

20. 微量金属吸着剤の開発とその吸着性能

(岐阜大工)○(学)臼田 弘明, (正)神原 信志*, (正)守富 寛

Development of sorbents for gasification gas clean-up under high temperature condition

○ Hiroaki USUDA, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)

SYNOPSIS

To develop gas clean-up methods of coal and/or biomass gasification gas during high temperature condition, various kinds of sorbent are prepared. Mineral matter, inorganic matter and Ca compounds are mixed for the sorbents. The US-16 sorbent containing compound A mainly had maximum adsorption. The surface of the sorbent was analyzed by SEM and XPS, and control factors of adsorption were investigated.

1. 緒言

CO₂ 排出量低減には、エネルギー変換効率の向上および再生可能エネルギーである木質バイオマスの利用が有効である。そのため、石炭ガス化複合発電システムやバイオマスガス化発電システムの研究が積極的に行われている。しかしながら、石炭やバイオマスのガス化過程においては、重金属等の有害成分やアルカリや硫黄化合物等の腐食成分の生成が問題となる。

本研究では、これらの成分の高温乾式クリーンアップ法を開発すべく、無機粒子と粘土鉱物を混合した複合粒子（ゲッター粒子）を開発している。

本報告では、試作した数種類のゲッター粒子について、アルカリ成分の吸着性能を比較し、最適粒子設計について検討した。

2. 試料の調製

ゲッター粒子は、粘土鉱物であるカオリン、無機粒子であるシリカを基材として、消石灰等の Ca 化合物を Table 1 に示す割合で混合し焼成した。また、それぞれの単体粒子の吸着性能も測定し比較した。

Tabel.1 ゲッター粒子の組成 (wt%)

ゲッター名称	カオリン	シリカ	消石灰	A	B	添加剤
US-5	28	15	57	—	—	—
US-9	28	15	—	57	—	—
US-11	15	15	—	70	—	—
US-12	15	15	—	69	—	1.0
US-13	15	15	—	67	—	3.0
US-14	15	15	—	—	70	—
US-15	15	15	—	70	—	—
US-16	15	15	—	69	—	1.0

3. 実験装置および方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。反応管は三つに分離可能である石英管を用い、中央部にアルカリモデル物質 (NaCl 0.001 mol および 0.01 mol) を充填した石英バスケットを、下部にはシリカペーパー上にゲッター粒子 1.0g を充填した。キャリアガス (N₂ 1.0mL/min) を流した後、移動可能な電気炉を反応管に素早く移動させ 1173 K まで昇温した。尚、キャリアガスは出口の吸引ポンプで吸引しフローメーターで制御した。

吸着試験時間は 45 min とし、吸着前後のゲッター粒子中の Na を ICP 法で定量することにより、捕捉率を次式で求めた。

$$\text{捕捉率} = \frac{\text{Naの全捕捉量}}{\text{Naの全供給量}} \times 100 \quad (\text{eq.1})$$

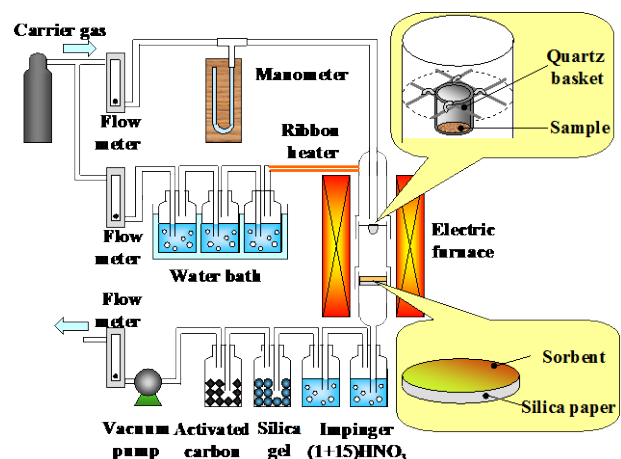


Fig.1 実験装置の概要

実験後のゲッター粒子は、SEM および X 線光電子分光分析装置にて分析し、Na 捕捉後の粒子表面状態の変化と吸着物の化学形態を検討した。

4. 結果および考察

4.1 ナトリウム捕捉率の比較

Fig. 2 は Table 1 に示した各組成の単体粒子について、ナトリウムの捕捉率を示したものである。鉱物であるカオリンが最も捕捉率が高い。また、無機粒子（シリカ）は 25%程度の捕捉効果があること、Ca 系粒子の捕捉率は高々20%程度であることが確認された。しかしながら、単体粒子の捕捉率は最大でも 50%程度であり、ガスクリーンアップのための十分な性能を有しているとは言えない。

Fig. 3 は、これらの単体粒子を混合して作成した 8 種の複合粒子のナトリウム捕捉率を比較した図である。成分 A を主成分として添加剤を加えた US-16 は 80%を越える捕捉率を示し、複合化により捕捉率の向上が期待できることを示している。同様に、A を主成分としカオリン含有率の高い US-9 も比較的高い捕捉率を示している。一方、成分 A を主成分とする US-15（添加剤なし）、US-13（添加剤 3%）は、ほぼ US-16 に似た成分であるにもかかわらず、それらの捕捉率は 20%以下である。このように、複合化粒子の捕捉性能は単純ではなく、粒子の表面状態、吸着物の化学結合形態等を総合的に評価していくことが必要である。

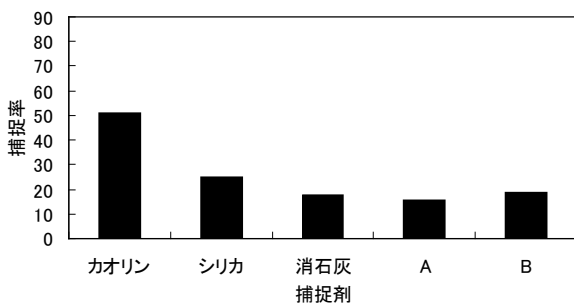


Fig.2 単体組成粒子の Na 捕捉率の比較

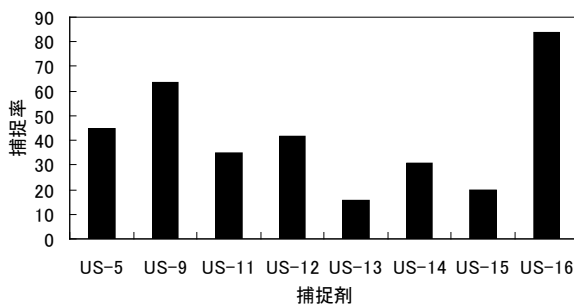


Fig.3 8 種の複合化粒子の Na 捕捉率の比較

4.2 複合粒子の表面状態および捕捉化学形態

Fig.4-1, Fig.4-2 はそれぞれ、US-9 のバージン粒子および捕捉実験後の粒子の表面 SEM 写真である。バージン粒子では細孔の存在がはっきり見られるが、実験後の粒子はナトリウム化合物が表面全体を覆い、捕捉を阻害していることがわかる。今後、表面状態の違いが捕捉率にどのように影響を及ぼしているか、比表面積等、定量的に比較していく予定である。

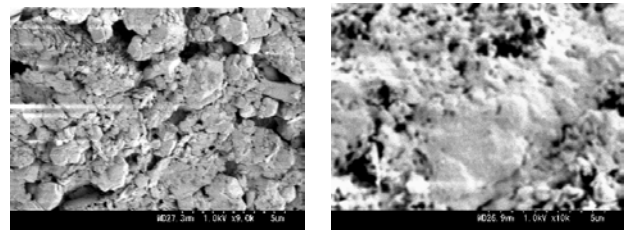


Fig.4-1 バージン粒子 Fig.4-2 実験後の粒子

Fig.5 には、捕捉実験後の US-9 粒子表面の Na2s を XPS を用いて測定した結果を示した。60.4eV と 64.2eV をピークとする 2 種の結合形態が観測された。これらの帰属は明らかではないが、粒子組成の複合化により異なる形態でナトリウムが捕捉されたものと思われる。捕捉率の高い粒子または低い粒子の Na2s を比較することにより、捕捉率を高めるための粒子設計法を探索する予定である。

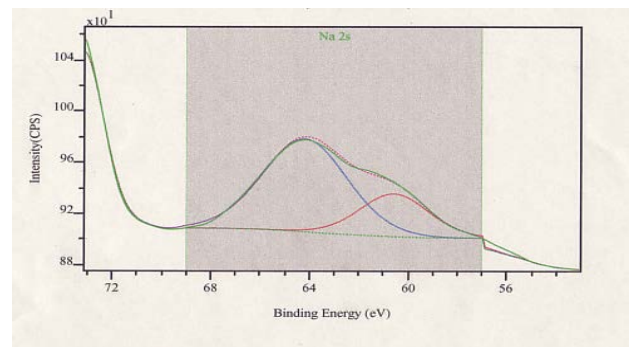


Fig.5 US-9 捕捉実験後の Na2s のスペクトル

5. 結言

石炭および木質バイオマスのガス化ガス中の有害成分やアルカリ成分を高温で乾式除去するためのゲッター粒子を開発している。粘土鉱物や無機物、Ca 系粒子を複合化し、ナトリウムの捕捉率を比較した。成分 A を主成分とし添加剤を加えた US-16 の捕捉率は 80%を越えた。

US-9 の表面観察および XPS によりナトリウム結合形態の分析により、捕捉率の変化は細孔状態や捕捉されたナトリウムの結合形態が関与していることが示唆された。

*Tel :058-293-2581 Fax :058-293-2581 E-mail : kambara@cc.gifu-u.ac.jp