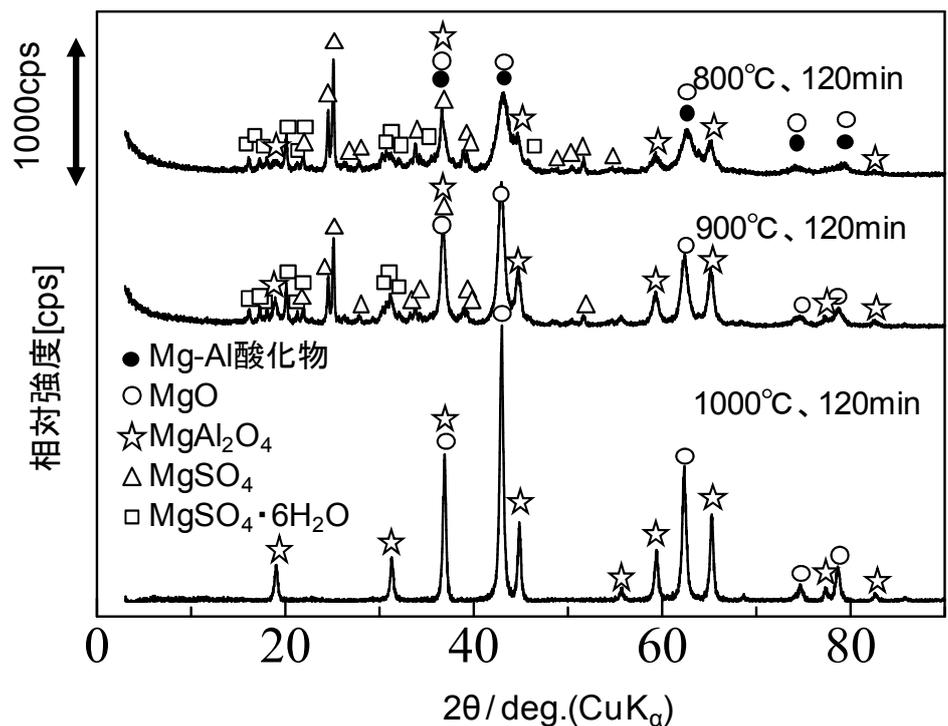


Fig. 4.8 SO₄型 Mg-Al LDH 熱分解後生成物の X 線回折図 (雰囲気ガス: Steam(30%)+Air)

4.4 結言

- ①モル比 2.6 の SO₄型 Mg-Al LDH は熱分解によりアニオンが脱離・分解し、SO₂、SO₃、O₂ を生成する。
- ②熱分解により生成した気体の吸収により SO₃²⁻および SO₄²⁻が生成する。

③アニオンの脱離は 1000°C、2h でほぼ完全に進行した。800°Cでは Mg-Al 酸化物の他スピネル ($MgAl_2O_4$) と $MgSO_4$ が生成し、900°Cで Mg-Al 酸化物が LDH 構造を再生しない MgO に転換した。さらに 1000°Cで $MgSO_4$ が完全に分解し MgO とスピネルの混合物となった。

④TG-MS では 750°Cから SO_2 あるいは SO_3 の生成が認められたが、流通式装置を用いた実験では 800°Cにおいては SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} はほとんど認められなかった。これは、 O_2 の存在により分解反応が抑制されること、流速の違いによる SO_3 分圧の影響が考えられる。

⑤アニオン脱離率への水蒸気の影響はほとんどみられなかったが、スピネルの生成が促進された可能性がある。

以上、 SO_4 型 Mg-Al LDH の熱分解によりアニオンが脱離・分解するものの、Mg-Al 酸化物の再生を実現することができなかった。

NO₃ 型 Mg-Al LDH

4.5 緒言

Mg-Al 酸化物による硝酸処理後の生成物である NO₃ 型 Mg-Al LDH の熱分解挙動を TG-MS によって定性分析した。TG-MS により求めたガスの発生温度域において、熱分解流通式反応器による熱分解を行い、アニオンの脱離率を定量するとともに、循環利用可能性についても検討した。

4.6 実験

NO₃ 型 Mg-Al LDH の合成

NO₃ 型 Mg-Al LDH を共沈法により合成し、分析を行った。さらに、生成物 0.1g を 0.1mol/L HCl 30mL に溶解させ、100mL に定容したものを母液として、そこから 5mL 採取したものを 100mL に定容した溶液を陰イオンクロマトグラフィーによって分析することで、NO₃⁻ の含有量を求めた。

NO₃ 型 Mg-Al LDH の熱的特性の評価

熱重量/質量同時分析 (TG-MS) を用いて合成した NO₃ 型 Mg-Al LDH の熱分解による発生ガスをその場測定した。TG と MS はステンレス不活性処理済キャピラリーにより連結し、生成物の凝縮を防ぐため伝熱線により 300°C に保温した (Fig. 4.9)。雰囲気ガスとしてヘリウム (純度 99.9999% 以上) を 200mL/min で流通させた。試料 Ca. 10mg を白金皿に入れ天秤上に設置し、昇温速度 5°C/min で 800°C ま

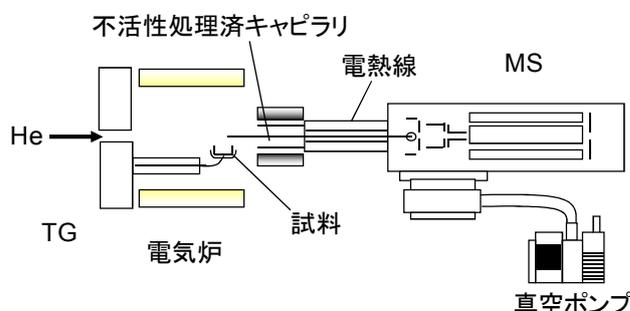


Fig. 4.9 TG-MS 装置概略図

で昇温加熱し、重量減少及び熱分解生成物を計測した。

脱硝反応

Fig. 4.10 に示す反応装置を用いて、TG-MS により求めたガスの生成温度域で NO₃ 型 Mg-Al LDH の熱分解を行い、NO₃ 型 Mg-Al LDH からのアニオンの脱離率を求めた。

- ①反応管内にアルミナボートに乗せた Mg-Al LDH 0.5g を設置し、雰囲気ガスとして Air あるいは N₂ 50ml/min を流通させた。ガス導入部から電気炉入口までおよび電気炉出口からトラップまでは熱分解により発生した H₂O の凝縮を防ぐため、フレキシブルヒーターによりあらかじめ 110°C~140°C に保温した。
- ②管状電気炉の設定温度を 400~600°C に設定し、反応を開始した。発生したガスは氷冷した水によりトラップした。
- ③昇温開始から 15~180min 後、トラップを外し、トラップ中の NO₂⁻、NO₃⁻ を陰イオンクロマトグラフィーにより定量し、(4.6) 式のように定義したアニオン脱離率により評価した。反応後の試料は X 線回折装置を用いて相同定した。

$$\text{アニオン脱離率}[\%] = \frac{\text{トラップ中に検出されたアニオン量}[\text{mol}]}{\text{初期試料中に含まれる NO}_3^- \text{量}[\text{mol}]} \times 100[\%] \quad (4.6)$$

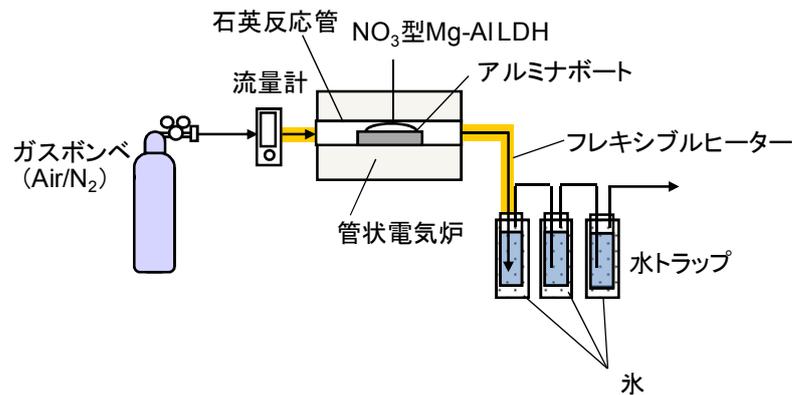


Fig. 4.10 NO₃ 型 Mg-Al LDH の脱硝反応装置概略図

熱分解生成物を用いた硝酸処理

400~600°C における熱分解生成物を用いて、硝酸処理を行った。

- ①10mL のねじ口遠沈管に、0.1N 硝酸溶液 10mL を入れ、化学量論量 1 倍の反応後試料（条件は本文中に示す）を投入し、25°C、150rpm で 24h 振とうした。比較のため、NO₃-Oxide を用いて同様の操作を行った。
- ②振とう後の懸濁液は速やかに pH を測定した後、0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過し、十分洗浄した。ろ液中の NO₃⁻ 量を陰イオンクロマトグラフィーで定量した。固体は 40°C で重量減少がなくなるまで減圧乾燥後、XRD により分析した。

4.7 結果と考察

4.7.1 NO₃ 型 Mg-Al LDH の熱分解挙動

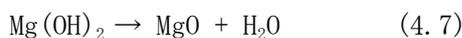
試料の X 線回折図において、全てのピークが LDH に帰属された。また、Table 4.2 に生成物の分析値を示す。以上の結果から、合成した試料は NO₃⁻ を 12.7wt% 含んだ NO₃ 型 Mg-Al LDH であり、ほぼ目的

とするモル比で合成できたことがわかった。

Table 4.2 合成した NO₃ 型 Mg-Al LDH の分析値

Mg	Al [wt%]	NO ₃	Mg/Alモル比	NO ₃ /Alモル比
23.7	6.7	12.7	3.9	0.83

Fig. 4.11 および Fig. 4.12 に NO₃ 型 Mg-Al LDH の TG-DTG 曲線および MS スペクトルを示す。TG、DTG 曲線より、200°C まで、200~400°C および 400°C 以上のおよそ 3 段階で重量減少が進行していることがわかった。重量減少の一段目では、m/z=18 の H₂O⁺ のスペクトルが観察された。これは LDH のゲスト層にインターカレートされた層間水及び表面に吸着された吸着水が脱離したためである。二段目では、より大きな m/z=18 のピークが現れた。これはホスト層の水酸化物から酸化物への脱水反応により、ブルーサイト (Mg(OH)₂) 類似の八面体構造から陽イオン欠陥をもつ岩塩 (NaCl) 型構造への変化に由来する Mg(OH)₂ 類似の反応だといえる。



300°C 付近からは、二段目の質量減少の一部、三段目の質量減少の大半に相当する m/z=30、32、46 の MS スペクトルが現れた。これらはそれぞれ、NO⁺、O₂⁺、NO₂⁺ のものであり、層間の NO₃⁻ の分解により生成した NO₂ あるいは O₂ の生成に相当するものである。また、m/z=32 の O₂⁺ のスペクトルは 300°C まで及び 600°C 以上でも観察されたが、これはわずかに TG 炉内に混入してしまう空気に由来するものである。

Fig. 4.13 に熱力学データを用いて計算した Mg(OH)₂ および Mg(NO₃)₂ の分解反応のギブズ自由エネルギーを示す。Mg(OH)₂ の分解 ((4.7) 式) および Mg(NO₃)₂ の分解 ((4.8) 式) の ΔG が負になる温度は、H₂O および NO₂、O₂ の生成開始温度と近い値を示した。

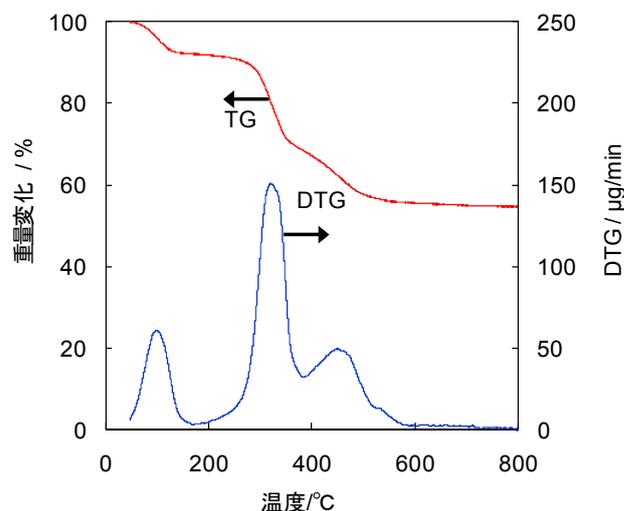
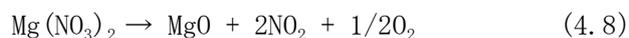


Fig. 4.11 NO₃ 型 Mg-Al LDH の TG-DTG 曲線 (昇温速度 5°C/min、雰囲気ガス: He 200ml/min)

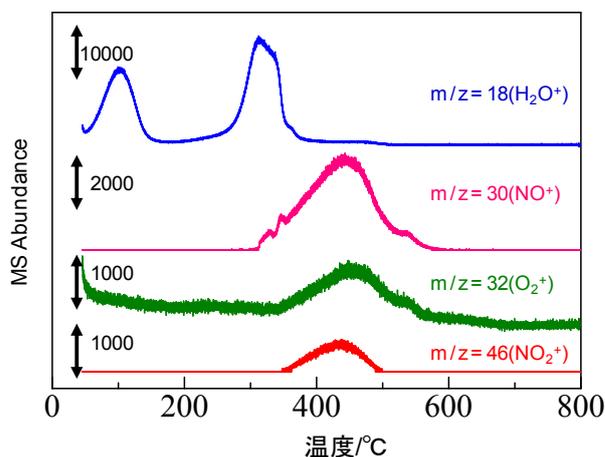


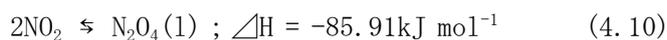
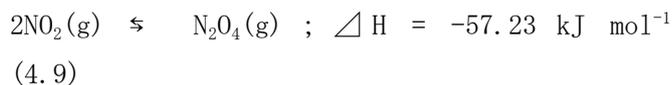
Fig. 4.12 NO₃ 型 Mg-Al LDH の MS スペクトル (昇温速度 5°C/min、雰囲気ガス: He 200ml/min)

よって、NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解は Mg(OH)₂ および Mg(NO₃)₂ の熱分解に類似した反応であり、400°C 以上で脱硝反応可能だと考えられる。よって 4.7.2 では、Fig. 4.10 に示した反応装置を用いて検討した。

4.7.2 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解による酸の生成

Air 雰囲気下、400°C において試料の熱分解を行った結果、トラップ内の溶液は強酸性を示し、NO₃⁻ および NO₂⁻ が検出された。よって発生したガスの吸収により硝酸と亜硝酸が生じたといえる。Fig. 4.14 にアニオン脱離率の経時変化を示す。NO₃⁻ と NO₂⁻ の合計量は 3h で 92% となった。

MS スペクトルにより観察された NO₂ は、140°C 以下において、二量体であり無色の N₂O₄ との強い温度依存性のある平衡混合物として存在する ((4.9) 式、(4.10) 式)。



100°C で 10%、50°C で 60%、沸点である 21.15°C では気体で 84.1%、液体では 99.9% が N₂O₄ である。また、電気炉を通過後、ガスがトラップに到達するまでに温度の低下によって赤褐色が薄くなる様子が観察された。NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解によって生成した NO₂ は温度の低下によって N₂O₄ となり、大部分が N₂O₄、一部が NO₂ として水と反応し、HNO₃ 及び HNO₂ を生成したと考えられる ((4.11) 式~(4.14) 式)。



アニオンごとに比べると、常に NO₂⁻ 濃度より NO₃⁻ 濃度の方が大きく、NO₂⁻ 濃度はほぼ一定であった。遊離の亜硝酸は不安定であり、高濃度では(4.15)式に従い HNO₃ と NO へと分解する。しかし、この反応が起こった場合、NO はふたたび水と反応((4.16)式) しない限りアニオンとして検出されないため、92%という高い脱離率が得られるとは考えにくい。以上の結果から本実験では(4.13)、(4.14)式より(4.11)、(4.12)式の方が優先して起こったと考える。

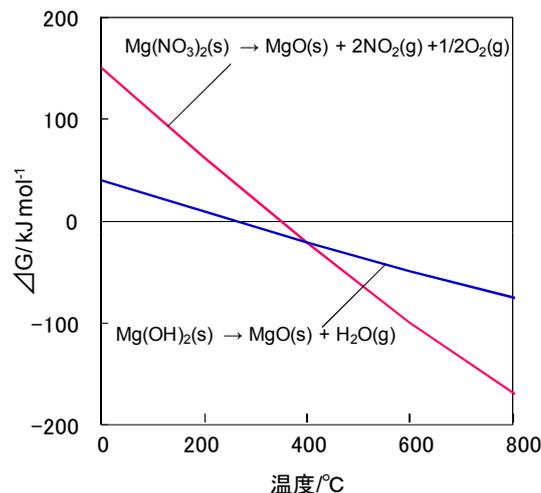


Fig. 4.13 Mg 塩の分解反応のギブズエネルギー変化の温度依存性

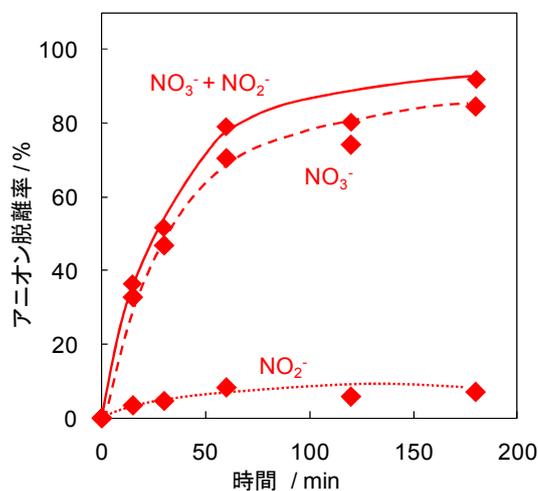
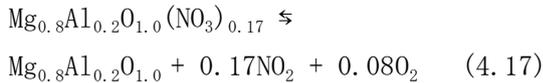


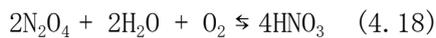
Fig. 4.14 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解におけるアニオン脱離率の経時間変化 (温度:400°C、雰囲気ガス:Air)

4.7.3 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解における雰囲気ガスの影響

Fig. 4.15 に N₂ 雰囲気下におけるアニオンの脱離率を示す。NO₃⁻ と NO₂⁻ の合計量は 3h でほぼ 100% となり、脱硝反応はほぼ完全に進行した。これは(4.17) 式の反応が O₂ の存在する Air 流通下より右に傾いたためだと考えられる。また、Air 流通下と比較すると、各時間に共通して窒素流通下の方が NO₂⁻ 濃度が大きく、空気流通下では相対的に NO₃⁻ の濃度が大きいという傾向がみられた。



また、Fig. 4.16 に Air および N₂ 流通下、60min におけるトラップごとのアニオンの脱離率を示す。空気流通下では脱離率への寄与が大きい一段目のトラップで NO₃⁻ の占める割合が大きく、NO₃⁻+NO₂⁻ を 100%とした際の NO₃⁻ の割合は N₂ 流通下では 85%なのに対し、Air 流通下では 92%であった。これは Air 中の O₂ の存在により、(4.18) 式の平衡反応が右に進んだためと推測される。



不安定で遊離酸として利用されることの少ない亜硝酸に対し、硝酸は有機・ニトロ合成、火薬の製造、金属の溶解等に用いられるため、有用である。そこで、工業プロセスを想定し、硝酸収率の向上および入手も容易な点から空気の利用が適当であると考え、以降の実験では流通ガスとして Air を用い、アニオン脱離率の向上を目的として温度の影響を検討した。

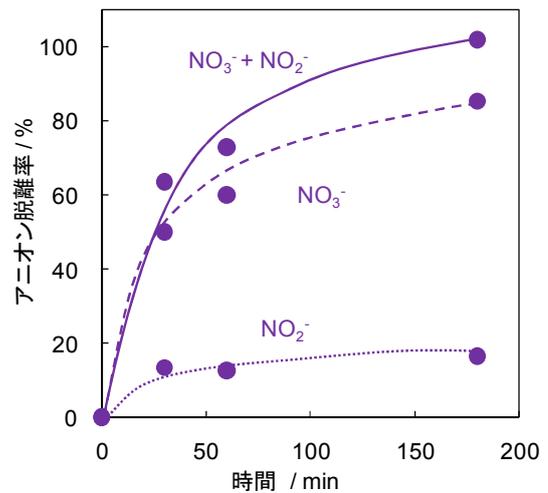


Fig. 4.15 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解におけるアニオン脱離率の経時変化 (温度:400°C、雰囲気ガス:N₂)

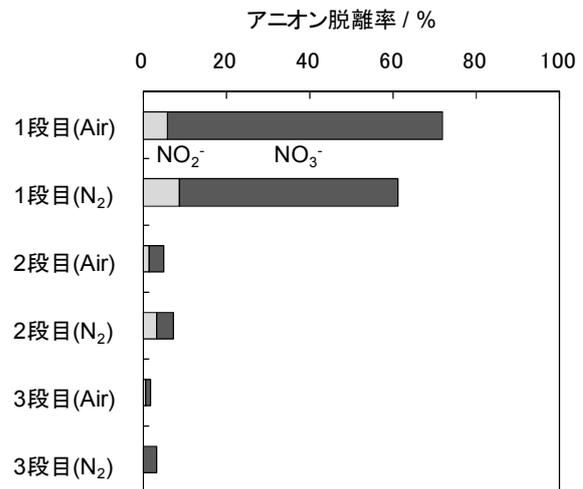


Fig. 4.16 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解におけるトラップごとのアニオン脱離率 (温度:400°C、時間:60min)

4.7.4 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解における温度の影響

Fig. 4.17 に Air 雰囲気下におけるアニオン脱離率におよぼす温度の影響を示す。温度の上昇により反応速度は大きく上昇し、脱硝反応は 600°Cにおいて 15min、500°Cにおいて 30min で終了した。また、NO₂⁻ 濃度は反応温度の影響を受けず、温度が上昇すると NO₃⁻ 濃度のみが増加した。

Fig. 4.18 に 熱分解後の試料の X 線回折図を示す。いずれの時間、雰囲気ガス、温度でも Mg-Al 酸化物のみが生成した。

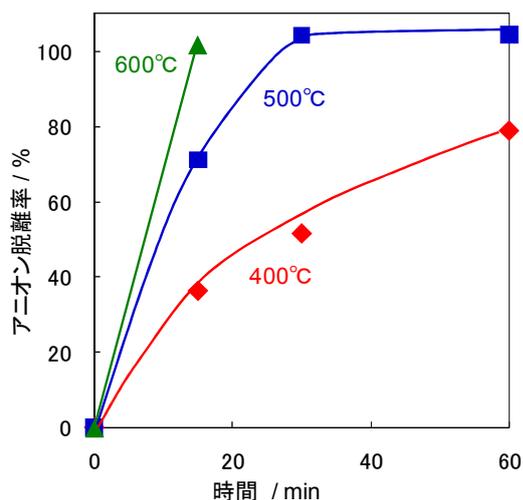


Fig. 4.17 NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解におけるアニオン脱離率におよぼす温度の影響
(雰囲気ガス:Air)

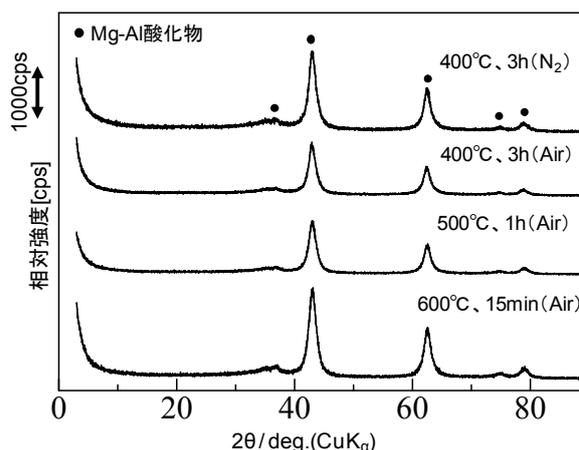


Fig. 4.18 NO₃型 Mg-Al LDH 熱分解後生成物の X 線回折図

4.7.5 熱分解生成物を用いた硝酸処理

Fig. 4.17 の各温度でアニオン脱離率が最大となった時間における熱分解後の試料を用いて硝酸の処理を行い、NO₃型 Mg-Al LDH の熱分解反応後の試料の再利用可能性を検討した。Table 4.3 に用いた試料と硝酸処理の結果を示す。また、Fig. 4.19 に硝酸処理後試料の X 線回折図を示す。熱分解後の試料はいずれも NO₃⁻を 50%以上除去し、NO₃型 Mg-Al LDH のみを生成した。NO₃⁻除去率は、500°C、30min のものが最も高く、箱型電気炉により仮焼した NO₃-Oxide と同等の値を示した。NO₃型 Mg-Al LDH を 400~600°Cで仮焼した際、その比表面積にはあまり変化がないことが報告されている。しかし、本実験では熱分解条件の違いにより NO₃⁻の除去率が変化した。400°C、1h の試料の NO₃⁻除去率は最も低い値を示したのは、層間に 20%の NO₃⁻が残存するためだと考えられる。一方、600°C、15min では NO₃⁻が全部脱離しているのにも関わらず、NO₃⁻除去率は 500°Cの時より小さな値となった。これは熱分解過程において、Mg-Al 酸化物の結晶性が向上し MgO に近い状態になり、構造再生反応が起こりにくくなったためだと考えられる。以上の結果より、NO₃型 Mg-Al 酸化物の熱分解後生成物は硝酸処理可能であり、Mg-Al LDH を再生することがわかった。

Table 4.3 熱分解生成物を用いた硝酸処理の結果

試料	熱分解条件		NO ₃ ⁻ 除去率/%	pH
	熱分解温度/°C	熱分解時間/min		
熱分解後試料 ^{a)}	400	60	52.5	9.2
	500	30	78.0	9.4
	600	15	65.3	9.4
NO ₃ -Oxide ^{b)}	500	120	75.5	9.8

a) 流通型反応器、b) 箱型電気炉

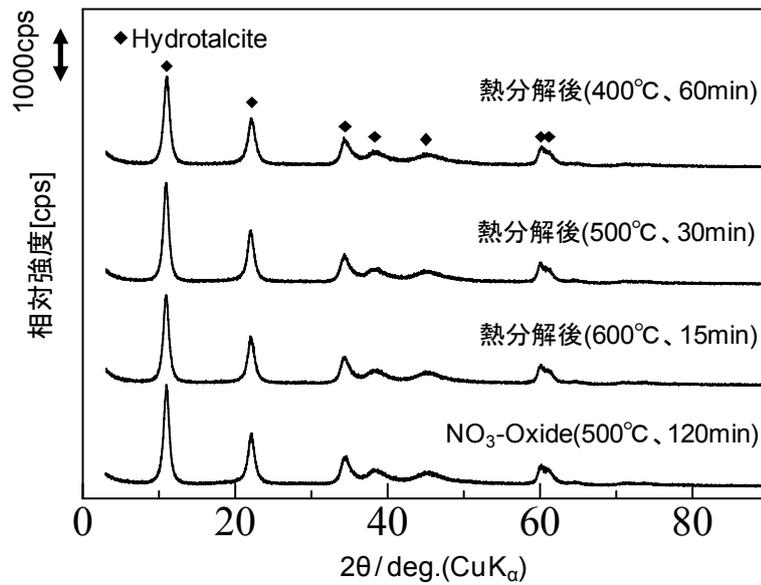


Fig. 4.19 熱分解生成物を用いた硝酸処理後の試料の X 線回折図

4.8 結言

- ①モル比 4 の NO_3 型 Mg-Al LDH の熱分解は 350°C 以上で起こり、 NO_2 と O_2 を生成することを確認した。
- ②熱分解により生成した NO_2 および O_2 の吸収により、 HNO_3 と HNO_2 が生成することを明らかにした。Air 流通下では NO_2 の酸化吸収反応が促進されるため、 N_2 流通下より HNO_3 の割合が増加した。
- ③脱硝反応は 500°C 、30min、 600°C 、15min でほぼ完全に進行し、反応後の生成物は Mg-Al 酸化物のみだった。
- ④熱分解後の試料は希硝酸を処理し、 NO_3 型 Mg-Al LDH が再生した。

以上の結果より、Mg-Al 酸化物を用いた循環型 NO_x 処理プロセスの可能性を示すことができた。今後さらなる検討を行うことで実用化が期待できる。

第5章 結論

Mg-Al 酸化物スラリーは再水和反応により SO_2 を除去できることがわかった。また、化学量論量、温度によらず、 SO_2 はほぼ完全に除去された。Mg-Al 酸化物を用いた硫酸の処理において、 SO_4^{2-} 除去率は量論 1 倍で 85%、量論 1.5 倍でほぼ 100% 除去可能であった。 SO_4^{2-} の除去は主に擬一次反応であり、反応の活性化エネルギーは 52.1 kJ/mol となり化学反応律速として妥当な値を示した。 SO_4^{2-} の吸着等温線は Langmuir 型に近似でき、飽和吸着量は 2.5 mmol/g 、吸着平衡定数は 0.91 であった。 SO_4 型 Mg-Al LDH の熱分解において、アニオンが脱離・分解し、 SO_2 、 SO_3 、 O_2 を生成する。アニオンの脱離は 1000°C 、2h でほぼ完全に進行した。 800°C では Mg-Al 酸化物の他スピネル (MgAl_2O_4) と MgSO_4 が生成し、 900°C で Mg-Al 酸化物が LDH 構造を再生しない MgO に転換した。さらに 1000°C で MgSO_4 が完全に分解し MgO とスピネルの混合物となった。

また、 NO 及び NO_2 は Mg-Al 酸化物スラリーを用いて処理可能であると考えられる。しかし、 NO は表面吸着により除去され、また、除去率も低いいため、 NO を NO_2 に酸化してから処理することが望まれる。また、 NO_2 の除去率は H_2O への吸収により制限されるため、 NO_2 の H_2O への吸収量を増加させる必要があると考える。Mg-Al 酸化物による硝酸の処理において、 NO_3^- の除去率は化学量論量の増加に伴い大きくなった。Mg-Al 酸化物の再水和反応による NO_3^- の除去は、擬一次反応式に従い、反応の活性化エネルギーは 52.9 kJ/mol であり、化学反応律速として妥当な値を示した。 NO_3^- の吸着等温線は溶解の影響が無視できる範囲で Langmuir 型となり、 NO_3^- の除去が NO_3^- とホスト層の相互作用により起きていることが示唆された。飽和吸着量は 4.2 mmol/g 、吸着平衡定数は 0.94 となった。Mg/Al モル比 4 の NO_3 型 Mg-Al LDH の熱分解により、 H_2O 、 NO_2 と O_2 が生成することを確認した。熱分解により生成した NO_2 および O_2 の H_2O への吸収により、 HNO_3 と HNO_2 が生成することを明らかにした。脱硝反応は 500°C では 30min、 600°C では 15min でほぼ完全に進行し、反応後の生成物は Mg-Al 酸化物のみだった。熱分解後の試料は希硝酸を処理し、 NO_3 型 Mg-Al LDH が再生した。

第6章 参考文献

- 1) 公害防止の技術と法規編集委員会編, 新・公害防止の技術と法規 2012[大気編], 社団法人 産業環境管理協会(2012)
- 2) 大気環境学会史料整理研究委員会責任編, 日本の大気汚染の歴史Ⅱ, 公害健康被害補償予防協会(2000)
- 3) ジェイパワー・エンテック, <http://www.jpower.co.jp/entech/process.html>, (2012/12/10 アクセス)
- 4) 財団法人 石炭エネルギーセンター, 日本のクリーン・コール・テクノロジー(2006)
- 5) F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- 6) L. Ingram, H.F.W. Taylor, The crystal structures of sjogrenite and pyroaurite, *Miner. Mag.* 36 (1967) 465.
- 7) R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, *Acta Cryst. B* 24 (1968) 972.
- 8) T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$), *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 89.
- 9) V. R. L. Constantino, T. J. Hnavaia, *Inorganic Chemistry*, **34**, 883-892(1995)
- 10) 澁川卓実, 大平勇一, 小幡英二, *化学工学論文集*, 35, 370-374 (2009)

第7章 研究発表

○ 論文発表

Elimination behavior of nitrogen oxides from a NO_3^- -intercalated Mg-Al layered double hydroxide during thermal decomposition

Tomohito Kameda, Yuki Fubasami, Naoya Uchiyama, Toshiaki Yoshioka

Thermochimica Acta, **499**, 106-110 (2010).

Kinetics and equilibrium studies on the treatment of nitric acid with Mg-Al oxide obtained by thermal decomposition of NO_3^- -intercalated Mg-Al layered double hydroxide

Tomohito Kameda, Yuki Fubasami, Toshiaki Yoshioka

Journal of Colloid and Interface Science, **362**, 497-502 (2011).

Treatment of waste H_2SO_4 with Mg-Al oxide obtained by calcination of NO_3^- -intercalated Mg-Al layered double hydroxide: Kinetics and equilibrium

TOMOHIITO KAMEDA, YUKI FUBASAMI, TOSHIAKI YOSHIOKA

Journal of Environmental Science and Health, Part A, **47**, 711-717 (2012).

Removal of SO_2 with a Mg-Al oxide slurry via reconstruction of a Mg-Al layered double hydroxide

Tomohito Kameda, Aki Kodama, Yuki Fubasami, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka

Chemosphere, **88**, 250-254 (2012).

Thermal decomposition of SO_4^{2-} -intercalated Mg-Al layered double hydroxide: Elimination behavior of sulfur oxides

Tomohito Kameda, Yuki Fubasami, Toshiaki Yoshioka

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **110**, 641-646 (2012).

Treatment of NO and NO₂ with a Mg-Al oxide slurry

TOMOHIITO KAMEDA, AKI KODAMA, YUKI FUBASAMI, SHOGO KUMAGAI, TOSHIAKI YOSHIOKA

Journal of Environmental Science and Health, Part A, **48**, 86-91 (2013).

○ 学会発表

硝酸型マグネシウム-アルミニウム系層状複水酸化物の仮焼物を用いた硝酸処理

文挾由紀, 亀田知人, 吉岡敏明

資源・素材学会東北支部平成 22 年度秋季大会, 仙台 [2010. 11. 15]

マグネシウム-アルミニウム酸化物スラリーを用いた酸性排ガスの処理

児玉暁, 亀田知人, 吉岡敏明

無機マテリアル学会第 123 回学術講演会, 佐賀 [2011. 11. 17]

マグネシウム-アルミニウム酸化物スラリーを用いた二酸化窒素ガスの処理

児玉暁, 亀田知人, 吉岡敏明

日本化学会第 92 春季年会, 横浜 [2012. 3. 26]

Capture of acid gas with magnesium-aluminum oxide slurry

A. Kodama, T. Kameda, T. Yoshioka

2012 International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (isCEBT2012),

Tainan, Taiwan [2012. 9. 4]

マグネシウム-アルミニウム酸化物スラリーによる SO₂ と NO₂ の同時除去

児玉暁, 亀田知人, 吉岡敏明

無機マテリアル学会第 125 回学術講演会, 名古屋 [2012. 11. 1]

マグネシウム-アルミニウム酸化物を用いた SO₂ と NO₂ の同時除去

児玉暁, 亀田知人, 吉岡敏明

第5回廃棄物資源循環学会東北支部研究発表会, 仙台 [2013.2.8]

○ その他

なし

第8章 知的所有権の取得状況

○ 特許

なし

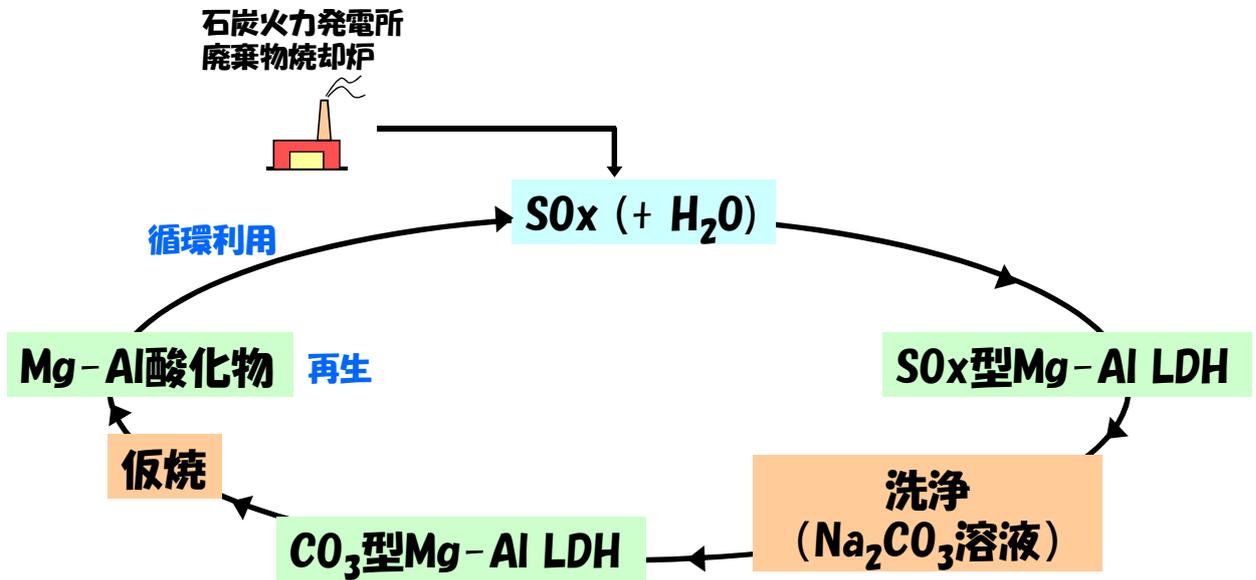
○ 実用新案登録

なし

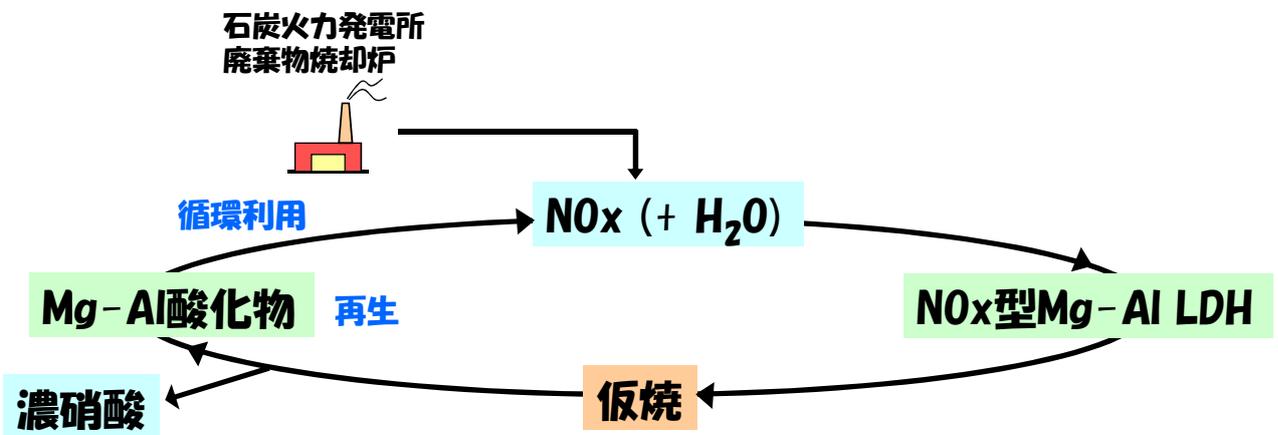
○ その他

なし

Mg-Al酸化物を利用した新規排煙脱硫法



Mg-Al酸化物を利用した新規排煙脱硝法



英語概要

•研究課題名＝「Development of new treatment method for sulfur oxide and nitrogen oxide from exhausted gas using magnesium-aluminum oxide」

•代表研究者名及び所属＝Tomohito Kameda(Graduate School of Engineering, Tohoku University)

•要旨＝Magnesium-aluminum oxide (Mg-Al oxide) can be produced by the thermal decomposition of magnesium-aluminum layered double hydroxide (Mg-Al LDH). Firstly, sulfur oxide (SO_x) and nitrogen oxide (NO_x) were examined to be treated with Mg-Al oxide slurry. SO_2 could be treated due to the reconstruction of Mg-Al oxide to Mg-Al LDH, in addition to the surface adsorption. Although less pronounced because of surface adsorption, NO was nonetheless removed by Mg-Al oxide. Some NO_2 could be treated due to the reconstruction of Mg-Al oxide to Mg-Al LDH, in addition to the surface adsorption. Furthermore, SO_2 and NO could be simultaneously removed with Mg-Al oxide slurry. Secondly, sulfuric acid and nitric acid were examined to be treated with Mg-Al oxide. The SO_4^{2-} and NO_3^- removals increased with increasing the amount of Mg-Al oxide. The SO_4^{2-} and NO_3^- removal reactions could be described as first-order for the SO_4^{2-} concentration. The reaction proceeded under chemical reaction control. The adsorption isotherm was categorized as Langmuir type. Thermal decomposition of SO_4^{2-} -intercalated Mg-Al LDH resulted in the formation of SO_2 and SO_3 at 900-1000° C, which then reacted with H_2O to form H_2SO_3 and H_2SO_4 . The elimination of sulfur oxides increased with the decomposition time and temperature. Almost all of the intercalated SO_4^{2-} was desulfurized from SO_4 Mg-Al LDH at 1000° C; however, Mg-Al oxide was not formed due to the production of MgO and MgAl_2O_4 . Thermal decomposition of NO_3^- -intercalated Mg-Al LDH at 400-600 ° C resulted in the formation of Mg-Al oxide, and the produced NO_2 reacted with H_2O and O_2 to form HNO_3 and HNO_2 . The elimination of nitrogen oxides was found to increase with time and decomposition temperature. The prepared Mg-Al oxide could be reused to treat nitric acid.

•キーワード＝sulfur oxide、sulfuric acid、nitrogen oxide、nitric acid、Magnesium-aluminum oxide、New treatment method、thermal treatment