

炭素複合カルシウム化合物粉末の SO_x ガス吸着特性

SO_x Gas Adsorption Properties of Carbon-Hybridized Calcium Compound Powder

藤井英司・川端浩二・村岡 賢

Eiji FUJII, Koji KAWABATA and Ken MURAOKA

キーワード カルシウム / 石灰 / TEM / ガス吸着材 / 炭素

KEY WORDS Calcium / Lime / TEM / Gas adsorbent / Carbon

1 はじめに

一般的なごみ焼却場では、排煙に含まれる有害酸性ガスを 200℃ 程度まで冷却した煙道中で水酸化カルシウム粉末や活性炭により吸着し、浄化されたガスのみ大気中に排出する。この工程で使用された水酸化カルシウム粉末や活性炭などのガス吸着材は、有害酸性ガス成分、ダイオキシン類および重金属などの有害物質を多量に含んでいるため、産業廃棄物として埋め立て処分されている。近年、厳しい環境基準を設けたことにより、吸着材の使用量も増加しているため、埋め立て処分場の確保の問題も生じ始めている。このような理由により、有害酸性ガス吸着材として使用されている水酸化カルシウムの高機能化が期待されている。

現在までに、酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムのようなカルシウム化合物粉末の表面上にアルミナやシリカなどの第 2 成分を担持させることにより、ガス吸着特性が向上することを明らかにしてきた^{1), 2)}。本報では、一次粒子表面に細孔を付与することにより、吸着特性に関わる最大の因子である比表面積を増加させる技術の検討を行った。その方法として、高い比表面積を付与させやすく、現在、排煙処理材として用いられている活性炭の材質である炭素との複合化に着目し、炭素材料による表面への被覆処理条件を検討した。また、その炭素被覆により、カルシウム化合物粉末が有する酸性ガス吸着特性に及ぼす影響を評価した。

2 実験方法

炭素被覆原料にはポリビニルアルコール (PVA : 重合度 : 約 500, 和光純薬工業製) を用いた。所定量の PVA を溶解させた水溶液 (100ml) に水酸化カルシウム (CSH: 宇部マテリアルズ製, 平均粒径 2μm, 純度 99.99%) を 10g 添加し, 30 分間 60℃ でスターラーによりかくはん混合した。

真空エバポレーターにより混合溶液から水分を除去した後, 100℃ で 2 時間乾燥した。得られた乾燥粉末を乳鉢により解砕した後, 窒素雰囲気下, 各温度で 2 時間熱処理した。作製した試料の比表面積, 形態観察および SO_x ガス吸着特性について評価を行った。

3 結果および考察

図 1 に 2.5mass%PVA を添加した水酸化カルシウム粉末の各温度での熱処理後の比表面積を示す。原料として用いた水酸化カルシウム粉末の比表面積は $3.1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。400℃ 以下での熱処理では, 比表面積は $4\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 程度であったが, 500~700℃ での熱処理によって急激に増加し, 400℃ 以下の約 10 倍である $40\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 程度になった。800℃ の熱処理では, 再び, 比表面積の減少が見られた。X 線回折測定の結果より, 400℃ と 500℃ の熱処理による結晶相の違いはほとんど見られず, 原料の水酸化カルシウムは熱分解し, 酸化カルシウムを主とした結晶で構成されていた。さらに TG 測定の結果より, 400℃ ではまだ炭化反応が進行中で

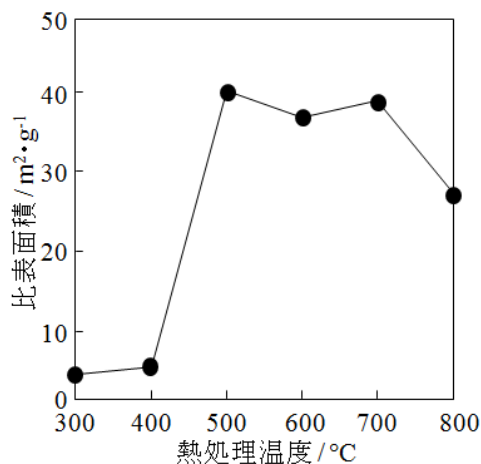


Fig. 1 2.5mass%PVA を含有した試料の各熱処理温度における比表面積

あり、500°C になると大部分の PVA の炭化反応が終了していた。PVA を添加せず、500°C で熱処理のみ行った試料の比表面積は $22.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。この現象は水酸化カルシウムの相変化に伴った粒子サイズの減少によるものであると思われる。従って、比表面積を $22.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ から $40\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 程度まで増加させた要因が、PVA の炭化現象であると考えられる。800°C での熱処理では、比表面積は低下していたが、これは酸化カルシウム結晶の粒成長によるものであると思われる。以上、PVA を添加することにより、比表面積が増加したカルシウム化合物粉末を作製できることが明らかとなり、その添加効果が最も現れる熱処理温度は 500°C であることがわかった。

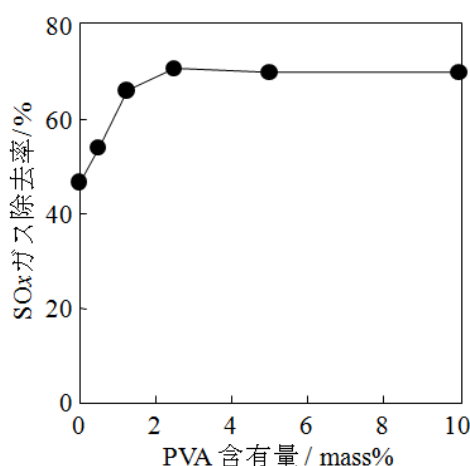


Fig. 2 PVA 含有量の違いによる SOx ガス除去率への影響

図 2 に PVA 添加量を 0~10mass% にし 500°C で熱処理した試料による SOx ガス除去率を示す。PVA を添加していない試料の SOx ガス除去率は 46% であったが、PVA を添加することにより SOx ガス除去率が上昇する傾向が見られた。2.5mass% までは PVA 添加量の増加とともに SOx ガス除去率も上昇したが、2.5mass% 以上では、ほぼ一定の値を示した。以上の結果より、水酸化カルシウムに PVA を添加して 500°C で熱処理することにより、SOx ガス吸着特性は向上することが分かった。

図 3 に 2.5mass% PVA を添加した水酸化カルシウム粉末を 500°C で 2 時間熱処理した試料の TEM 写真を示す。1 次粒子の大きさは約 300nm であり、原料として用いた水酸化カルシウム粒子の大きさではない。X 線回折測定結果と TEM 観察の結果より、酸化カルシウム相を主とした水酸化カルシウムと炭酸カルシウム相が混在した粒子であると

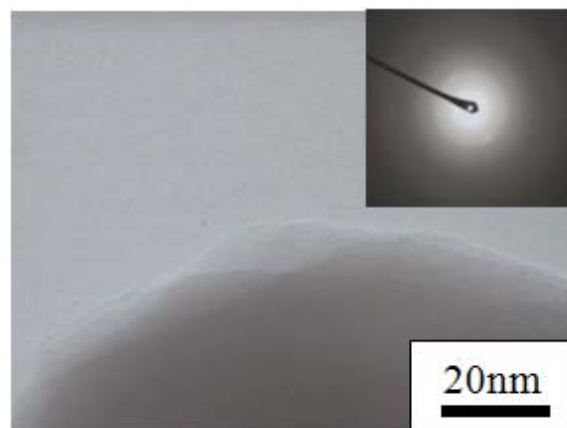


Fig. 3 2.5mass%PVA を添加し、500°C で熱処理した試料の TEM 写真と電子線回折パターン

思われる。その粒子表面には、炭化した PVA と思われる nm オーダーの層構造が被覆し、その炭化層は非晶質であることが電子線回折パターンより明らかとなった。このように、酸性ガスとの反応性を示さない PVA 原料であるが、炭化物としてカルシウム化合物粒子の表面上に nm オーダーで被覆処理することにより、カルシウム化合物粉末の特性を維持したまま、酸性ガスとの反応性を向上させることが可能であることを明らかとした。吸着特性が向上した原因として、一次粒子表面の炭化層が有している細孔容量の増加に伴う比表面積増加効果が考えられる。

4 まとめ

有害酸性ガスを除去するために使用されている水酸化カルシウムの吸着特性向上を目的に、炭素との複合化に関する検討を行った。PVA を添加し、水酸化カルシウム粉末表面への炭素被覆処理を行った。その結果、PVA が炭化する 500°C で熱処理することにより、水酸化カルシウム相が主に酸化カルシウム相に相転移しているものの、比表面積が急激に増加し、粉末表面に nm オーダーの炭化層を形成していることが明らかとなった。さらに、比表面積の増加に伴い、SOx ガスの吸着特性が向上することが明らかとなった。

参考文献

- 1) K. Muraoka, H. Yoshimatsu, S. Ueno, H. Sato, Y. Miura: J. Ceram. Soc. Japan, 110, 293 (2002).
- 2) K. Muraoka, T. Deguchi, H. Yoshimatsu, J. Tamura, M. Matsuda, M. Miyake: J. Ceram. Soc. Japan, 112, S1384 (2004).