

安価な超微粒子を用いたクリーンエネルギー創生と高度環境保全 Advanced Technologies for Clean Energy and Environment Protection Using Ultra-Fine Particles Prepared by Inexpensive Method

宝田 恭之

Takayuki TAKARADA, Dr.

群馬大学大学院工学研究科長・工学部長

Professor, Dept. Chemical and Environmental Engineering
Gunma University

1. 緒言

石炭は石炭化作用の程度によってその性質が大きく異なり、褐炭、亜瀝青炭、瀝青炭、無煙炭などに分類される。褐炭は発熱量が低く、水分含有量が多いなどの理由から、これまでは産炭地近郊で極一部が利用されてきた。但し、一般に褐炭は灰分、硫黄分が少なくクリーンな石炭資源ともいえる。また、褐炭は酸素含有量が多いことが特徴であり、そのため発熱量が低くなるが、これらの酸素は含酸素官能基を形成することから、他の石炭には見られない特異的性質を有する。例えば、含酸素官能基の一つであるカルボキシル基は様々な金属をイオン交換して褐炭中に取り込むことが出来る。我々はこのイオン交換性金属を利用した新規な石炭利用技術開発を行っている。本講演では、褐炭を利用した安価な超微粒子調製とその応用（低温ガス化、高効率脱硫）について紹介する。

2. ニッケル担持褐炭を利用したエネルギーと機能性微粒子併産プロセス

本研究では、極めて安価な褐炭を利用した高効率な低温接触ガス化によって水素などのクリーンな軽質ガスを合成するとともに、ガス化残渣から付加価値の高い機能性微粒子を回収する生産システム開発を目的としている。すなわち、褐炭のイオン交換作用を用いて、金属を褐炭中に担持してガス化を行う。イオン交換金属はガス化過程で超微粒子となり、高活性ガス化触媒として作用するため低温ガス化が可能となり、冷ガス効率が飛躍的に向上する。生成ガスは、発電、都

市ガス、化学原料等に利用できる。また、ガス化残渣から粒子サイズを制御した金属、金属酸化物、金属炭化物、金属超微粒子含有炭素粒子などの各種微粒子が生産できる。

2.1 ニッケル担持褐炭の調製

石炭試料として豪州褐炭の Loy Yang 炭 (LY 炭) を用いた。工業分析値及び元素分析値を表 1 に示す。また、触媒原料としては、主としてヘキサアンミンニッケル炭酸塩 ($(\text{NH}_3)_6\text{NiCO}_3$) を用いた。この塩を用いたのは、低品位ニッケル鉱石の湿式製錬法の一つであるアンモニア浸出法によって得られる浸出液を触媒原料溶液として考えているためである。現在、オーストラリアのクイーンズランド州にある Queensland Nickel PTY LTD の Yabubu 精錬所ではアンモニア浸出法によるニッケル製錬が行われている。また、安価な触媒原料として無電解ニッケルメッキ廃液を用いた。

ニッケル金属の褐炭へのイオン交換は次のように行った。すなわち、所定の濃度に調製した溶液に褐炭粒

表 1 Loy Yang 褐炭の分析値

工業分析値 (wt%)			
水分	揮発分	固定炭素	灰分
13.5	40.9	44.7	1.0

元素分析値 (wt%, d.a.f.)				
C	H	N	S	O (diff.)
68.50	4.80	0.55	0.32	25.83

子を浸漬し、所定時間攪拌した。その後、水洗浄を行い、附着触媒液を除去した。この担持操作によって触媒液中の90%以上のニッケルを担持出来ることが分かった。すなわち、低濃度のニッケル含有溶液から褐炭を利用することによりニッケルの濃縮が可能であることが示唆される。

2.2 ニッケル担持褐炭チャー中のニッケル微粒子

ニッケル担持率8.9wt%の担持炭および所定の温度で熱分解したチャーのXRDパターンを図1に示す。熱分解前の担持炭そのものにはニッケル化合物に由来する回折ピークは見られない。すなわち、担持されたニッケルのほとんどはイオン交換されており、褐炭中に極めて高分散しているものと考えられる。熱分解後のチャー試料中にはニッケル金属に由来する回折ピークが認められた。773Kでの結晶子径は約4 nmと算出できた。また、担持炭チャーのTEM観察を行ったところ、XRD分析結果から得られた結晶子径とTEM観察から認められたニッケル微粒子径はほぼ一致した。すなわちニッケル担持褐炭を熱分解することによりニッケル超微粒子含有炭素粒子を容易に調製することが出来ることが分かった。ニッケル微粒子の結晶子径は熱分解温度、熱分解処理時間およびニッケル担持量に依存した。種々の条件下で得られたニッケル担持炭チャーのXRD分析結果から算出した結晶子径を図2にまとめた。上は熱分解時間が30分、下は熱分解時

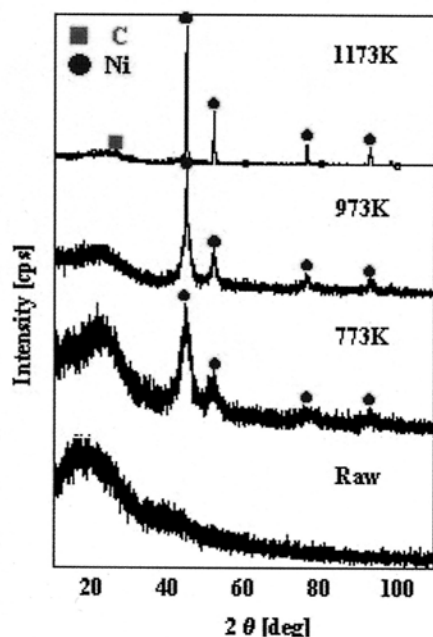


図1 ニッケル担持褐炭および熱分解後試料のXRDパターン

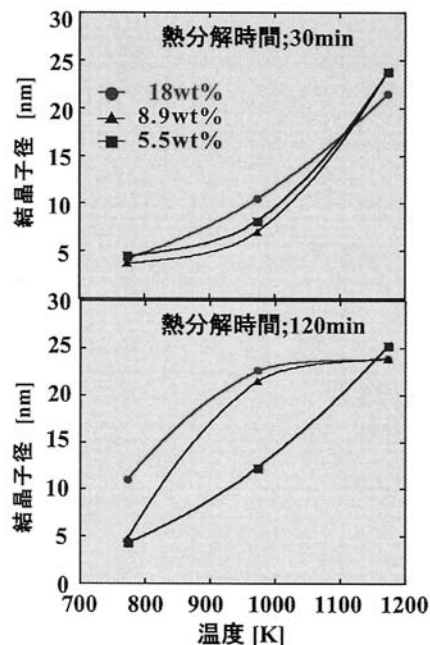


図2 種々の熱分解条件下におけるニッケル担持褐炭中のニッケル結晶子径

間が120分の結果である。773Kで約4 nmであった結晶子径が1173Kでは約25nm程度まで増加し、熱分解温度を高くすることによってニッケル微粒子のシンタリングが進行していることが分かる。担持率の高い場合では、熱分解時間を長くすることによって結晶子径が増加した。担持率の低い5.5wt%の試料の場合には熱分解時間の影響はほとんど認められなかった。これらの違いは、担持炭チャー中に存在するニッケル粒子密度の違いによるものと考えられる。すなわち、担持量が多い場合は、ニッケル粒子密度が大きいいため、凝集しやすいものと思われる。

いずれにしても、熱分解過程ではチャー中のニッケル微粒子の結晶子径は熱分解温度、熱分解時間、ニッケル担持率に依存することから、これらの操作因子を選択することにより結晶子径制御が可能となる。

2.3 ニッケル担持褐炭のガス化特性

熱天秤を用いてニッケル担持炭の水蒸気ガス化実験を行った。図3は、水蒸気ガス化速度に対するガス化温度の影響を示したものである。全てのガス化温度において、原炭と比較してニッケル担持炭は著しく転化率が増加することがわかる。特に、773Kでは、触媒無しの場合には反応時間2時間で転化率が約10%程度であるのに対し、担持炭では、80%程度にまで達している。この反応速度は同実験条件下における原炭の

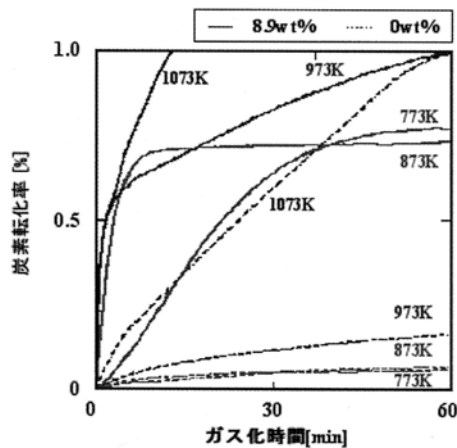


図3 水蒸気ガス化プロファイルに対する温度依存性

1073Kでの反応速度とほぼ等しい。つまり、ニッケルをイオン交換することにより約300Kガス化温度を引き下げることができた。こうした著しい触媒活性はニッケルが熱分解後に超微粒子としてチャー中に存在していることによるものである。褐炭のイオン交換能を利用することにより高活性なガス化触媒が調製でき、ガス化温度を顕著に低下させることによって、水素、一酸化炭素、メタンなどの軽質ガスを効率よく生成することが出来る。

2.4 ニッケル担持褐炭によるバイオマスの低温ガス化

チャー中ニッケル微粒子は熱分解時に生成するタール分の改質反応に対しても極めて大きな活性を示した。そこで、ニッケル担持褐炭をタール分解触媒として利用する全く新しいバイオマス低温ガス化を検討した。これにより低温ガス化の一つの問題点であるタール生成を抑制することが出来、クリーンガス化が可能となる。木質系バイオマスとしてひのきを用いて、ガス化実験を行った。結果を図4に示す。ガス化には固定層二段反応器を使用した。反応器上段に試料(約1g)を、下段に触媒(層高1.2cm)を投入した。試料を室温から900℃まで昇温熱分解した。触媒温度は650℃である。比較のために市販のNi/Al₂O₃触媒の結果も示した。Ni系触媒を用いることにより、ガス収率が著しく増加することが分かる。炭素収支から川砂の場合、およそ30%程度の炭素分がタールとして放出される事が分かった。Ni触媒を用いた場合、炭素収率はほぼ100%であり、発生したタール分がほぼ完全に分解されたものと考えられる。

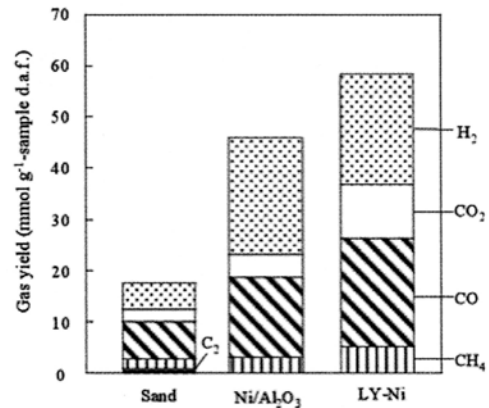


図4 バイオマスガス化結果

上記と同様の実験に水蒸気(30kPa)を添加した場合の結果を図5に示す。LY-Niの場合、水蒸気を添加することにより水素収率が増加することが分かる。主としてシフト反応がNi触媒によって促進されたものと考えられ、生成物組成を水蒸気分圧によって制御できることが分かった。

2.5 ニッケル微粒子回収

ニッケル担持炭チャーを5 vol%の酸素雰囲気下で炭素分を燃焼させ、ニッケル微粒子の回収を行った。回収した試料のSEM観察及びXRD測定を行った。図6に各反応温度で回収した微粒子のSEM写真を示す。ニッケル担持率は8.9wt%である。a)は973Kの回収試料であるが、温度が低いため若干炭素分が残存している。一方、c)は1173Kの回収試料であり、酸化ニッケル微粒子が焼結し、様々な粒径の酸化ニッケル微粒子が存在することが分かる。b)は1073Kで得られた微粒子であるが、この温度で得られた酸化ニッケル微粒子は平均粒子径が100nm程度と小さく、粒径分布も狭い。すなわち、回収ニッケル微粒子の粒子径は燃焼条件に依存し、これまでの検討では、粒径が

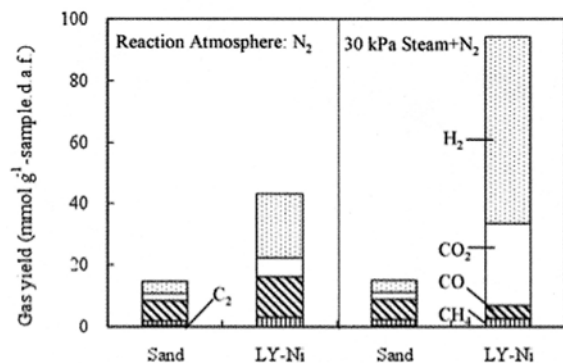


図5 水蒸気添加効果

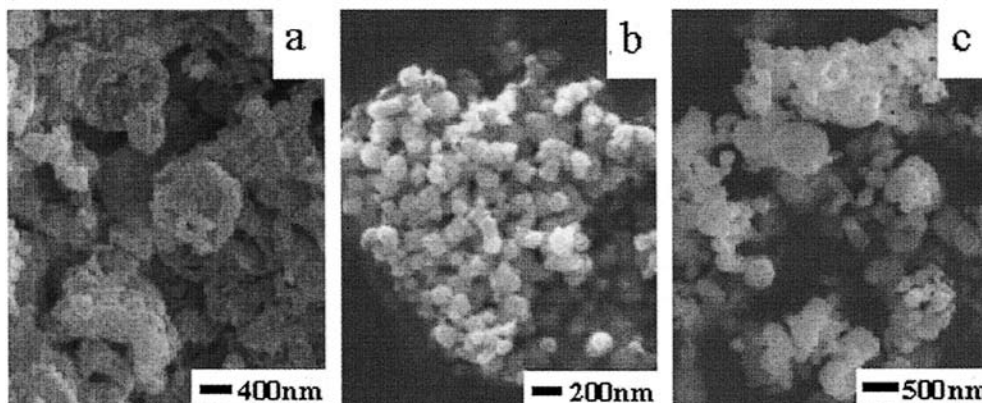


図6 回収ニッケル微粒子のSEM写真(ニッケル担持量8.9wt%)
 燃焼温度 a) 973K b) 1073K c) 1173K

小さく、粒子径の均一な酸化ニッケル微粒子を回収するための最適酸化温度は1073Kであると判断できる。本研究で得られた酸化ニッケル微粒子と市販のニッケル微粒子との比較を図7に示す。褐炭を用いることにより容易に粒子径分布の狭い微粒子を回収できることが分かる。今後更に、粒子径の制御を目的として、回収条件の検討をする必要がある。

3. 安価に調製したCaO超微粒子による高効率脱硫

褐炭のイオン交換能を利用した新規な微粒子合成の応用の一つとして、高効率脱硫剤の開発を行っている。Ca担持炭は、水酸化カルシウム水溶液中に褐炭を投入し、一定時間攪拌した後、濾過、洗浄、乾燥することにより容易に調製できる。担持方法はニッケルの場合と同様である。図8にCa担持率に対する石炭

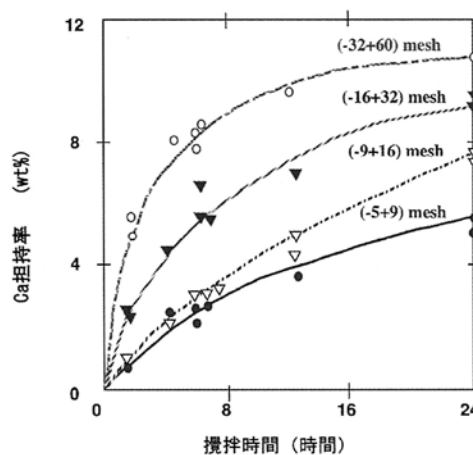


図8 Ca担持率に対する攪拌時間の影響

粒径および攪拌時間の影響を示す。石炭粒径が小さい程、速やかにCaがイオン交換され4時間程度で約8%の担持が可能である。Niの場合と同様、Caイオンは主にカルボキシル基のプロトンと交換したものと考えられる。熱分解して得られたCa担持炭チャーのXRD分析結果を図9に示す。Ca担持率は9.6%、熱分解時間は10minである。熱分解温度700℃では、チャー中にCa化合物に由来する明瞭なピークは認められない。800℃では、チャー中にCaOに相当するピークが認められた。この温度でのCaOの結晶子径は、10-20nm程度と推定され、CaO超微粒子がチャー中に分散していることが示された。また、熱分解温度が高くなるに従って、CaOの回折ピークは鋭くなり、高温になるほどCaOの凝集、結晶化が進むことが分かる。

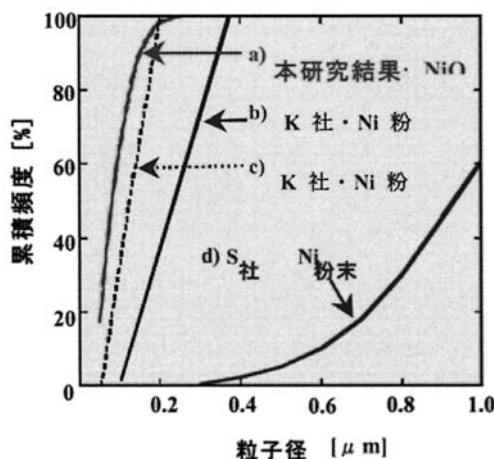


図7 ニッケル微粒子の粒子径分布

3.1 炉内脱硫剤

炉内脱硫は、燃焼炉内に脱硫剤を投入することによ

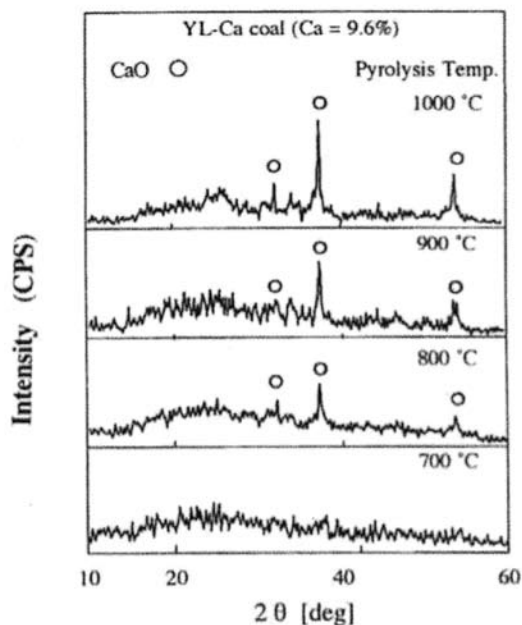


図9 種々の温度で調整したCa担持炭チャーのXRDパターン

ってSO_xを除去するものであり、主に石炭の流動層燃焼で利用されている。石炭の流動層燃焼は、低品位の石炭にも対応できることなどから高度燃焼技術として期待され、一部実用化されている。これまで脱硫剤として、安価なことから石灰石が、また、微粒子が容易に調製できることから消石灰が検討されてきており、非常に多くの報告がなされている。石灰石の脱硫特性は石灰石の種類、粒子径、分解条件等、種々の因子によって影響される。例えば、粒径が5 μmの石灰石では、ほぼ100%のCa転化率が得られるが、300 μm程度になると20%程度で頭打ちになってしまう。これは、石灰石の外表面付近のみが反応に利用されるためである。数mm程度の粒径の石灰石を使用する実際の流動層燃焼炉では、除去すべき硫黄分の5倍以上のCaが必要となり、脱硫剤のコスト、廃棄物の処理に大きな問題となる。

そこで、我々は褐炭を利用して安価に調製したCaO超微粒子を用いた高効率な脱硫法を検討している。すなわち、Caをイオン交換担持した褐炭を燃焼用石炭に混合して燃焼させることにより発生するSO₂を効率よく除去しようとするものである。脱硫特性を検討するために、Ca担持炭とイリノイ炭との混合燃焼を行った。図10は、Ca担持炭チャーおよび石灰石をそれぞれ脱硫剤として用いた場合の、SO₂放出に対するCa/S比の影響を示したものである。脱硫剤とし

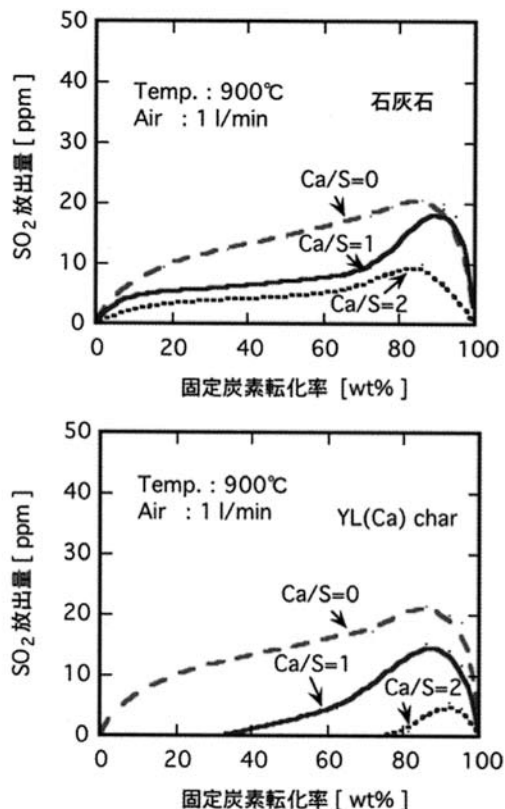


図10 イリノイ炭との混合燃焼時のSO₂放出挙動

てCa担持炭チャーを用いた場合、燃焼後期で若干のSO₂が生成しているものの、Ca/S=2では、ほとんどのSO₂を捕捉していることが分かる。すなわち、イリノイ炭から生成したSO₂をCa担持炭中のCaOによって効率よく除去することが出来た。一方、脱硫剤として石灰石を用いた場合は、Ca/S=2においてもかなりのSO₂が生成しており、利用率が極めて低いことが分かる。より実用的見地から、小型循環流動層（内径100mm、高さ5m）を用いて連続混合燃焼試験を行った。燃焼石炭は、硫黄分0.6%の歴青炭、脱硫性能の比較のため埼玉県秩父産の石灰石を用いた。石灰石を脱硫剤として用いた場合、脱硫率はCa/S比の増加にともない徐々に増加し、Ca/S比が2.5で75%、5で92%となった（図11）。脱硫効率が比較的良いとされている循環流動層においても、高い脱硫率を達成するためには過剰の石灰石を必要とすることが分かる。一方、Ca担持炭を脱硫剤として用いた場合には、Ca/S比が1程度でおよそ90%という極めて高い脱硫率を達成することができ、より実用的な規模での連続燃焼においても、Ca担持炭の効果が顕著に認められた。以上の著しく大きな脱硫活性は、担持炭チャー中の

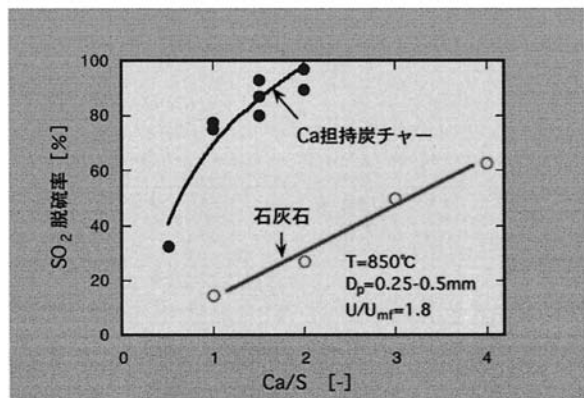


図11 流動層燃焼時の脱硫特性

CaO が10nm 程度という超微粒子として存在するためである。

3.2 硫化水素除去

Ca イオン交換担持した褐炭が SO₂ に対して高活性を示したことから、H₂S に対する脱硫特性にも興味を持たれた。すなわち、石炭燃焼のみならず石炭ガス化における乾式脱硫技術としての可能性を検討した。Ca 担持褐炭と石灰石の脱硫特性を比較した (図12)。図は固定層反応器によって得られた H₂S の破過曲線である。入り口 H₂S 濃度は1500ppm、反応温度は1173 Kである。YL-Ca を脱硫剤として用いた場合、反応時間45分程度まで H₂S の放出は全く検出されず (1 ppm 以下)、石灰石に比べて脱硫性能が極めて高いことがわかった。すなわち、Ca 担持褐炭中の CaO は H₂S に対しても高活性であり、乾式高温脱硫剤としての利用が可能であることが認められた。また、捕捉された H₂S 量から Ca の利用率を求めると、YL-Ca を脱硫剤として用いた場合は70分で100%に達し、100分では120%にも達している事が分かった。YL-Ca 中に

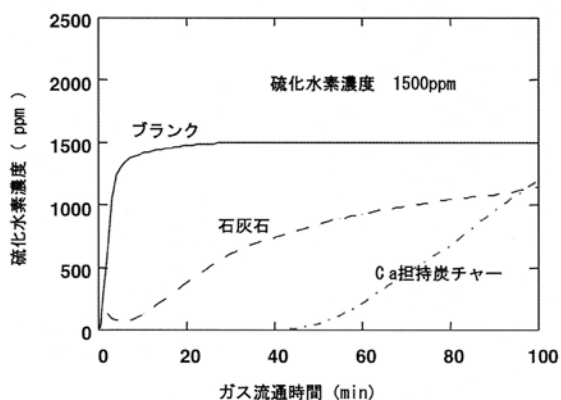


図12 硫化水素に対する脱硫特性

含まれる Ca 量よりも捕捉された H₂S 量のほうが多い原因の一つとして、YL-Ca チャー中の炭素質に H₂S が吸着したことが考えられる。また、XRD 分析から、YL-Ca の場合はきわめて速やかに CaS が生成されることがわかった。YL-Ca の著しく高い脱硫反応活性の一つの原因は YL-Ca チャー中の CaO が超微粒子として存在するためである。

粒径の異なる石灰石を用いて、脱硫実験を行ったところ (図13上)、脱硫反応は粒径が小さい方が速やかに進行することが認められた。しかしながら、反応初期の H₂S 放出濃度は粒径にほとんど依存せず、80ppm 程度の H₂S の放出が観察された。YL-Ca の場合は、石灰石の場合と大きく異なり、脱硫特性は粒子径に依存せず、いずれの粒子径においても顕著な脱硫性能を示した (図12下)。これは、CaO 超微粒子が褐炭チャー内部まで均一に分散していること、および熱分解後のチャー内部の拡散抵抗が極めて小さいことによるものと結論づけられる。

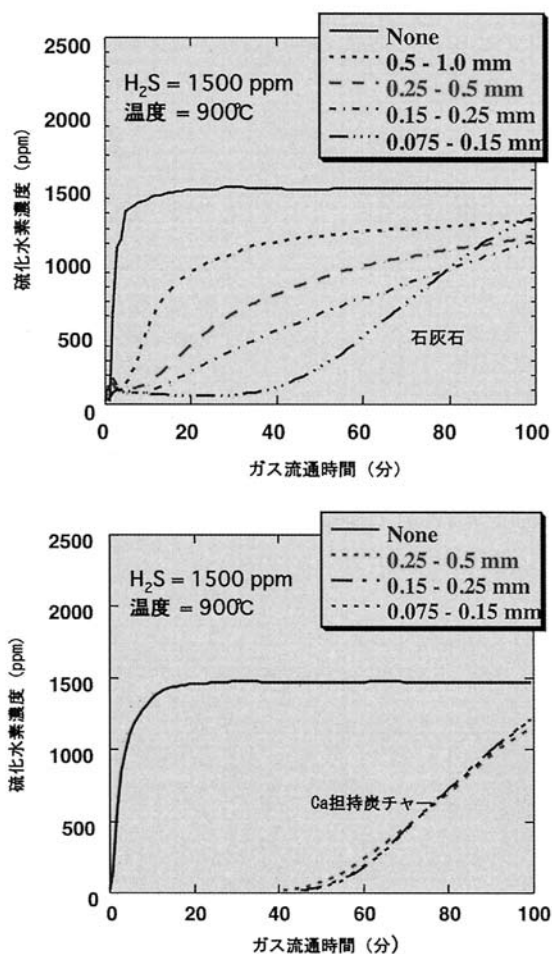


図13 硫化水素の脱硫特性に対する粒子径依存性
上：石灰石、下：Ca 担持炭チャー

4. まとめ

褐炭が有する特異的性質を利用すると、これまでとは全く異なる利用技術が開発できる。現在、石炭やバイオマスのエネルギー化と同時に残渣から回収した金属微粒子の高機能性を検討している。今後更に、本質的な検討を踏まえ、新規な技術開発につなげていきたい。

Captions

- Fig. 1 XRD patterns of Ni-loaded brown coal and chars
Fig. 2 Crystalline size of Ni in char prepared at various pyrolysis conditions
Fig. 3 Effect of gasification temperature on gasification profile
Fig. 4 Results of biomass gasification

- Fig. 5 Effect of steam adding on gasification of biomass
Fig. 6 SEM images of Ni fine particles recovered (Ni loading; 8.9wt%): Burning temperature a) 973K, b) 1073K c) 1173K
Fig. 7 Size distribution of Ni particles
Fig. 8 Effect of soaking time on Ca loading
Fig. 9 XRD patterns of Ca-loaded char prepared at various temperatures
Fig. 10 SO₂ emission during combustion of Illinois No.6 mixed with SO₂ solvent
Fig. 11 SO₂ removal in fluidized bed combustion
Fig. 12 H₂S removal profile
Fig. 13 Effect of particle size on H₂S removal
top: calcite, bottom: Ca-loaded char
Table 1 Analyses of Loy Yang brown coal