

高温排ガス中に含まれる有害成分の浄化に関する研究

星 幸二* 加藤正樹 名和正博 不二門義仁

Research on Purification of Toxic Ingredient in Hot Exhaust Gas

Koji HOSHI, Masaki KATO, Masahiro NAWA and Yoshihito FUJITO

ゴミなどの廃棄物焼却施設において、ダイオキシンなどの発生抑制のため高温度、高酸素操業が求められているが、排ガス中の窒素酸化物濃度が増加する問題点がある。そこでコーディエライトハニカムに酸化チタンを主成分とする被覆膜をナノコーティング技術により形成し、高温で使用できる脱硝触媒としての性能評価を行い、次の結果を得た。

コーディエライトハニカムに、ナノコーティングにより酸化チタン被覆膜を形成したときの表面状態は、多孔体表面形状に沿って、ほぼ均一にコーティングされ、その厚みは数十nm以下と推定される。膜は下地へ強固に固定され、実用に耐える硬度があると考えられる。

チタンアルコキシド前駆体溶液でナノコーティングすると、600~700℃で、酸化チタンの結晶が粒成長し、結晶相がアナターゼ型から脱硝性能の低いルチル型へ転移するが、シリカを酸化チタンに対して2%添加することにより、高温まで粒成長と相転移を抑制することができた。その試料のアンモニア添加選択的接触還元法による脱硝性能は、700℃で脱硝率63%であった。

1. 緒 言

ゴミなどの廃棄物焼却施設の操業は、省エネルギーや窒素酸化物の発生抑制などの環境対策から、低酸素、低温度燃焼で行われてきた。しかし、近年では、ダイオキシン類の発生を抑制するために高酸素、高温度による操業¹⁾が求められている。高酸素、高温度に燃焼条件を変更すると、フィルターの集塵特性と耐久性に影響がで、同時に排ガス中の窒素酸化物濃度が増加することが懸念される。

本研究ではセラミックス多孔体表面に酸化チタンを主成分とする被覆膜²⁾をナノコーティング技術により形成し、排ガス中に含まれる窒素酸化物等の有害成分を浄化する脱硝触媒性能を評価した。

2. 実験方法

2.1 多孔体およびコーティング原料

多孔体は自動車の排ガス浄化の触媒担体に使用されているセル寸法1mm角のコーディエライトハニカムを使用した。脱硝性能評価試験には32mmφ、12mm厚に切り出した試験体を用いた。

ナノコーティングには、下記の試薬を用いた。

チタンアルコキシド溶液：テトラ-イソ-プロキシチタン

シリコン溶液：オルト珪酸テトラエチル

溶媒：ノルマルヘキサン (96%)

溶解促進剤：エチルアルコール (99.5%)

2.2 ナノコーティング方法

名古屋工業技術研究所セラミックス基礎部セラミックス素材研究室が開発したナノコーティング技術³⁾でコーディエライトハニカム表面に酸化チタン被覆膜を形成した。これは、あらかじめコーディエライトハニカムに吸着保持させた水分とチタンアルコキシドなどからなる前駆体とが、疎水性であるヘキサン溶液内において吸着水膜と溶液の界面近傍で加水分解・縮重合反応を起こすことを利用して、多孔体表面に強固で薄い酸化チタン被覆膜を形成させることができる技術である。

操作手順は、あらかじめノルマルヘキサン180mlとエチルアルコール20mlを混合し、その中にテトラ-イソ-プロキシチタンを15~150mmol/lになるように滴下してコーティング液とした。次にコーディエライトハニカムに1%程度の水分を吸着させた後、コーティング液に浸漬させ、液をマグネットスターラーで12~18時間攪拌した。取り出した試料をノルマルヘキサンで洗浄したのち、乾燥した。熱処理して表面に酸化チタンを固定した。熱処理温度は被覆膜が含有する有機物を分解除去できる450℃と高温脱硝触媒としての開発目標である700℃とした。

予備試験の結果、前駆体の加水分解生成物を500℃以上に加熱すると、触媒活性の高いアナターゼ型から高温安定型で触媒活性が低いルチル型への転移が認められた。そこで、粒成長と相転移の抑制剤としてシリカの添加効果を見るため、オルト珪酸テトラエチルをテトラ-イソ-プロキシチタンに対して2mol%添加したコーティング液を調製し、

ナノコーティング試験を行った。

2.3 被覆膜の表面状態評価

2.3.1 被覆膜の微構造観察

ナノコーティング前後のコーディエライトハニカム表面及び破断面をSEM観察で比較し、酸化チタン被覆膜形成状態を評価した。

2.3.2 被覆膜の引掻硬度試験

被覆膜の接着強度評価は下地が多孔体であるため、直接的に行うことは困難である。そこで、平滑な石英ガラスに酸化チタンをナノコーティングして、熱処理後に鉛筆を用いた引掻硬度試験を行い、評価の参考とした。

2.3.3 前駆体の加水分解生成物の物性評価

切出し試料を用いてXRDにより、被覆膜の結晶相同定を試みたが、被覆膜厚さが薄く、また下地が多孔体のため表面が平滑でないで、同定はできなかった。そこでやむなくチタンアルコキシド前駆体溶液に水分を添加し、加水分解により得た粉末の300～700℃での熱処理試料で同定し、表面状態の評価の参考とした。被覆膜形成においては熱処理時に下地の影響を受けやすいため、粉末試料を用いた評価では実際の表面状態と少し異なる可能性がある。

XRDの酸化チタン回折ピークの半値幅から、シェラーの式を用いて酸化チタン結晶子の大きさを算出した。また、アナターゼ型結晶の最強線とルチル型結晶の最強線のピーク強度比からルチル型への転移率（重量比率）を求めた。また同じ加水分解で得た粉末を用いて、BET法で比表面積を測定した。

2.3.4 脱硝性能評価

ナノコーティングにより被覆膜を形成したコーディエライトハニカムを図1に示す脱硝性能評価装置にセットし、

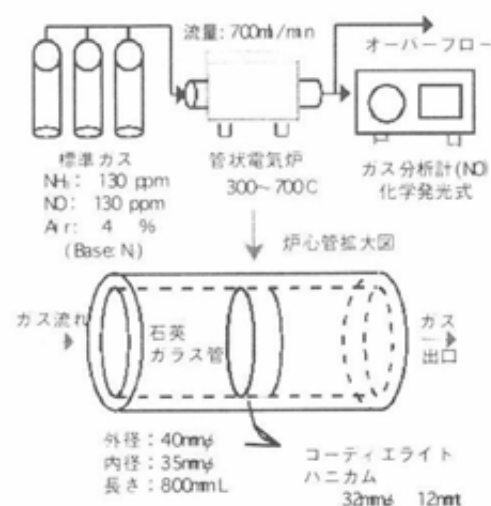


図1 脱硝性能評価装置の概略図

脱硝性能を評価した。工業的に用いられている脱硝プロセスの還元剤¹⁾には、アンモニアと炭化水素の2種類が知られている。予備試験の結果から、炭化水素を還元剤とする方法において、酸化チタン被覆膜では脱硝性能が認められなかった。したがって、ここではアンモニアによる選択的接触還元反応によって脱硝性能を評価した。

なお、脱硝性能は次式に示す脱硝率によって評価した。
脱硝率(%)=(入口NOx濃度-出口NOx濃度)/入口NOx濃度×100

2.3.5 SO₂のSO₃への酸化率

脱硝触媒は排ガス中に含まれるSO₂をSO₃に酸化する触媒にもなりうる。生成したSO₃はNH₃と反応してNH₄HSO₄を低温域で析出させ、目詰まり、腐食等の問題を引き起こす。したがって、SO₂を酸化させない脱硝触媒が求められる。そこで図1の脱硝性能評価装置の評価ガスにSO₂ガス100ppmを流して、脱硝触媒の酸化触媒性を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 被覆膜の微構造観察

コーディエライトハニカムにナノコーティング（シリカ添加）により被覆膜を形成する前後のセル内部表面のSEM写真を写真1から写真5に示す。



写真1 SEM写真（コーディエライトハニカムセル内部表面・コーティング前）

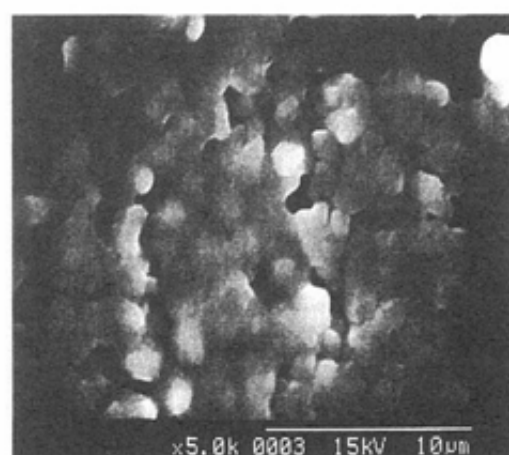


写真2 SEM写真（コーディエライトハニカムセル内部表面・コーティング前）

被覆膜形成前の写真1と被覆膜形成後の写真3の比較から、酸化チタン被覆膜の一部が裂けているのが観察でき、酸化チタン被覆膜の形成が確認できた。しかし他の部分は表面形状によって被覆膜が形成されているので、写真だけでは被覆膜の確認が難しい。被覆膜の亀裂部分を高倍率で拡大

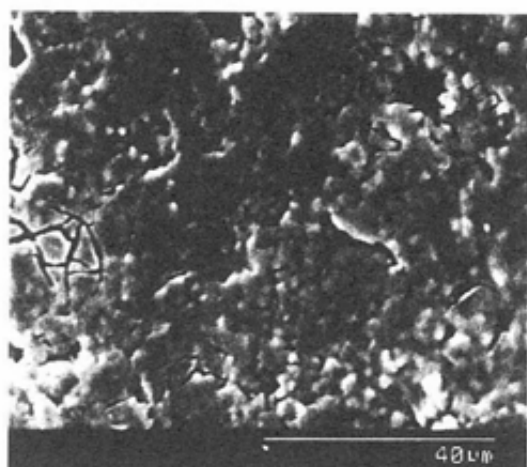


写真3 SEM写真(コーディエライトハニカムセル内部表面・コーティング後 熱処理:450°C)

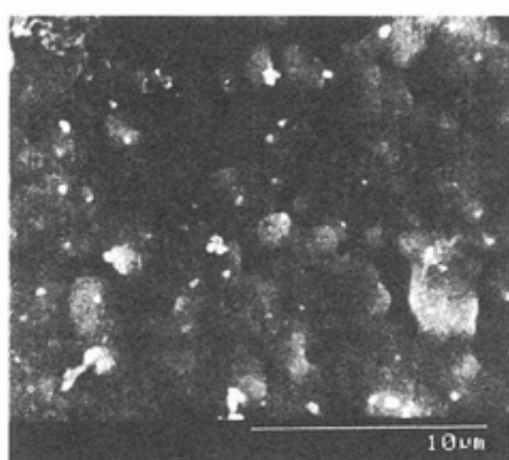


写真4 SEM写真(コーディエライトハニカムセル内部表面・コーティング後 熱処理:450°C)



写真5 SEM写真(コーディエライトハニカムセル内部表面・コーティング後 熱処理:450°C)

した写真5を見ると被覆膜の断面部分と思われる部分があり、スケールと比較すると、膜厚は数十nmと推定される。亀裂の入った部分は被覆膜が厚くついたところで、熱処理により亀裂が発生したものと考えられるので、均質に被覆されている部分の膜の厚みはこれよりさらに薄いと推定された。

3.2 被覆膜の引掻硬度

シリカガラスヘナノコーティング(シリカ無添加)した酸化チタン被覆膜の引掻硬度試験の結果、熱処理温度450°C及び700°Cともに鉛筆硬度9H以上の硬さがあった。この結果と写真1及び写真3のSEM写真から判断すると、セラミックス多孔体の表面形状にそって、薄くかつ硬く被覆膜が形成されており、セラミックス多孔体に強固に固定されていると推定できた。

3.3 加水分解生成物の熱処理後の物性

3.3.1 XRDによる相同定

チタンアルコキシド前駆体(シリカ無添加)の加水分解生成物のXRDを図2に示す。110°Cの熱処理(乾燥)でもアナターゼ型の結晶生成は見られ、熱処理温度が高くなるとアナターゼ型の結晶性は良くなったが、600°Cを超えるとルチル型への転移が始まり、さらに高温になるとほとんどルチル型へ転移した。

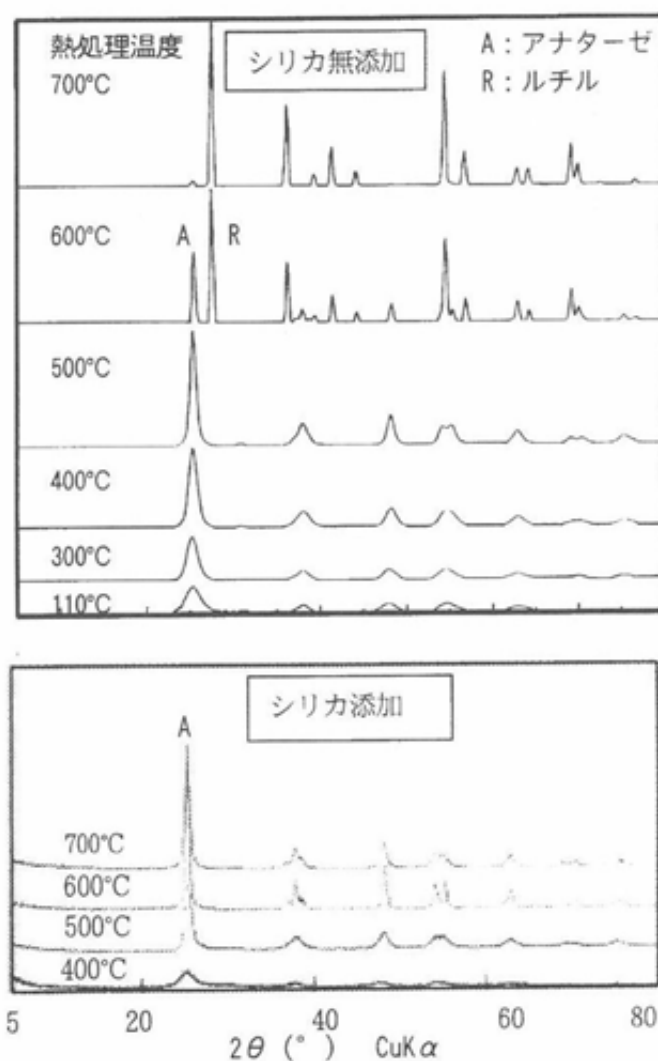


図2 チタンアルコキシド前駆体の加水分解生成物の熱処理後のXRD

図2に示すシリカを酸化チタンに対して2%添加した前駆体の加水分解粉末のXRDから、700°Cに加熱してもルチル型結晶の生成は認められなかった。

3.3.2 結晶子径と比表面積

前駆体の加水分解生成物の熱処理温度を変えたときの結

晶子径の大きさの変化を図3に示す。シリカ無添加では

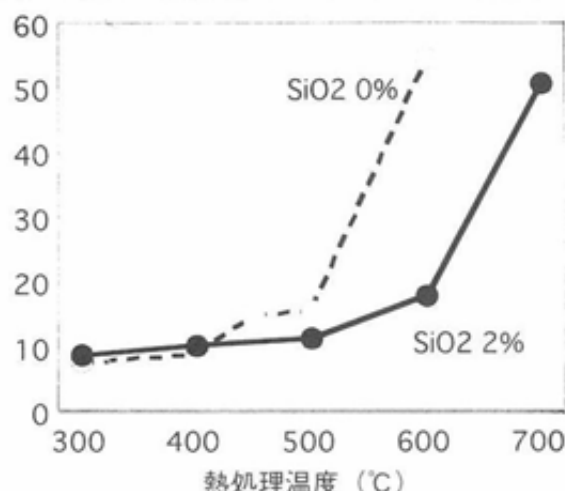


図3 チタンアルコキシド前駆体の加水分解生成物の熱処理後の結晶子径変化

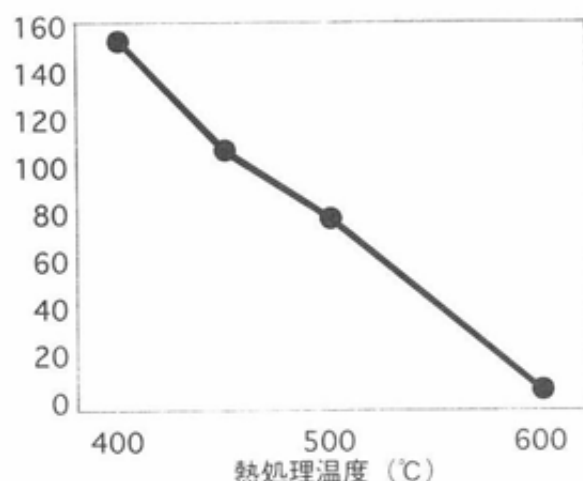


図4 チタンアルコキシド前駆体（シリカ無添加）の加水分解生成物の熱処理後の比表面積変化

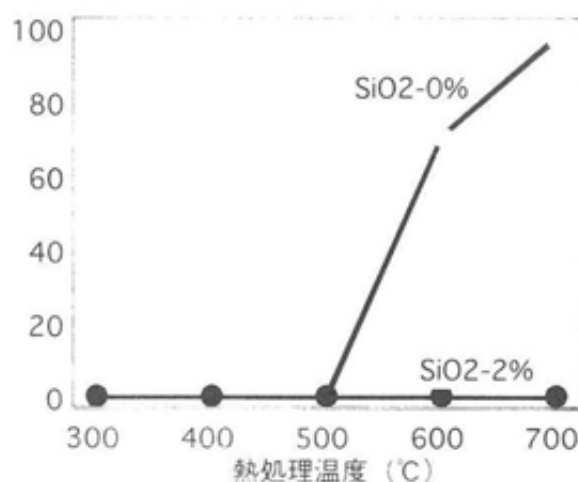


図5 チタンアルコキシド前駆体の加水分解生成物の熱処理後のルチル型への相転移

3.3.3 酸化チタンのアナターゼ型結晶からルチル型結晶への相転移率

500°Cまでは徐々に粒成長していったが、600°Cになると300°Cの約6倍と急激に大きくなった。同じ粉末試料の比表面積の測定結果を図4に示す。熱処理温度が高くなると比表面積は急激に小さくなり、粒成長が進んだことを示し、600°Cで熱処理すると僅か3.6 m²/gと小さくなった。

アナターゼ型結晶のXRDの最強線とルチル型結晶の最強線のピーク強度比からルチル型結晶の重量分数を求めた結果を図5に示す。シリカ無添加では、600°Cで約70%がアナターゼ型からルチル型へ相転移し、700°Cでは100%近くまで転移する。これに対してシリカ添加では、700°Cまでルチル型へ転移が起こらなかった。シリカを添加すると、酸化チタンへの転移開始温度が高温側へ200°C以上シフトすることがわかった。

3.4 脱硝性能評価

3.4.1 シリカ無添加ナノコーティング試料

コーディエライトハニカムを用い、シリカ無添加の前駆体により酸化チタン被覆膜を形成した試料の脱硝性能試験結果を図6に示す。熱処理温度450°Cの試料では、反応温度400°Cまでは脱硝率の増加があったが、さらに温度が高くなると少しずつ低下し、600°Cになると再び増加に転じた。

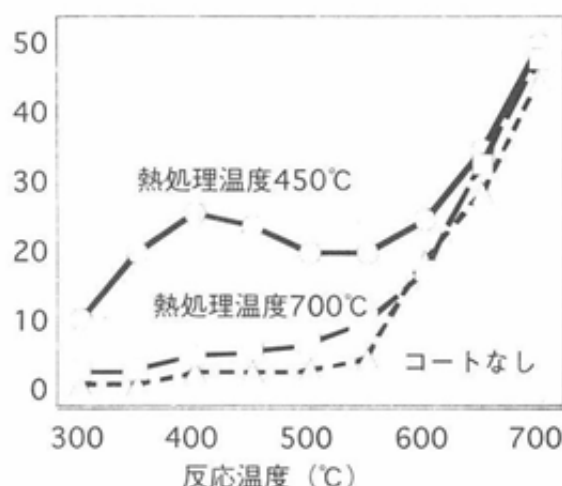


図6 脱硝率（シリカ無添加コーティング）

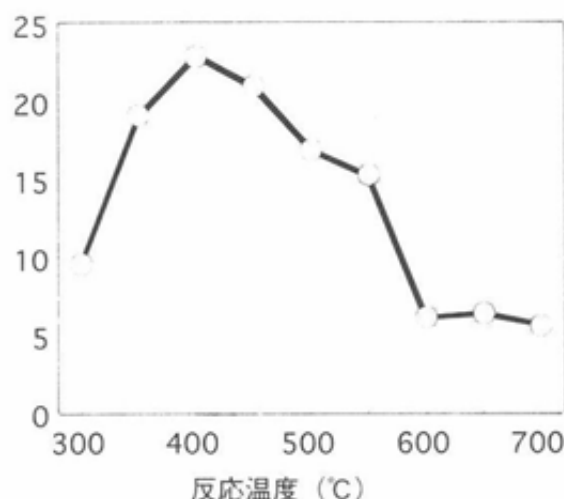


図7 被覆膜形成による脱硝率への寄与（シリカ無添加コーティング）

600℃から増加するのは、コーディエライトハニカム多孔体自身の脱硝機能と、アンモニアと窒素酸化物との直接反応が起こっているためと考えられる。一般的には多くの酸化物に多少なりとも触媒機能があり、試験に供したコーティングしていないコーディエライトハニカム多孔体にも600℃以上の高温域で脱硝機能があることになる。700℃で熱

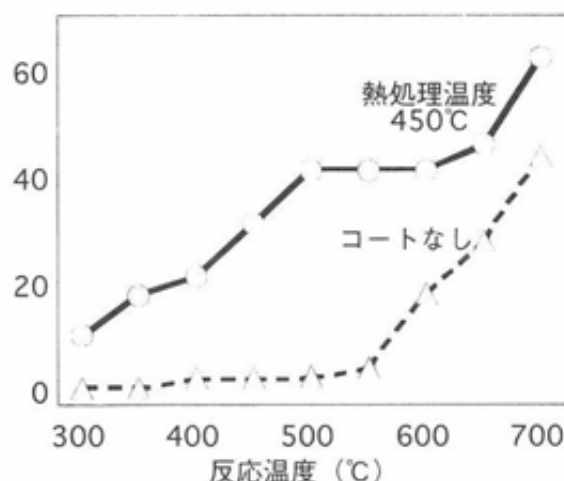


図8 脱硝率 (シリカ添加コーティング)

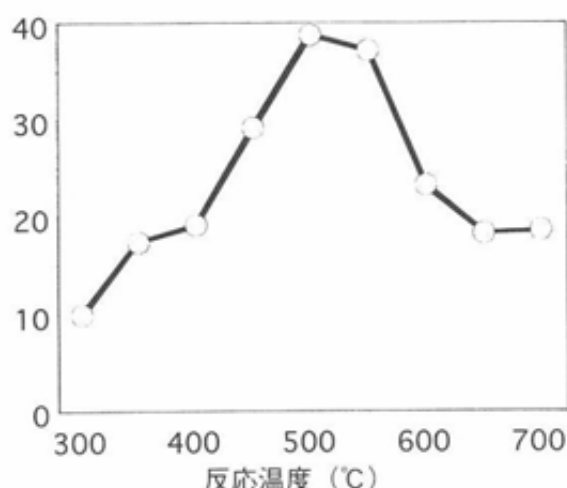


図9 被覆膜形成による脱硝率への寄与 (シリカ添加コーティング)

処理した試料の脱硝率は多孔体のみの結果とほぼ同じであり、600℃以上の反応温度ではナノコーティングによる脱硝性能向上はほとんどなかったことを示している。

熱処理温度450℃の試料の脱硝率と、コーティングしていない試料の脱硝率との差を図7に示す。この差は酸化チタンをナノコーティングすることによる脱硝性能の向上を示す。図から反応温度が熱処理した温度450℃を超えると、ナノコーティングによる寄与が大きく低下し、反応温度600℃以上では僅か5%程度だけ脱硝率が増加する結果となった。

反応温度が熱処理した温度450℃を超えたところで脱硝率が低下する原因として、加熱されていく過程で、被覆膜のアナターゼ型酸化チタン結晶が粒成長し、比表面積が低

下し、触媒活性点が減少すること、結晶相がアナターゼ型から脱硝性能の低いルチル型へ相転移すること、酸化チタンの結晶表面のOH基が消失して表面活性が低下することなどが原因に挙げられる。

3.4.2 シリカ添加ナノコーティング試料

前駆体にシリカを2%添加した試料の脱硝率を図8に示す。また、熱処理温度450℃の試料の脱硝率とコーティングしていない試料の脱硝率との差を図9に示す。図からシリカを添加することによる脱硝性能への効果は、高温になって脱硝率が低下し始める温度が100℃ほど高温側にシフトし、500℃で示した最高除去率の値が15%ほど高くなり、700℃でも20%程度の除去率向上があった。700℃での脱硝率は63%であった。

3.5 SO₂酸化率

反応温度300～700℃で測定したが、SO₂の濃度変化はなく、酸化反応は起きなかった。SO₂を多く含む排ガスの浄化に脱硝触媒を用いると、触媒担体と硫酸塩を作り、一種の触媒毒となり、活性が低下していく問題点がある。しかし、開発品は酸化チタンがナノコーティングされており、耐SO₂性が高い材質であるので問題はないと考えられる。

4. 結 論

コーディエライトハニカムにナノコーティング技術により酸化チタン被覆膜を形成し、高温で使用できる脱硝触媒としての性能評価を行ったところ、次の結果を得た。

(1) コーディエライトハニカムに、ナノコーティングにより酸化チタン被覆膜を形成したときの表面状態は、多孔体表面形状にそって、ほぼ均一にコーティングされ、その厚みは数十nm以下と推定された。

(2) ナノコーティングは、膜の下地への接着が強固で、また、実用に耐える硬度があると考えられた。

(3) チタンアルコキシド前駆体溶液でナノコーティングすると、600～700℃で、酸化チタンの結晶が粒成長し、結晶相がアナターゼ型から脱硝性能の低いルチル型へ転移するが、シリカを酸化チタンに対して2%添加することにより、高温まで粒成長と相転移を抑制することができた。

(4) シリカを添加して粒成長と相転移を抑制した酸化チタンの被覆膜をコーディエライトハニカム表面に形成させた試料のアンモニア添加選択的接触還元法による脱硝性能は、500～700℃でも脱硝性能があり、実用レベルに近いものと評価できた。

(5) 排ガス中のSO₂から腐食性のあるSO₃への酸化、並びに排ガス中のSO₃とコーディエライトハニカムとが硫酸塩を生成して起こる被毒は、酸化チタン被覆膜の形成で防止できた。

付 記

本研究のナノコーティング技術についてご指導いただいた名古屋工業技術研究所セラミックス基礎部セラミックス素材研究室山東睦夫室長に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 志垣政信編, “廃棄物の焼却技術”, オーム社
(1998) pp.95-98
- 2) 松本登, 触媒, 21(5), 386-391(1979)
- 3) 山東睦夫, 砥綿篤哉, 淡野正信, 村瀬嘉夫, 上袁義則,
柘植明, 名古屋工業技術研究所報告, 44, 493-
529(1995)
- 4) 藤堂尚之, 触媒, 15(6), 182-193(1973)