

## 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名＝マグネシウム-アルミニウム複合酸化物を利用した塩化水素排ガスの  
新規乾式処理方法の開発

・研究番号＝（K 1 9 2 5,） K 2 0 4 0

・国庫補助金精算所要額（円）＝4,841,000

・研究期間（西暦）＝2007-2009

・代表研究者名＝亀田知人（東北大学大学院環境科学研究科）

・研究目的＝日本では、一般廃棄物の約 80 %が焼却処理されている。一般廃棄物中には塩素分が含まれているため、焼却に際して HCl を含んだ排ガスが発生する。HCl は、大気汚染のほかに、焼却炉付属機器の激しい腐食の原因となるため、現在、Ca(OH)<sub>2</sub>により処理されている。処理後の反応生成物である CaCl<sub>2</sub>は飛灰として捕集され、焼却灰と共に埋立処分されるが、CaCl<sub>2</sub>は水に易溶なため、埋立処分場浸出水に容易に溶出する。高塩濃度の浸出水は、様々な問題を引き起こす。例えば、浸出水中のカルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>) は、空気中の炭酸ガスと接触することで不溶性の炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) を生成し、浸出水処理施設の配管等にスケールとして付着するため、機器障害の原因となる。塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の高濃度化は、処理施設の機器類の腐食、生物処理における微生物活性の低下、浸出水の放流先での塩害を引き起こす。現在、浸出水中の Ca<sup>2+</sup>濃度は、埋立地に炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を散布し CaCO<sub>3</sub> として不溶化させることで、低下させている。一方、Cl<sup>-</sup>濃度の低減は、浸出水の希釈により実施しているが、この処理法は希釈水の十分な確保という課題を常に抱えている。また、飛灰の大量廃棄は、最終処分場の残余年数を逼迫している。以上のことから、浸出水問題を生じない新しい HCl 排ガスの処理法の開発が必要である。

本研究の目的は、Fig.1の研究概要図に示すように、CaCl<sub>2</sub>飛灰を発生させない新規乾式法として、Mg-Al 酸化物による HCl 排ガスの処理技術

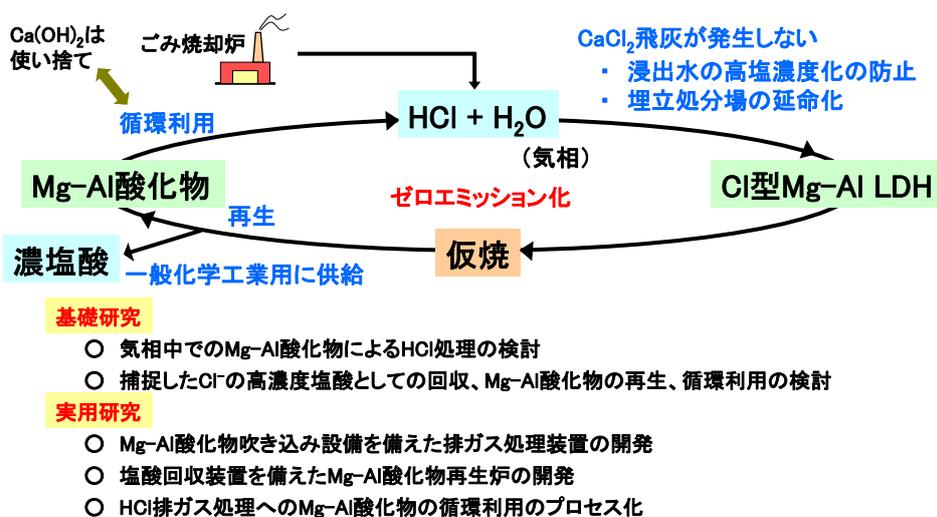


Fig.1 研究概要図

を開発することである。この方法では、CaCl<sub>2</sub> 飛灰は発生しないことから、上述の浸出水の高塩濃度化を防ぐことができる。飛灰の発生量を大幅に減らしながら HCl を処理できるため、埋立処分場の延命化を図ることができ、既存の技術に比べ非常に優れていると考える。また、HCl への吹き込みに用いる薬剤として、Ca(OH)<sub>2</sub> は使い捨てられるのに対し、Mg-Al 酸化物は再生利用することができるため、薬剤の使用量を大幅に減らすことができる。また、Mg-Al 酸化物の再生に伴って生成する塩酸は、一般化学工業用に供給することができる。

平成 19 年度は、気相中での Mg-Al 酸化物と HCl ガスの反応、捕捉した Cl<sup>-</sup>の高濃度塩酸としての回収、Mg-Al 酸化物の再生等を検討する。平成 20 年度以降は、Mg-Al 酸化物による HCl ガスの処理に及ぼす SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の影響について検討すると共に、実用研究として、Mg-Al 酸化物吹き込み設備を備えた排ガス処理装置と、Mg-Al 酸化物再生炉を開発し、HCl 排ガス処理への Mg-Al 酸化物の循環利用のプロセス化を実現する。

・研究方法=Mg-Al 酸化物は、Mg-Al 系層状複水酸化物 (Mg-Al LDH) を 450~800 °C で仮焼することにより得られる (Fig.2)。Mg-Al LDH はアニオン交換機能を有し、 $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O]^{x-}$  {A<sup>n-</sup> : n 価のアニオン、0.20 ≤ x ≤ 0.33} の組成式で表される。Mg-Al LDH は、ブルーサイト Mg(OH)<sub>2</sub> の Mg<sup>2+</sup>の一部を Al<sup>3+</sup>で置換することにより生ずる正電荷八面体層をホスト層とし、この正電荷を補償するために、アニオンと水 (H<sub>2</sub>O) が、層間にインターカレート (取り込み) している。Mg-Al 酸化物の生成

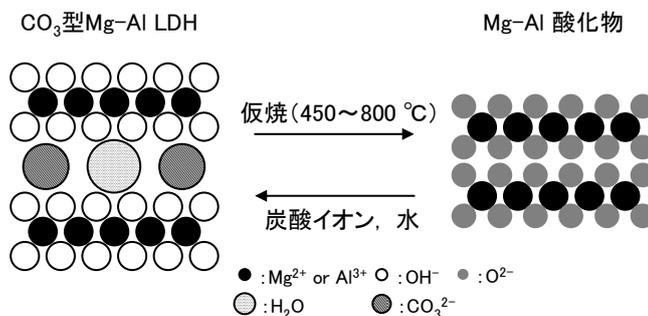
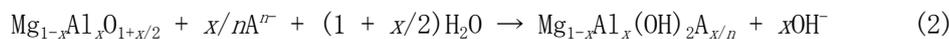


Fig.2 Mg-Al 酸化物のLDH構造再生反応

反応は、以下の式で表される。



この Mg-Al 酸化物 ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2}$ ) は、Fig. 2 に示すように、水溶液中で種々のアニオンを捕捉して元の LDH 構造を再生する機能を持つ ((2)式)。



また代表研究者は、既に、Fig. 3 に示すように、Mg-Al 酸化物が塩酸から  $\text{Cl}^-$  を捕捉し且つ酸を中和することを見出している。この反応は、(3)式のように示される。



この知見から、気相中での Mg-Al 酸化物と HCl ガスの反応は、水蒸気が反応進行の大きな因子であると考えられる。研究目的を達成するために、以下の項目について検討することを計画した。

- 1) HCl ガス乾式処理実験装置の作製
  - 2) Mg-Al 酸化物による HCl ガス処理速度及び反応機構解析
  - 3) 捕捉した  $\text{Cl}^-$  の高濃度塩酸としての回収、Mg-Al 酸化物の再生、及び循環利用の検討
  - 4) Mg-Al 酸化物スラリーによる半乾式法でのごみ焼却排ガスの処理
- 以降、各項目について、検討結果を記述する。

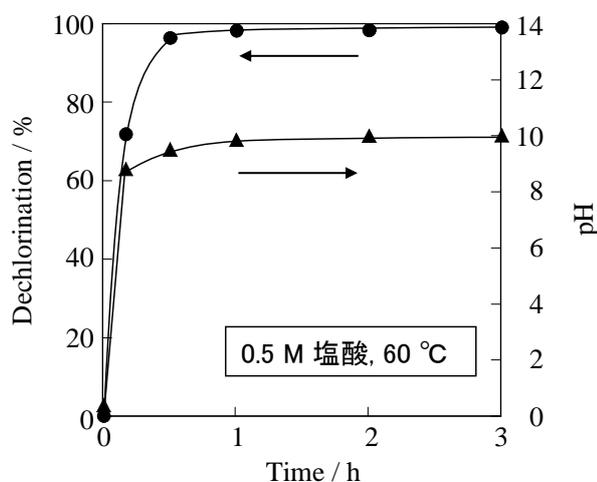


Fig.3  $\text{Cl}^-$  除去率とpHの経時変化

### 1) HCl ガス乾式処理実験装置の作製

Fig. 4 に、作製した HCl ガス乾式処理実験装置図を示す。本実験では PVC を用い、PVC の熱分解により発生する HCl (total 量  $6.29 \times 10^{-3}$  mol) を、Mg-Al 酸化物で処理した。

### 2) Mg-Al 酸化物による HCl ガス処理速度及び反応機構解析

(実験目的) 本実験では、Mg-Al 酸化物と HCl ガスの反応に及ぼす Mg-Al 酸化物量、水蒸気量、温度、

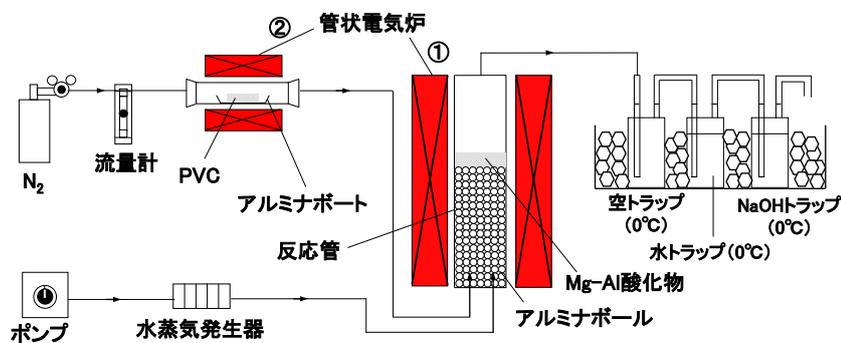
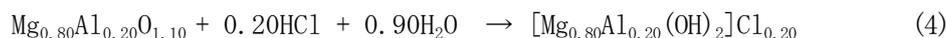


Fig.4 HClガス乾式処理実験装置図

時間、HCl ガス初期濃度の影響を明らかにすると共に、HCl ガス処理速度を解析し、反応機構を求めることを目的としている。この目的の内、反応に及ぼす温度、時間、水蒸気量の影響を調べた。

(実験方法) 実験に用いた Mg-Al 酸化物の化学組成は、Mg 43.8 wt%、Al 11.9 wt%、Mg/Al モル比 4.1 である。Fig. 4 に示す実験装置を用いて Mg-Al 酸化物による HCl ガスの乾式処理を試みた。反応管中にアルミナボールを、その上に(4)式に基づく化学量論量 1.0 倍の Mg-Al 酸化物をそれぞれ充填した。



管状電気炉①を 130、160、190 °C に、管状電気炉②を 250°C に設定して、反応管内を N<sub>2</sub> ガス (150 mL/min) で置換した。1 時間以上予熱をした後、管状電気炉②にアルミナボートに乗せた PVC 0.50 g を投入した。また、水蒸気発生器の温度を 120°C に設定し、PVC 投入と同時にポンプで 0.6、0.8、1.0 mL/min となるよう水蒸気発生器に水を流通し、40 分後水蒸気の供給を止めた。PVC を投入してから 60 分後、反応管出口に設置した空トラップ、水トラップ、および 0.1M NaOH トラップ中の溶液をイオンクロマトグラフィーで分析し、トラップでの残留 HCl 量から Mg-Al 酸化物の HCl 捕捉量を決定した。また、反応後の試料

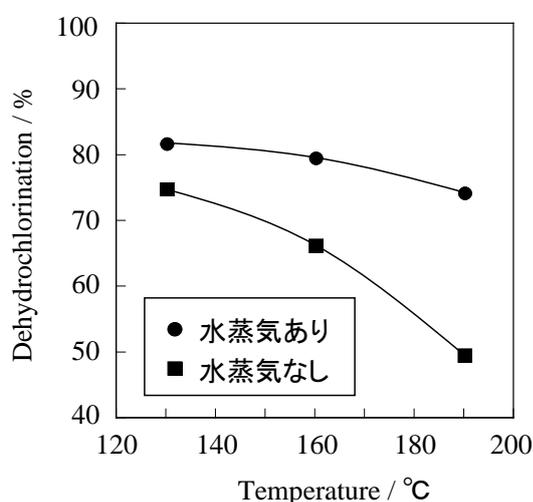


Fig.5 HCl除去に及ぼす水蒸気及び温度の影響

を X 線回折により相同定した。なお、比較検討のために水蒸気を流通しない場合においても同様の実験を行った。

(結果と考察) Fig. 5 に HCl 除去に及ぼす水蒸気及び温度の影響を示す。ここでは、水蒸気発生器に 0.6 mL/min となるよう水を流通している。(4)式より、HCl の除去には水蒸気が必要であると予想したが、水蒸気を流通しない場合において

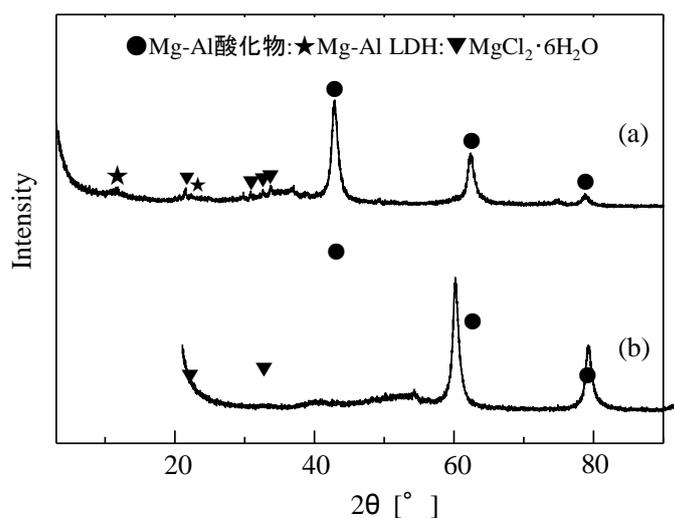


Fig.6 反応後試料のX線回折図

(a) 160 °C 水蒸気あり、(b) 160 °C 水蒸気なし

も HCl は除去可能であり、130℃で除去率は 75%であった。Fig. 6(b)に示す反応後試料の X 線回折図より  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  のピークが認められたことから、Mg-Al 酸化物による HCl の除去は  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  が生成したためと考えられる。一方、水蒸気流通下では各温度で水蒸気を流通しない場合よりも HCl 除去率は高く、130℃で 82%であった。Fig. 6(a)に示される反応後試料の X 線回折図では、Mg-Al 酸化物、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  に由来するピークの外に、Mg-Al LDH に帰属されるピークが観察された。このことから、水蒸気流通下での Mg-Al 酸化物による HCl の除去は、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  の生成に加え、(4)式に基づいた反応も進行して Mg-Al 酸化物が Mg-Al LDH になったためと考えられる。また、温度が高くなるにつれて水蒸気の有無による HCl 除去率の差が大きくなった。これは、Mg-Al 酸化物が  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  になる反応と Mg-Al LDH になる反応の速度の違いによるものと考えられる。また、水蒸気の有無に関わらず低温の方が除去率は高くなった。これは、Mg-Al 酸化物の大部分が MgO であることを考えると、MgO が  $Mg(OH)_2$  になる反応の  $\Delta H$  も  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  になる反応の  $\Delta H$  も負であり、これらの反応が共に発熱反応であるためと考えられる。

Fig. 7 に HCl 除去に及ぼす水流量の影響を示す。この時、管状電気炉①の温度は 130℃である。また、水流量 0.6、0.8、1.0 mL/min の場合の水蒸気圧は、各々、0.87、0.90、0.92 atm である。水流量の増加にともなって HCl 除去率も増加し、水流量 1.0 mL/min で HCl 除去率は 97%となった。これは、水蒸気量が増加したことで Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応がより進行したためと考えられる。実際、HCl 除去に対する Mg-Al LDH の寄与は、1.0 mL/min のとき、0.6 mL/min のときと比較して 1.6 倍の 31.1%と増加した (Fig. 8)。また、Fig. 9 に反応後試料の X 線回折図を示す。水流量の増加に伴って

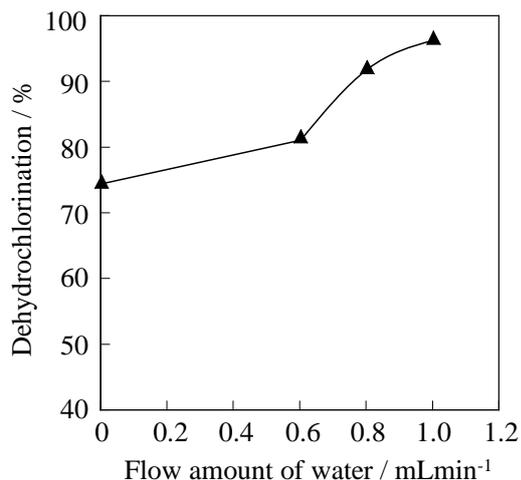


Fig.7 HCl除去に及ぼす水流量の影響

LDH 特有のピークが大きくなっていることがわかり、このことは Fig. 8 の結果を支持している。

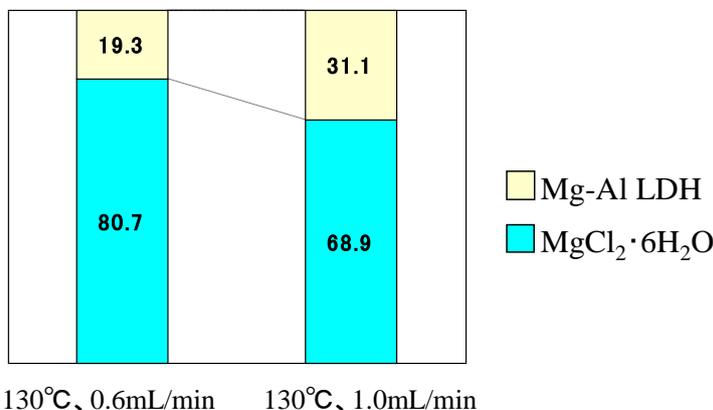


Fig.8 HCl除去に対するMg-Al LDH及びMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oの寄与

(結論) Mg-Al 酸化物は気相中においても HCl を処理することが可能であった。但し、水蒸気の有無によって HCl の除去反応は異なった。水蒸気を流通しない場合は Mg-Al 酸化物と HCl の反応により  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  が生成することで HCl は除去されるが、水蒸気を流通した場合は  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  の生成に加えて Mg-Al 酸化物が Mg-Al LDH となることで HCl

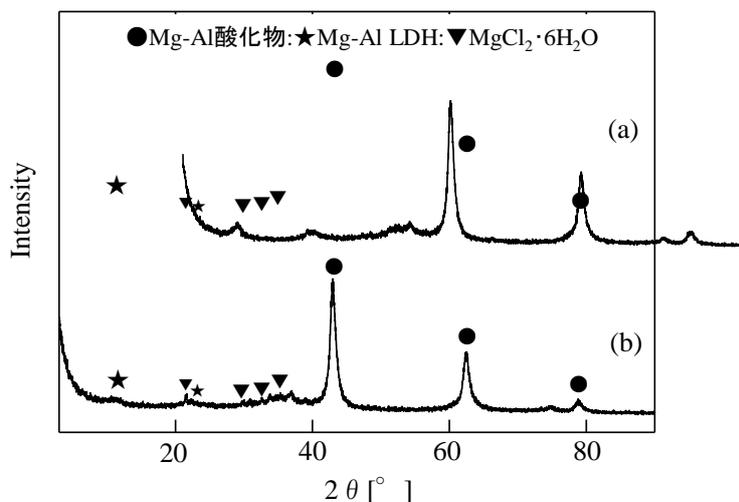


Fig.9 反応後試料のX線回折図

(a) 130 °C 水流量1.0 mL/min、(b) 130 °C 水流量0.6 mL/min

が除去された。また、高温になるほど水蒸気の有無による除去率の差が顕著になった。これは、高温になるにつれて  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  としての HCl 除去反応速度は減少するが、Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応による HCl 除去反応速度が上昇するためと考えられる。また、水蒸気量の増加に伴って HCl 除去率も増加し、構造再生反応がより選択的に進行することがわかった。

今後は、Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応による HCl 除去がさらに選択的に行われるように、水蒸気量をさらに増加させて実験すると共に、Mg-Al 酸化物のスラリーを実験に供することを志向したい。併せて、反応に及ぼす Mg-Al 酸化物量、HCl ガス初期濃度の影響を明らかにし、加えて HCl ガス処理速度を解析し、反応機構を求める。

### 3) 捕捉した $Cl^-$ の高濃度塩酸としての回収、Mg-Al 酸化物の再生、及び循環利用の検討

(実験目的) Mg-Al 酸化物が  $Cl^-$  を捕捉すると、Cl 型 Mg-Al 系層状複水酸化物 ( $Cl \cdot Mg-Al$  LDH) が生成する。 $Cl \cdot Mg-Al$  LDH を熱分解すると、HCl と  $H_2O$  が生成することは、既に MS (質量分析) スペクトル (Fig. 10) で確認している。従って、 $Cl \cdot Mg-Al$  LDH を仮焼することにより塩酸の回収、並びに Mg-Al 酸化物の再生が期待される。そこで、本研究では、塩酸の回収に及ぼ

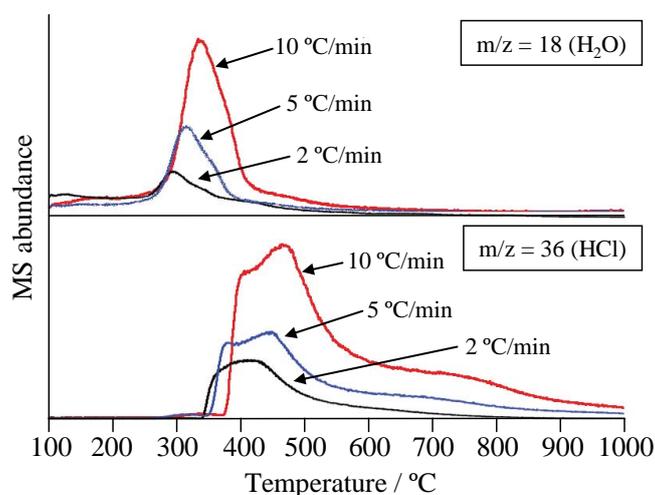


Fig.10  $Cl \cdot Mg-Al$  LDH の熱分解の際に発生する  $H_2O$  と HCl の MS (質量分析) スペクトル

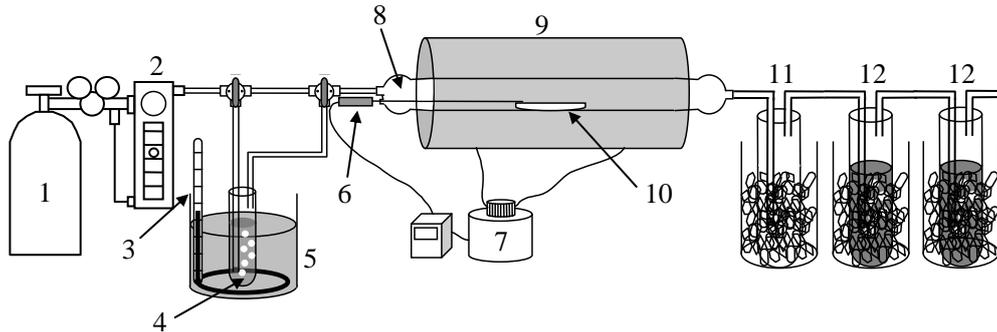


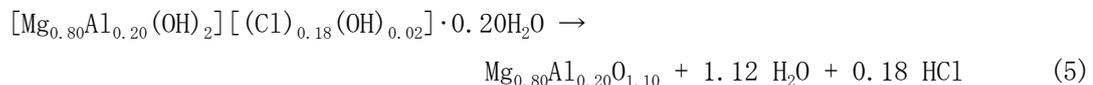
Fig.11 Cl·Mg-Al LDHの熱分解実験装置図

1: 窒素ガス, 2: 流量計, 3: 温度計, 4: 水, 5: 温浴, 6: 熱電対, 7: 電源, 8: 石英ガラス管,  
9: 電気炉, 10: アルミナボート, 11: 空トラップ (0 °C), 12: 水トラップ (0 °C) .

す Cl·Mg-Al LDH の仮焼温度の影響を明らかにし、Mg-Al 酸化物が捕捉した Cl<sup>-</sup> を最高何%まで回収でき、且つ最高で何 wt% の濃度の塩酸が得られるかを明らかにする。また、仮焼による Mg-Al 酸化物の再生を確認し、HCl 排ガス処理への循環利用回数を明らかにする。

(実験方法) 実験に用いた Cl·Mg-Al LDH の化学組成は、Mg 28.1 wt%、Al 7.9 wt%、Cl 9.4 wt%、Mg/Al モル比 4.0 である。Fig. 11 に示す実験装置を用いて Cl·Mg-Al LDH からの塩酸の回収を試みた。Cl·Mg-Al LDH 1.0 g をアルミナボートに入れ、石英ガラス反応管内に静置した。石英ガラス反応管に 50 ml/min で窒素ガスを流し、10 °C/min で所定温度まで昇温後 0.5~2 時間、Cl·Mg-Al LDH を熱分解した。水蒸気を分圧で 7、15、33 % 含む窒素ガス流通下でも、同様に Cl·Mg-Al LDH を熱分解した。生成ガス捕集用に反応管出口にトラップを 3 つ取りつけた。第 1 トラップは回収できる塩酸濃度を調べるため空で、第 2、第 3 トラップには水をそれぞれ 10 ml 入れ、全てのトラップを氷冷して HCl を捕集した。トラップ中の溶液はイオンクロマトグラフィーで分析し、トラップでの HCl 量から Cl·Mg-Al LDH の脱塩化水素率を決定した。反応後の試料は X 線回折により相同定した。

(結果と考察) Cl·Mg-Al LDH の熱分解は、以下の式により表すことができる。



(5)式より、回収できる理論塩酸濃度は 24.6 wt%である。Fig. 12 に、窒素及び水蒸気流通下、Cl・Mg-Al LDH の熱分解 (2 時間) の際の温度上昇に伴う脱塩化水素率の変化を示す。窒素流通下では、脱塩化水素率は、400 から 500 °C までの温度上昇に伴い増加した。そして、500 °C 以上では 60 % で一定となった。水蒸気流通下では、脱塩化水素率は温度上昇に伴い増加し、600 °C で 98 % であった。全ての温度で、水蒸気流通下の方が窒素流通下よりも、脱塩化水素率は大きかった。このことは、水蒸気が Cl・Mg-Al LDH の熱分解の際、その脱塩化水素を促進することを示している。Fig. 13 に、窒素及び水蒸気流通下、Cl・Mg-Al LDH の熱分解 (2 時間) の際の温度上昇に伴う塩酸濃度の変化を示す。水蒸気流通下では塩酸濃度は低く、600 °C で 3.8 wt% であった。これは、水蒸気の冷却に伴い、第 1 トラップに水が析出するためである。一方、窒素流通下では塩酸濃度は高く、600 °C で 21.6 wt% であった。この値は、理論塩酸回収濃度に近い。

結局、Cl・Mg-Al LDH を熱分解すると、水蒸気流通下の方が脱塩化水素率は高い (98 %) ものの回収塩酸濃度は低く (3.8 wt%)、逆に窒素流通下では脱塩化水素率は低い (60 %) ものの回収塩酸濃度は高い (21.6 wt%)。Cl・Mg-Al LDH の脱塩化水素プロセスを考えた場合、脱塩化水素率及び回収塩酸濃度は、両方が高いことが望まれる。そのためには、水蒸気を流通する際の分圧を下げることに、Cl・Mg-Al LDH を前処理して Cl・Mg-Al LDH に含まれる H<sub>2</sub>O 分を予め取り除くことが考えられる。そこで、まず Cl・Mg-Al LDH の前処理について、検討した。

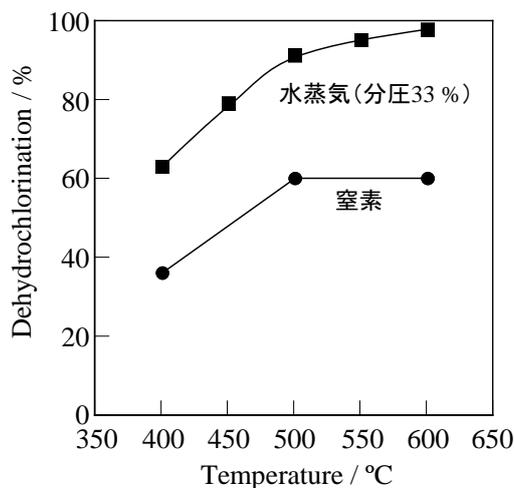


Fig.12 窒素及び水蒸気流通下、Cl・Mg-Al LDH の熱分解 (2 時間) の際の温度上昇に伴う脱塩化水素率の変化

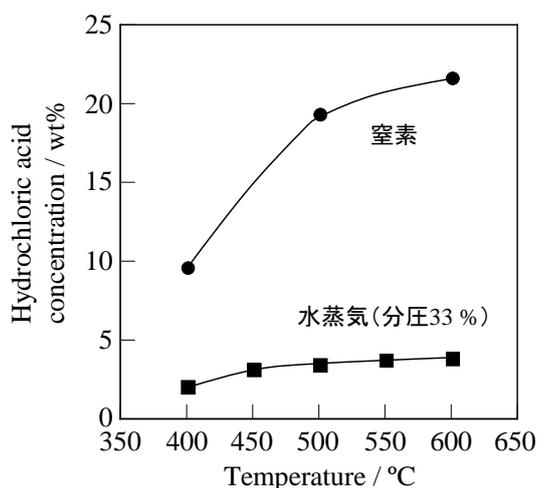


Fig.13 窒素及び水蒸気流通下、Cl・Mg-Al LDH の熱分解 (2 時間) の際の温度上昇に伴う塩酸濃度の変化

Fig. 10 に示される MS スペクトルは、Cl・Mg-Al LDH を 2 °C/min で昇温した際、H<sub>2</sub>O は 300 °C 付近で検出され始め、HCl は 350 °C 付近で検出され始めることを示している。そこで、

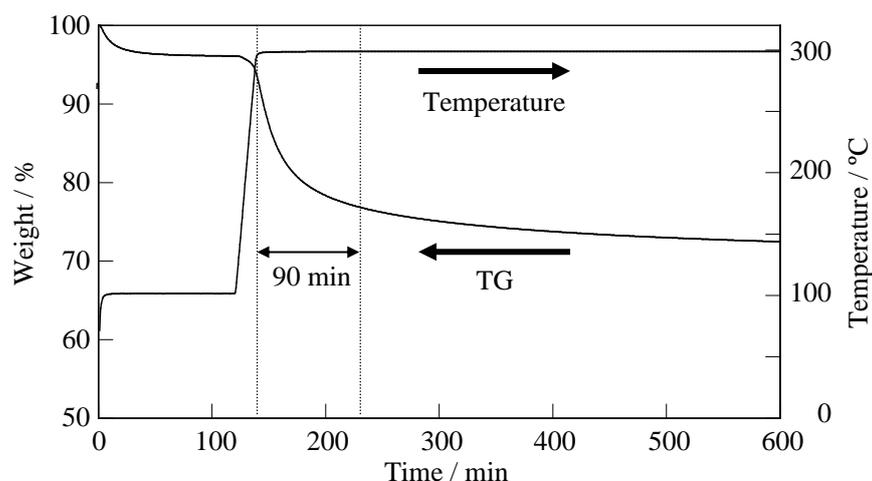


Fig.14 窒素雰囲気下、300 °CにおけるCl・Mg-Al LDHの重量変化

熱重量分析 (TG) によって、窒素雰囲気下、300 °Cにおける Cl・Mg-Al LDH の重量変化を調べた。Fig. 14 に、結果を示す。最初、Cl・Mg-Al LDH の付着水を除くために 100 °C で 120 分間余熱された後、300 °C で保持された。300 °C、90 分で Cl・Mg-Al LDH は約 25 %重量減少し、以降、重量減少はわずかであった。また、MS スペクトルにより、この重量減少は H<sub>2</sub>O の生成によるものであることが確認された。従って、以降の塩酸回収実験では、窒素雰囲気下、300 °C で 90 分間前処理した Cl・Mg-Al LDH を用いることにした。

Fig. 15 に、分圧 7、15、33 %の水蒸気流通下、Cl・Mg-Al LDH を 2 時間熱処理した際の脱塩化水素率及び塩酸濃度に及ぼす温度の影響を示す。各水蒸気分圧で、脱塩化水素率は温度の上昇とともに増加した。水蒸気分圧の違いが脱塩化水素率に及ぼす影響はほとんどなく、各温度で脱塩化水素率は 90 %以上であった。一方、各水蒸気分圧で、温度が上昇しても塩酸濃度はほとんど変わらなかった。しかしながら、各温度で、水蒸気分圧の増加は、塩酸濃度の低下をもたらした。

水蒸気流通の時間が長いと、当然、塩酸濃度は低下する。そこで、分圧 15 %の水蒸気流通下、500、550、600 °C で Cl・Mg-Al LDH を熱処理した際の脱塩化水素率及び塩酸濃度に及ぼす時間の影響を検討した (Fig. 16)。550 及び 600 °C では、0.5 時間以降、脱塩化水素率はほぼ 90 及び 95 %で一定であった。500 °C の場合も、1 時間以降、

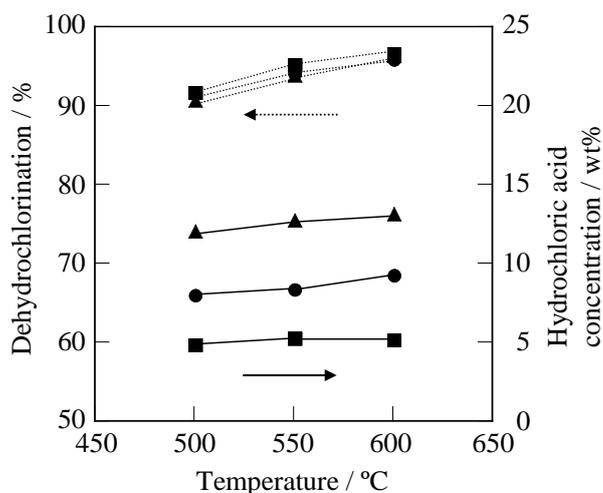


Fig.15 水蒸気流通下、Cl・Mg-Al LDHを2時間熱処理した際の脱塩化水素率及び塩酸濃度に及ぼす温度の影響  
水蒸気分圧：7 % (▲), 15 % (●), 33 % (■).

90 %程度の値を示し、Cl·Mg-Al LDH の脱塩化水素は 1 時間以内に起こることがわかった。一方、各温度で塩酸濃度は 0.5 時間で 20 wt%程度であったが、時間の経過と共に低下した。高脱塩化水素率及び高塩酸濃度を得るためには、Cl·Mg-Al LDH の熱処理条件を、550 あるいは 600 °C、0.5 時間に設定する必要がある。Fig. 17 に、500、550、600 °C で Cl·Mg-Al LDH を 1 時間熱処理した際の脱塩化水素率及び塩酸濃度に及ぼす水蒸気分圧の影響を示す。各温度で、脱塩化水素率は水蒸気分圧の増加と共に増加するものの、塩酸濃度は低下した。グラフより、高脱塩化水素率及び高塩酸濃度を得るための水蒸気分圧の最適条件は 7 %であることがわかる。また、500、550、600 °C の各温度で、Cl·Mg-Al LDH を熱処理すると Mg-Al 酸化物が得られることが、熱処理物質の X 線回折により確認された。しかしながら、600 °C では、少量のスピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の生成も確認された。

以上の結果より、90 % 以上の脱塩化水素率が達成でき、20 wt %以上の塩酸回収が可能、さらには、副生物なしに Mg-Al 酸化物を得ることができる、Cl·Mg-Al LDH の熱処理条件は、550 °C、0.5 時間、水蒸気分圧 7 %であるということが出来る。

(結論) 窒素及び水蒸気 (分圧 33 %) 流通下、Cl·Mg-Al LDH を熱分解すると塩酸を得ることができる。しかしながら、水蒸気流通下の方が脱塩化水素率は高いものの回収塩酸濃度は低く、逆に窒素流通下では脱塩化水素率は低いものの回収塩酸濃度は

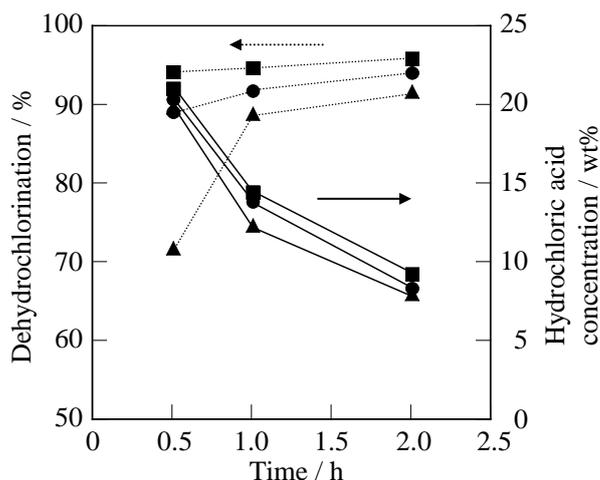


Fig.16 分圧15%の水蒸気流通下、Cl·Mg-Al LDHを熱処理した際の脱塩化水素率及び塩酸濃度に及ぼす時間の影響  
温度：500 °C (▲), 550 °C (●), 600 °C (■).

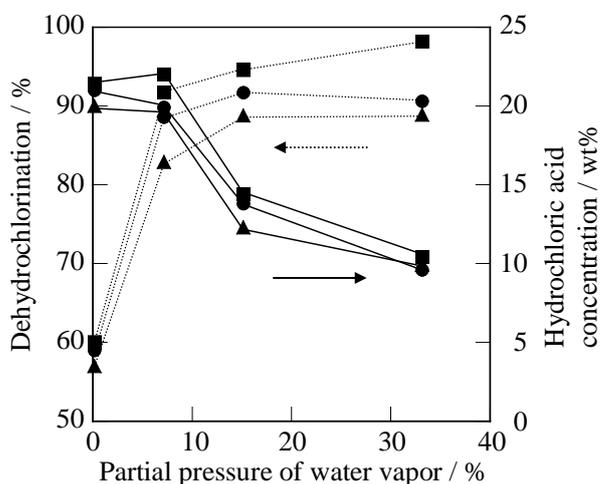


Fig.17 Cl·Mg-Al LDHを1時間熱処理した際の脱塩化水素率及び塩酸濃度に及ぼす水蒸気分圧の影響  
温度：500 °C (▲), 550 °C (●), 600 °C (■).

高い。Cl・Mg-Al LDH の脱塩化水素プロセスを考えた場合、脱塩化水素率及び回収塩酸濃度は、両方が高いことが望まれる。そのためには、Cl・Mg-Al LDH の H<sub>2</sub>O 分を予め取り除く必要があり、Cl・Mg-Al LDH を窒素雰囲気下、300 °C で 90 分間前処理することとした。90 % 以上の脱塩化水素率が達成でき、20 wt % 以上の塩酸回収が可能、さらには、副生物なしに Mg-Al 酸化物を得ることができる、Cl・Mg-Al LDH の熱処理条件は、550 °C、0.5 時間、水蒸気分圧 7 % であるということを見出した。今後は、再生した Mg-Al 酸化物の HCl 排ガス処理への循環利用回数を明らかにする。

#### 4) Mg-Al 酸化物スラリーによる半乾式法でのごみ焼却排ガスの処理

(実験目的) これまでの研究結果から、乾式法では Mg-Al 酸化物の LDH 構造再生反応があまり進行せず、塩化マグネシウムの生成によって大部分の塩化水素が処理されることがわかった。本項目では、Mg-Al 酸化物スラリーの吹き込みによるごみ焼却排ガスの処理、すなわち半乾式法を想定した基礎実験を行った。

(実験方法) Fig. 18 に、Mg-Al 酸化物スラリーによるごみ焼却排ガス半乾式処理実験装置図を示す。電気炉を 190°C、Mg-Al 酸化物スラリー (Mg-Al 酸化物+水) を 60°C にそれぞれ昇温し、Air 流通下 (146 mL/min)、60 分保持した。その後、1500 ppm の HCl、150 ppm の SO<sub>2</sub>、150 ppm の NO<sub>2</sub> を 60 分流通した。Air パージ後、装置出口に設置した NaOH トラップ中の溶液をイオンクロマトグラフィーで分析し、トラップ中の残留 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 量から、Mg-Al 酸化物スラリーの HCl、SO<sub>2</sub> 及び NO<sub>2</sub> 捕捉量を決定した。また、反応後の試料を固液分離して、生成物は XRD で相同定した。ろ液中の各アニオンはイオンクロマトグラフィーで定量し、ごみ焼却排ガス除去に対する Mg-Al 酸化物スラリーの LDH 構造再生反応の寄与を算出した。

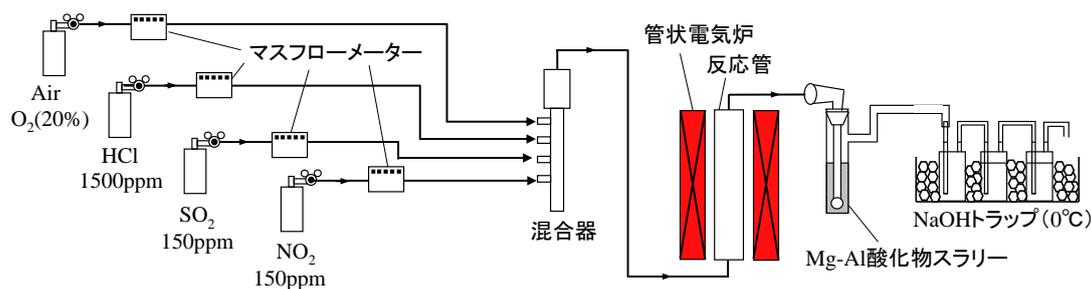


Fig.18 Mg-Al酸化物スラリーによるごみ焼却排ガス半乾式処理実験装置図

(結果と考察) Fig. 19 に、ごみ焼却排ガスの除去率と、その内の Mg-Al LDH 生成による除去割合を示す。Mg-Al 酸化物スラリーにより、HCl と SO<sub>2</sub> は 99% 以上除去できることがわかった。一方、NO<sub>2</sub> の除去率は低く 20% 程度であった。また、各場合において、Mg-Al LDH 生成による除去割合は非常に高かった。乾式法による HCl 除去では Mg-Al LDH 生成による除去割

合は 50%以下であることから、ごみ焼却排ガス除去に対する Mg-Al 酸化物スラリーの LDH 構造再生反応の寄与は非常に高いことがわかった。Fig. 20 は、半乾式法と乾式法による生成物の X 線回折図であるが、乾式法では Mg-Al 酸化物に由来するピークが残り、Mg-Al LDH に由来するピークがわずかに検出されるのに比べ、半乾式法では Mg-Al LDH に由来するピークのみが観察された。このことは、半乾式法で Mg-Al 酸化物スラリーの LDH 構造再生反応の寄与が非常に高いという結果を支持するものである。

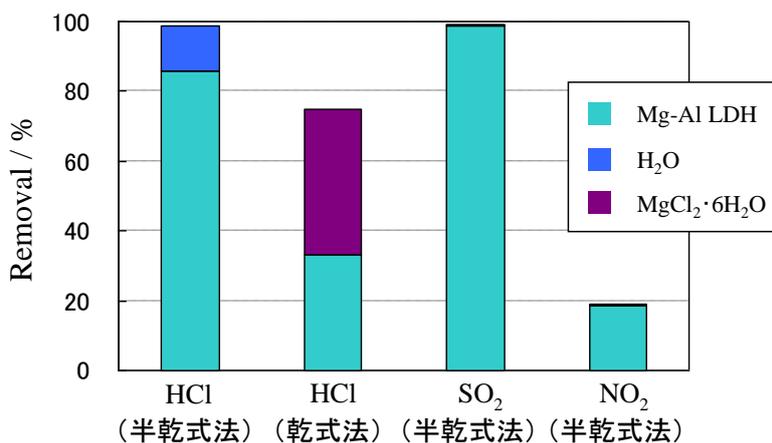


Fig.19 排ガス除去率とその内のMg-Al LDH生成による除去割合

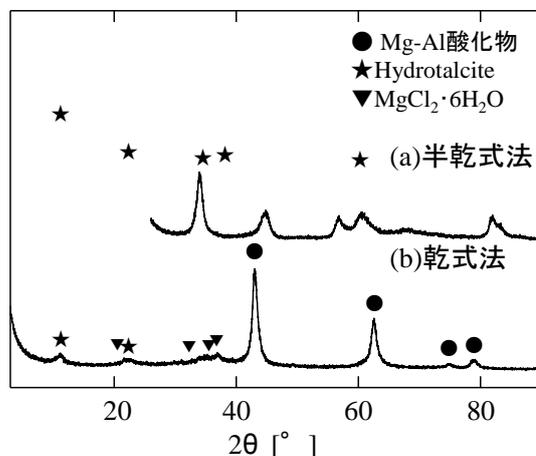


Fig.20 半乾式法と乾式法による生成物のX線回折図

(結論) Mg-Al 酸化物スラリーにより、HCl と SO<sub>2</sub> は 99%以上除去できることがわかった。ごみ焼却排ガス除去に対する Mg-Al 酸化物スラリーの LDH 構造再生反応の寄与は非常に高いことがわかった。

## 英語概要

・研究課題名 = 「Development of new dry treatment method for hydrogen chloride exhausted gas using magnesium-aluminum oxide」

・代表研究者名 = Tomohito Kameda (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University)

・要旨 = Magnesium-aluminum oxide (Mg-Al oxide), which was produced by the thermal decomposition of magnesium-aluminum layered double hydroxide (Mg-Al LDH), could treat hydrogen chloride (HCl) in gaseous. Under nitrogen, HCl was removed from gaseous due to the production of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by reacting Mg-Al oxide and HCl. Under water vapor, HCl was removed due to the reconstruction of Mg-Al oxide to Mg-Al LDH, in addition to the production of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The increase of water vapor resulted in the increase of dehydrochlorination degree, together with the promotion of the reconstruction selectively. I also examined the dehydrochlorination of a chloride ion-intercalated Mg-Al LDH ( $\text{Cl} \cdot \text{Mg-Al LDH}$ ) on thermal treatment under water vapor, and the subsequent recovery of hydrochloric acid. The degree of dehydrochlorination increased with increasing temperature, partial pressure of water vapor, and time, whereas the hydrochloric acid concentration decreased with increasing partial pressure of water vapor and time. Greater than 90% dehydrochlorination and greater than 20 wt% recovery of hydrochloric acid could be obtained by thermal treatment of  $\text{Cl} \cdot \text{Mg-Al LDH}$  in the conditions; Temperature:  $550^\circ \text{C}$ , Time: 0.5 h, Water vapor: 7%. Furthermore, gaseous HCl and  $\text{SO}_2$  were removed more than 99 % using Mg-Al oxide slurry.

・キーワード = Hydrogen chloride、Magnesium-aluminum oxide、New dry treatment method、Magnesium-aluminum layered double hydroxide、Hydrochloric acid