

1. 緒言

エネルギー需要の増加にともないエネルギー源の枯渇化（主に石油）と環境汚染が問題になっている¹⁾。そこで埋蔵量の豊富な石炭が注目されており、今後の主力エネルギーになると考えられるが、石炭の燃焼では排ガス(SO_x)による大気汚染が問題となる。大気中の SO_x は、火山などの自然現象によるものを除くと、石油、石炭などの化石燃料の燃焼によって排出されるのがほとんどであり、その排出量は年間1.3億t 程度と見積もられており²⁾、今後、エネルギーの需要の増加とともに SO_x の排出量は、よりいっそう増加すると考えられる。それにともない脱硫対策が大きな課題となるが、現在、主力の脱硫方式は、石炭が燃焼して発生する排ガスを石灰スラリーに吹き込み、CaSO₄を除去している。この方式の SO₂除去性能は高いが、脱硫後の石灰スラリーを乾燥させるのに多量のエネルギーを必要とし、また、設備工程が複雑で建設費が高くつくなどの問題点がある。これに対し、乾式で石灰粉末と SO₂ を反応させる脱硫法は、脱硫後の石灰を乾燥させる必要はなく、設備工程が簡易であり建設費が安いなどの利点があるが、SO₂吸収性能が低いため、一般に普及していない。本研究では、乾式による高い SO₂吸収性能を有する脱硫剤の開発を目的に、Ca(OH)₂の表面に、SiO₂ または Al₂O₃ をゾル・ゲル法を用いてコーティングした化学修飾 Ca(OH)₂粉末を作製した。化学修飾 Ca(OH)₂の表面特性、SO₂吸収性能に及ぼす SiO₂と Al₂O₃のコーティング効果について検討した。

2. 実験方法

原料粉末には純度 99.99%、平均粒径 1 μm の高純度 Ca(OH)₂ 粉末（CSH：宇部マテリアル製）を用いた。SiO₂ 原料には、Si(OC₂H₅)₄（TEOS：和光純薬工業製）を用い、Al₂O₃ の原料としては、Al(OC₃H₇)₃（ALCH：川研ファインケミカル製）を用いた。C₂H₅OH（ナカライ製：純度 99.5vol%）に Ca(OH)₂ 粉末と TEOS（ゲル化促進のため H₂O を添加）もしくは ALCH を加え、混合・攪拌し、常圧・室温下でゲル化させた。減圧下 50℃及び大気中 150℃で乾燥を行った後、磁製乳鉢で粉碎して試料粉末を得た。比較のために SiO₂ 単味、Al₂O₃ 単味についても実験を行いゾルゲル法で粉末を作製した。なお、コーティング処理を行っていない Ca(OH)₂ 粉末を CSH と称する。300℃及び 500℃で熱処理した試料について ²⁹Si および ²⁷Al-固体 MAS-NMR スペクトルを測定し、コーティング粉末表面の結合状態を調べた。800℃で熱処理した各試料について、昇温脱離質量分析計により酸性点の評価を行った。SO₂ 吸収性能の評価は、以下の手法で行った：1～2mmφの試料粉末の造粒体 1g（CaO として 0.8g）を内径 10mm、長さ 600mm の縦型管状炉に充填し、O₂：5vol%含有 N₂ ガスの気流中（1000cm³/min）600～900℃で 20min 前処理した後、所定の温度で SO₂ 濃度 670ppm、O₂ 濃度 5vol%（N₂ バランス）の反応ガスを 1500cm³/min の流速で 2h 流し、反応後の排ガス中の SO₂ 濃度を赤外線式 SO₂ 分析計を用いてリアルタイムに測定した。排ガス中の SO₂ 濃度変化より、SO₂ 吸収性能の評価を行った。

3. 結果

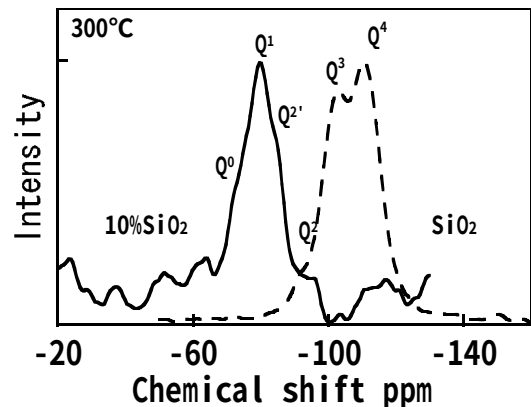
3-1 コーティング物質の存在状態について

図1に10%SiO₂コーティング粉末（実線）と SiO₂単味（破線）を熱処理したものの固体 MAS-NMR による ²⁹Si の化学シフトを示す。熱処理は、有機物が除去される300℃（(a)図）と Ca(OH)₂が分解する500℃（(b)図）で行った。図中のコーティング粉末のピーク強度は小さいので、2つの図では拡大して判りやすくしている。また、このピークを分離すると Si イオン

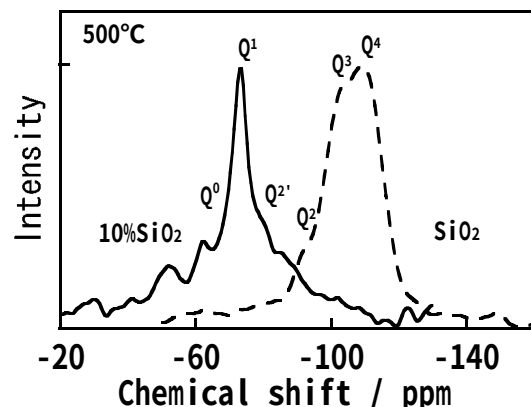
の配位環境について知見が得られる。 Q^0 から Q^4 の結合状態と化学シフトの間には図2の相関がある。ここで Q^n は SiO_4 四面体を意味し、 n は図中に示すように四面体1個当りの架橋酸素数を意味する。300℃、500℃いずれの温度でも SiO_2 単味では Q^2 、 Q^3 、 Q^4 のピークが見られた。それに対し、コーティング粉末では SiO_2 単味で見られた位置にピークは見られず、約30ppm 低磁場側にずれた位置に Q^1 と考えられるピークが見られた。Y.Okadaら⁴⁾によると、 Ca_3SiO_5 のSiの化学シフトが-75ppm (図1の Q^1) 付近に現れると述べている。よって、この Q^1 のピークは、Caと反応して形成された Ca_3SiO_5 のSiと考えられる。微少な Q^2 、 Q^0 のピークも存在していることから、その他のカルシウムシリケートも存在すると考えられる。 Q^1 のピークが300℃で見られたことから、 $Ca(OH)_2$ の分解前にすでに $Ca(OH)_2$ と反応して Ca_3SiO_5 になっていると考えられる。コーティング粉末において、500℃での Q^1 のピークは300℃でのピークに比べてシャープになっていた。これは、500℃より $Ca(OH)_2$ が分解して、より多くの Ca_3SiO_5 が生成され、 Q^2 のピーク強度は減少し、重なっている部分が少なくなり Q^1 のピークが相対的にシャープになると思われる。

図3に0.5% Al_2O_3 コーティング粉末(実線)と Al_2O_3 単味(破線)(熱処理温度300℃、500℃)の固体MAS-NMRによる ^{27}Al の化学シフトを示す。図中のコーティング粉末と Al_2O_3 単味の化学シフトのピーク強度は、ピーク位置を明確に比較するため、同じ強度として示した。実際は、コーティング粉末の方が遙かに小さい強度である。0.5% Al_2O_3 コーティング粉末と Al_2O_3 単味のいずれの粉末も図3(a)の熱処理温度300℃では、-10ppmに6配位Al、60ppmに4配位Alのピークが見られた。また、この4配位と6配位の強度比は、

図3(b)では、 Al_2O_3 単味は、300℃と同じ化学シフトを示し、6配位で存在していたのに対して、0.5% Al_2O_3 コーティング粉末は、4配位と6配位の強度比が300℃の場合と逆になっていた。このことは、コーティングされたAlは4配位で存在し、ほとんど Al_2O_3 として存在しないことを示している。すなわち、 $Ca(OH)_2$ にコーティングされたAlは、300℃では Al_2O_3 として存在しているものの、500℃では $Ca(OH)_2$ の熱分解により生成したCaOと反応してAl-O-Ca系(カルシウムアルミネート)に変化していると考えられる。



(a) 熱処理300℃の ^{29}Si -NMRスペクトル



(b) 熱処理500℃の ^{29}Si -NMRスペクトル

図1 0.5% SiO_2 コーティング粉末と SiO_2 単味の ^{29}Si -NMRスペクトル

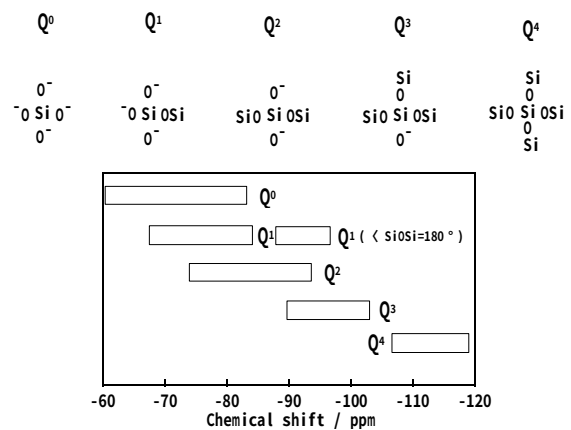


図2 Q^0 から Q^4 の結合状態と ^{29}Si -NMRの化学シフト³⁾

3-2 化学修飾 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱硫特性について

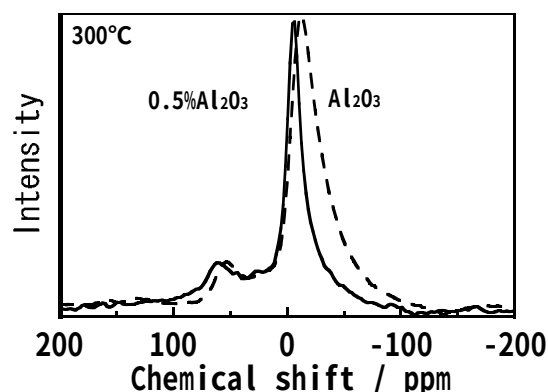
図4に各粉末(前処理: 800°C 、20min)での NH_3 の昇温脱離曲線を示す。この図でイオン電流値の高さは酸性点の数を示し、温度は酸性の強さを示す。いずれの粉末も 300°C 付近にピークが見られた。 $0.5\%\text{SiO}_2$ コーティング粉末は CSH のイオン電流値とほぼ変わらなかったのに対して、 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末は約 1.5 倍のイオン電流値を示した。 $0.5\%\text{SiO}_2$ コーティング粉末は CSH とほぼ同じ温度であるのに対し、 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末は、他の粉末に比べ、高温側に約 30°C シフトしていた。このことから、 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末には、他の粉末より強い酸性点が多く存在することがわかった。

図5に各粉末の前処理温度と比表面積の関係を示す。いずれの粉末も、比表面積は、前処理温度が高くなるに従い減少した。 $0.5\%\text{SiO}_2$ コーティング粉末は、前処理温度 $600\sim 900^\circ\text{C}$ では、 $13\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ の高い比表面積を示したのに対し、 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末は、前処理温度 600°C 、 700°C でそれぞれ 29、 $20\text{m}^2/\text{g}$ の高い比表面積を示したが、 800°C 、 900°C では CSH とほぼ同じ値となった。

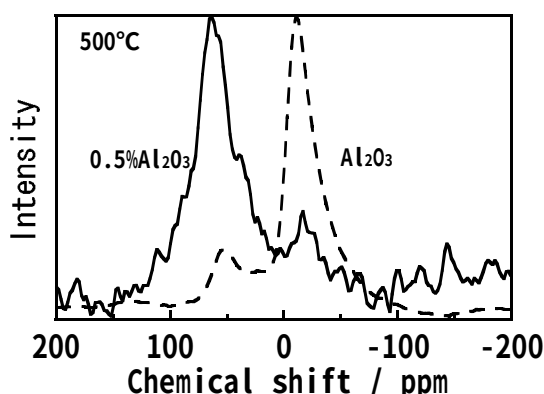
以上のように SiO_2 をコーティングすることにより、酸性の強さや量は変化しなかったが、比表面積は増加し、かつ高い温度でも比表面積の低下を抑制できた。 Al_2O_3 コーティング粉末に関しては、比表面積は $600\sim 700^\circ\text{C}$ では高い値となり、 800°C 以上で CSH と同じであったものの、酸性の強さと数は他の粉末に比べ高い値を示した。

図6に前処理温度、反応温度とも 800°C での SiO_2 コーティング量と SO_2 吸収率の関係を示す。 SO_2 吸収率はコーティングしないものでは、77%であるがコーティング量が増加するにしたがい SO_2 吸収率も増加し、 $0.5\%\text{SiO}_2$ では90%となりそれ以上ではほぼ一定となった。

図7に各粉末についての反応温度と SO_2 吸収率の関係を示す。前処理は、それぞれの反応温度で行った。CSH では $600\sim 800^\circ\text{C}$ では75%から77%とあまり変化せず、 900°C で大きく減少し、54%となった。 $0.5\%\text{SiO}_2$ と $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ の各コーティング粉末は、 800°C までほぼ直



(a) 熱処理 300°C の ^{27}Al -NMR スペクトル



(b) 熱処理 500°C の ^{27}Al -NMR スペクトル

図3 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末と Al_2O_3 単味の ^{27}Al -NMR スペクトル

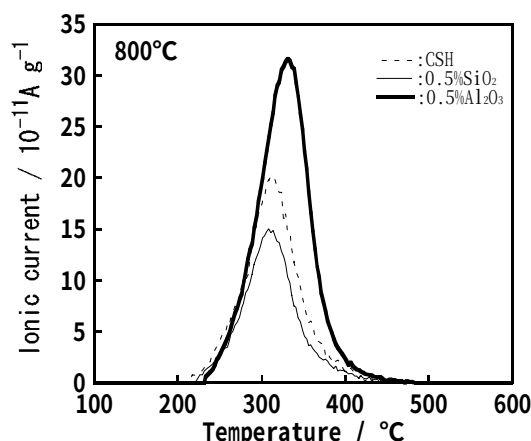


図4 CSH と $0.5\%\text{SiO}_2$ 、 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末 (前処理: 800°C) の NH_3 の昇温脱離曲線

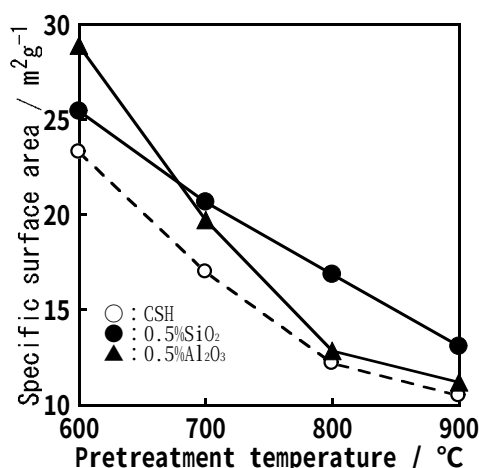


図5 CSH と $0.5\%\text{SiO}_2$ 、 $0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング粉末の前処理温度と比表面積の関係

線的に増加し、800℃ではそれぞれ 90%、88%となった。900℃では若干減少したが、CSH ほどの減少は見られなかった。いずれのコーティング粉末も 600～900℃では、CSH より 2%から 30%の高い SO₂ 吸収率を示した。

コーティングによる SO₂ 吸収率の向上に及ぼす比表面積の効果を調べるため、前処理温度を変えて異なる比表面積をもつ各粉末（図 5 参照）について反応温度 600℃での SO₂ 吸収率を測定した。図 8 にその結果を示す。CSH は比表面積が高くなるに従い、SO₂ 吸収率は 50%から 75%へと高くなった。また、0.5%SiO₂ コーティング粉末も同様に 67%から 77%と大きく変化した。CSH と 0.5%SiO₂ コーティング粉末はほぼ同じカーブにプロットされた。このことは、SiO₂ コーティングによる SO₂ 吸収率の向上効果は、比表面積の増加によることが示唆される。それに対し、0.5%Al₂O₃ コーティング粉末は、比表面積が 12～29m²/g の間で変化しても、比表面積とはほぼ無関係に高い SO₂ 吸収率を維持していた。このことから、Al₂O₃ コーティングによる SO₂ 吸収率の向上には、比表面積の影響よりもむしろ、触媒的作用（酸性の強さや酸性点の数）の増加によるものと思われる。

4.まとめ

SiO₂ コーティング粉末での Si は主として Ca₃SiO₅ を形成し、Al₂O₃ コーティング粉末での Al は、Al-O-Ca 系酸化物を形成すると思われる。SiO₂ コーティング粉末は他の粉末よりも高い比表面積を維持し、一方 Al₂O₃ コーティング粉末は、他の粉末より強い酸性点が多く存在した。SO₂ 吸収率は、CSH では、最高でも 77%であったが、SiO₂ または Al₂O₃ をコーティングすることにより約 90%に向上した。SiO₂ をコーティングすることによる SO₂ 吸収性能の向上は、比表面積の増加による反応面積の拡大作用と考えられ、Al₂O₃ に関しては、比表面積の増加よりもむしろ、酸性点の量が増えたことと、酸性の強さが強くなったことによる触媒的作用の増加と思われる。

参考文献

- 1)地球環境工学ハンドブック編集委員会,"地球環境ハンドブック",オーム社 (1993) pp.261-305
- 2)安藤淳平,"世界の排煙浄化技術", (財) 石炭技術研究所 (1990) pp.1
- 3)R.B.King,"Encyclopedia of Inorganic Chemistry",John Wiley & Sons, (1994) pp.2655
- 4)Y.Okada,H.Ishida,T.Mitsuda,J.Am.Ceram.Soc.,77,2277-2282 (1994)

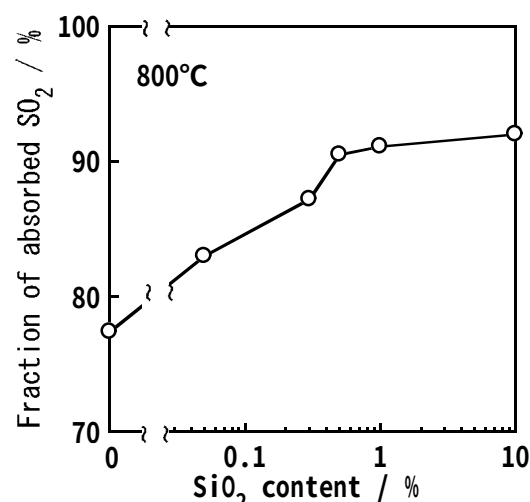


図6 SiO₂コーティング量とSO₂吸収率の関係

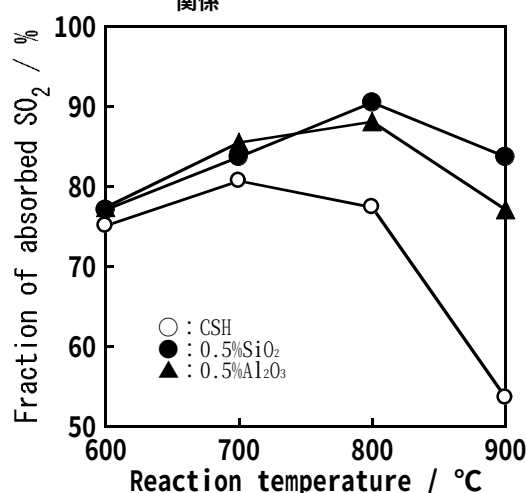


図7 CSHと0.5%SiO₂、0.5%Al₂O₃コーティング粉末の反応温度とSO₂吸収率の関係

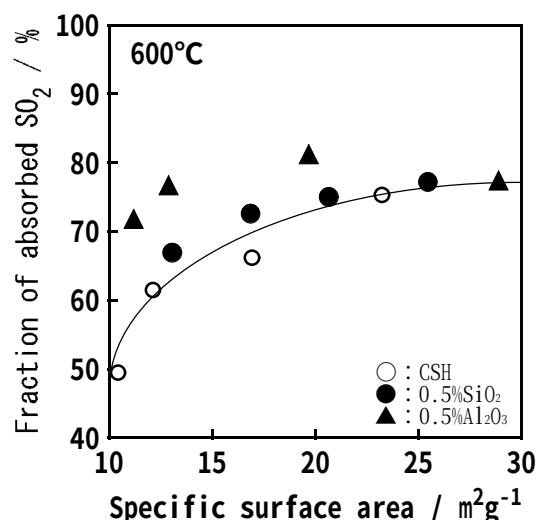


図8 CSHと0.5%SiO₂、0.5%Al₂O₃コーティング粉末 (反応温度: 600℃) の比表面積とSO₂吸収率の関係