

# ごみ焼却排ガスの乾式浄化处理用消石灰 の高性能化に関する工学的研究

岩下 哲志

# 目 次

<b>序章</b>	.....1
1. ごみ焼却炉排ガス処理の現状と消石灰の高性能化の意義	.....2
1.1 ごみ処理の現状とその傾向	....3
1.2 ごみ焼却灰の減量化による最終処分場の延命	....5
1.3 代表的な焼却処理設備の概要	....6
2. ごみ焼却炉排ガスの浄化技術	...7
2.1 ごみ焼却場の排ガス規制値の動向とその対応	...8
2.2 ごみ焼却用消石灰の需要動向	....10
2.3 ごみ焼却用消石灰に関する研究開発状況	....11
2.3.1 消石灰による乾式 SO <sub>2</sub> 吸収性能への原料生石灰の影響	...11
2.3.2 乾式 SO <sub>2</sub> 吸収用消石灰の高性能化に適した消化条件	...12
2.3.3 消石灰を用いる乾式排ガス浄化の検討例	...15
2.4 ごみ焼却用消石灰の高性能化	....16
3. 本研究の目的と構成	...18
 <b>第 1 章 消石灰の細孔構造と SO<sub>2</sub> 吸着特性に及ぼす消化水比の影響</b>	 ...22
1. 緒 言	....23
2. 実 験	....24
3. 結果と考察	....25
3.1 細孔容積と SO <sub>2</sub> 吸着率の関係	....25
3.2 SWR と細孔構造の関係	....27
3.3 吸着細孔容積モデルによる考察	....30
4. 結 論	....33
 <b>第 2 章 生石灰の消化過程における消石灰の結晶成長と 細孔形成の関係</b>	 .....35

1.	緒 言	....36
2.	実 験	....36
3.	結果および考察	....38
3.1	SEM 観察による消石灰表面の形状変化	...38
3.2	消石灰中の結晶子および細孔特性と消化時間の関係	....39
3.2.1	細孔分布の経時変化	...41
3.2.2	結晶子サイズと比表面積の関係	...42
3.2.3	結晶子サイズと細孔容積の関係	...44
4.	結 論	....45

### 第 3 章 生石灰の消化過程における消石灰細孔形成と SO<sub>2</sub> 吸収率に 及ぼすジエチレングリコール添加の影響

1.	緒 言	....48
2.	実 験	....49
3	結果および考察	...50
3.1	DEG 添加量と消石灰の細孔特性変化	...50
3.2	DEG 添加時の消石灰の細孔特性に及ぼす消化条件の影響	...53
3.3	細孔分布の変化	....56
3.4	比表面積と結晶子サイズの関係	....57
4	結 論	...59

### 第 4 章 生石灰の消化で得られる消石灰の細孔特性の SO<sub>2</sub> 吸収率に 及ぼす影響

1.	緒 言	....62
2.	実 験	....63
3.	結果および考察	....64
3.1	SO <sub>2</sub> 吸収率と細孔特性との関係	...65
3.2	消化条件が与える消石灰の細孔特性などと SO <sub>2</sub> 吸収率との関係	....68
4.	結 論	....70

<b>終章</b>	...72
1. 本研究における成果	....73
2. 今後の検討課題	....76
2.1 原料生石灰に含まれる不純物の SO <sub>2</sub> 吸収に対する影響	....76
2.2 消石灰の SO <sub>2</sub> 吸収に対するさらなる高性能化の検討	....76
2.3 その他の有害ガスへの適用性の検討	....77
<b>参考文献</b>	78-82
<b>謝 辞</b>	83-84
<b>論文目録</b>	85-89
<b>履歴書</b>	....90

# 序章

## 1. ごみ焼却炉排ガス処理の現状と消石灰の高性能化の意義

我が国では、廃棄物処理法によって廃棄物を産業廃棄物と一般廃棄物に分類している。産業廃棄物は、工場、事業所、商店などの事業活動に伴い生じた廃棄物であり、廃油、廃酸、廃アルカリ、汚泥、燃え殻、廃プラスチック等、20種類と輸入された廃棄物と定義されている。一方、一般廃棄物は「産業廃棄物以外の廃棄物」と定義されていて、さらに一般廃棄物はいわゆる「ごみ」と「し尿」にわかれる。「ごみ」には家庭系ごみとオフィスや飲食店から発生する事業系ごみも含んでいる。本研究に關係するのはいわゆる都市ごみを中心とした「ごみ」を想定している。我が国の都市ごみは、直接資源化できるもの、中間処理して資源化できるものおよび直接最終処分場で埋め立てるものを分別取り除いた残り(全ごみの約80%)をごみ焼却場で焼却して、その残渣(炉底灰、飛灰等)は管理型最終処分場にて、埋め立て処分されている。

従来からごみ焼却場では、排ガスに含まれる煤塵、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、ダイオキシンなどを除去浄化するが、とくに酸性ガス( $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 等)を乾式除去するために、主に JIS 特号消石灰等の吹込みによる大気汚染防止対策が行われてきた。近年、地球環境保全対策の立場から、消石灰の高性能化による排ガス浄化性能向上の要求が高まり、JIS 特号消石灰よりも高反応消石灰が主に使用されている。とくに排ガス中の  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  等の浄化に高反応消石灰を乾式吹き込みしているところが圧倒的に多いが、一部で水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )を採用しているところもある。また、 $\text{SO}_2$  排出基準値の厳しい地域では、高反応消石灰と水酸化ナトリウムを併用しているごみ焼却場もある。また、 $\text{NO}_x$  のきびしい排出規制地域での脱硝には、一般的に最終の排ガス処理工程にアンモニア( $\text{NH}_3$ )を用いたアンモニア脱硝が主流になっている。一方、ダイオキシン除去には活性炭および消石灰粉を同場所から吹き込むことによって排ガス出口でのダイオキシン濃度を低減化している。

一方、後述するように排ガス規制値、協定値は年々厳しくなり、特に  $\text{SO}_2$  に対する高性能化が消石灰に求められている。 $\text{SO}_2$  と消石灰の反応生成物  $\text{CaSO}_4$  は  $\text{SO}_2$  吸収反応を阻害する細孔径の小さな緻密な殻状の固体構造になることから、 $\text{SO}_2$  吸収率の向上を困難にしている主要因とされている。本研究の目的はこのようなハードルをのりこえるために消石灰と  $\text{SO}_2$  の吸収反応メカニズムを検討することによって、高  $\text{SO}_2$  吸収性能を持つ高反応消石灰の開発を可能にするその設計指針を得ることにある。高  $\text{SO}_2$  吸収性能の高反応消石灰によってごみトン当りの消石灰使用量は下がることから

省資源が可能となり，さらにはバグフィルターの濾過抵抗の低減によって省エネルギー化が実現できる．加えて焼却飛灰の5~7割を占めるといわれている消石灰量が減少することによってごみ焼却場から最終処分場に廻る飛灰量の減量化，すなわち廃棄物減量が達成される．

## 1.1 ごみ処理の現状とその傾向

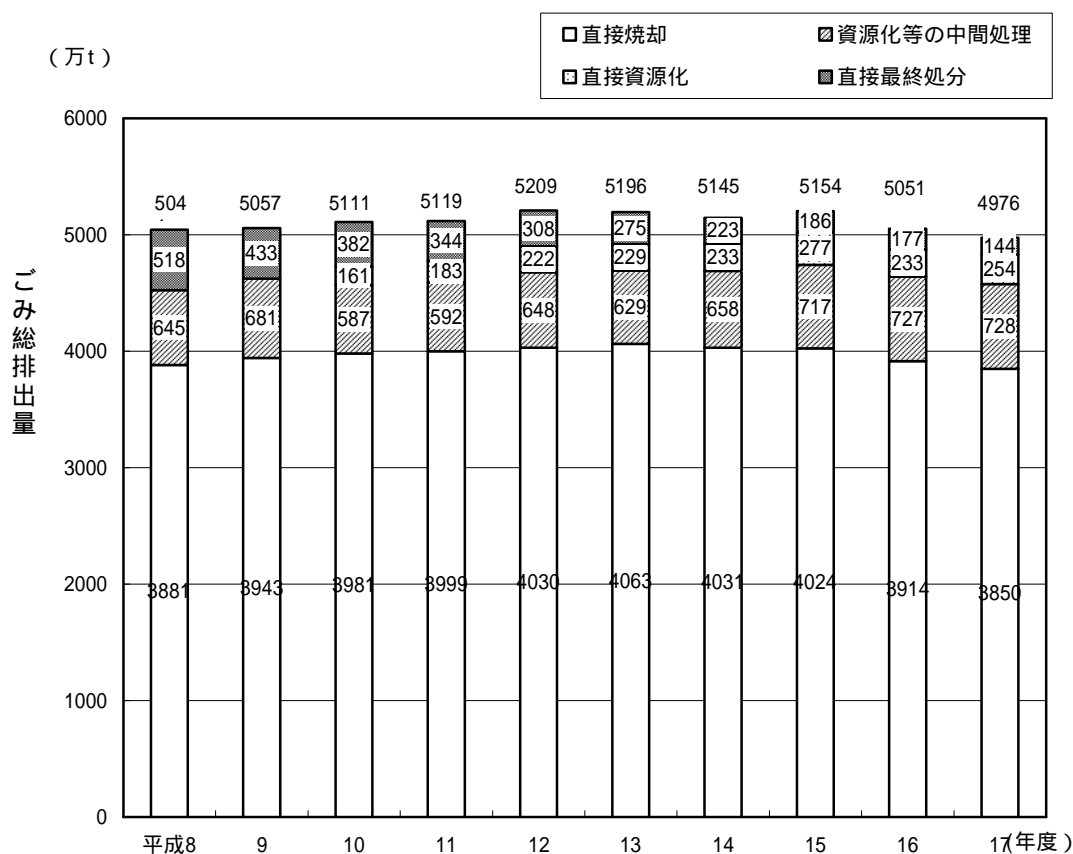


Fig. 1 ごみ処理方法の推移<sup>1)</sup>

前述のように，ごみは直接資源化できるもの，資源化のため中間処理を行うもの，直接最終処分にするもの，および直接焼却して最終処分するものに仕分けされる．それらの年度別の推移を Fig. 1 に示した．それによると，平成 17 年度には平成 12 年度と比較すると直接最終処分にするものはおよそ半分以下と大幅に減少し，直接焼却処分量は約 5 % の減少，直接資源化できるものは 14 % 以上の向上，さらに資源化等のため中間処理するものが 12 % 強増加している．これらの傾向をみると，ごみの分別が向上して，ごみの資源化と再利用等が進んでいることがうかがえる．Fig. 1 示すよう

に我が国では焼却するごみ量は、年間およそ 40,000 千トンとみることができ、この数値はごみ焼却処理に使われる消石灰の需要量の根拠になるものと考えられる。

焼却灰等の最終処分場における最終処分量の年度ごとの推移を Fig. 2 に示す。

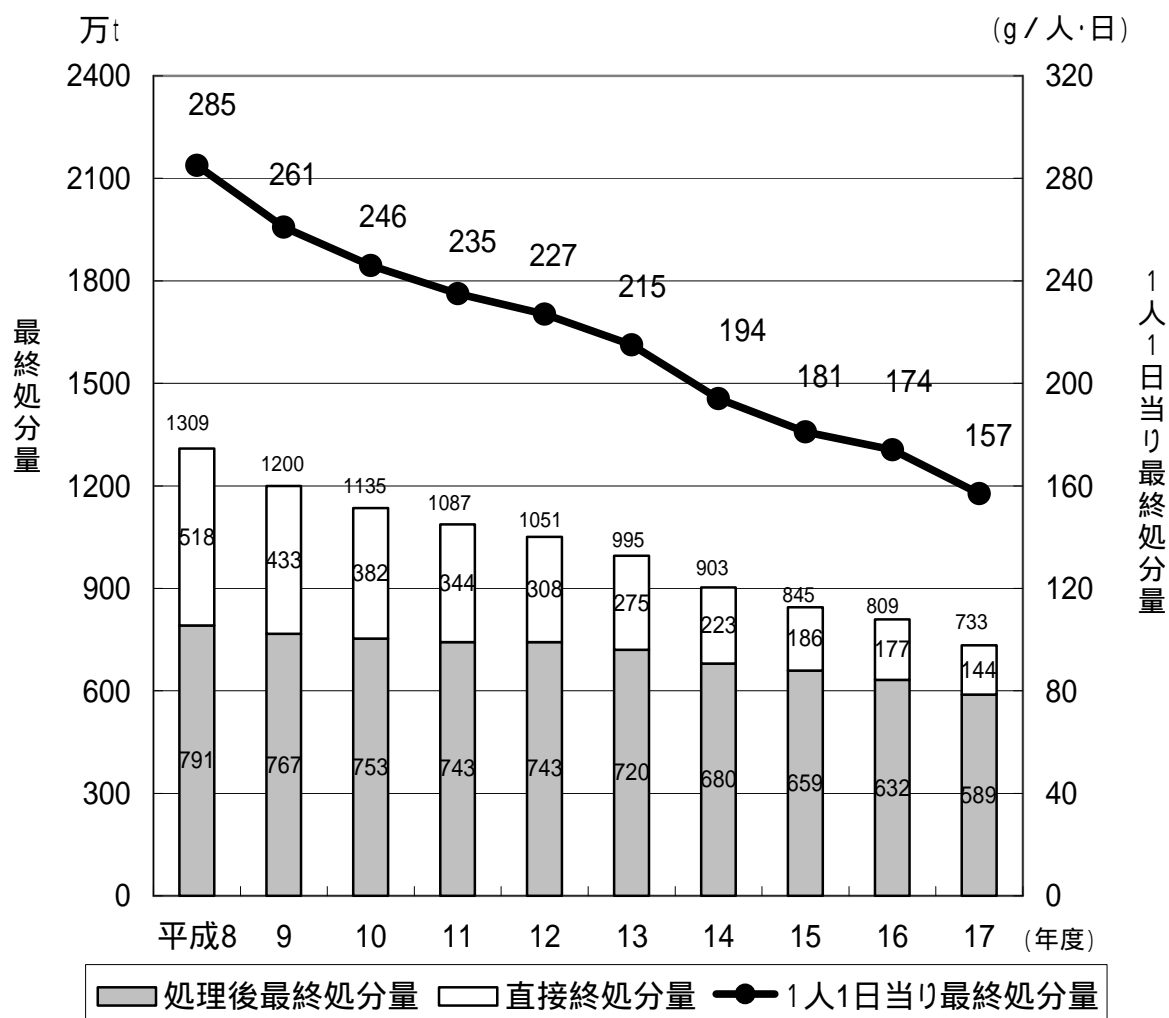


Fig. 2 最終処分量と1人1日当たり最終処分量の推移<sup>1)</sup>

最終処分1人1日の最終処分量および直接最終処分量は平成8年度から17年度まで直線的に減少している。このことは、各家庭とごみ集積所等でのごみ分別の指導と意識の高揚が考えられる。焼却処理後の最終処分量（ごみ焼却場から派生する飛灰などが主となる）直接最終処分量とともに平成13年度から減少傾向が明らかになって



きている．その要因は，平成 12 年度に施行された，建設リサイクル法，循環型社会形成基本法，資源有効利用促進法および食品リサイクル法の影響と効果によるものと推測される．

## 1.2 ごみ焼却灰の減量化による最終処分場の延命

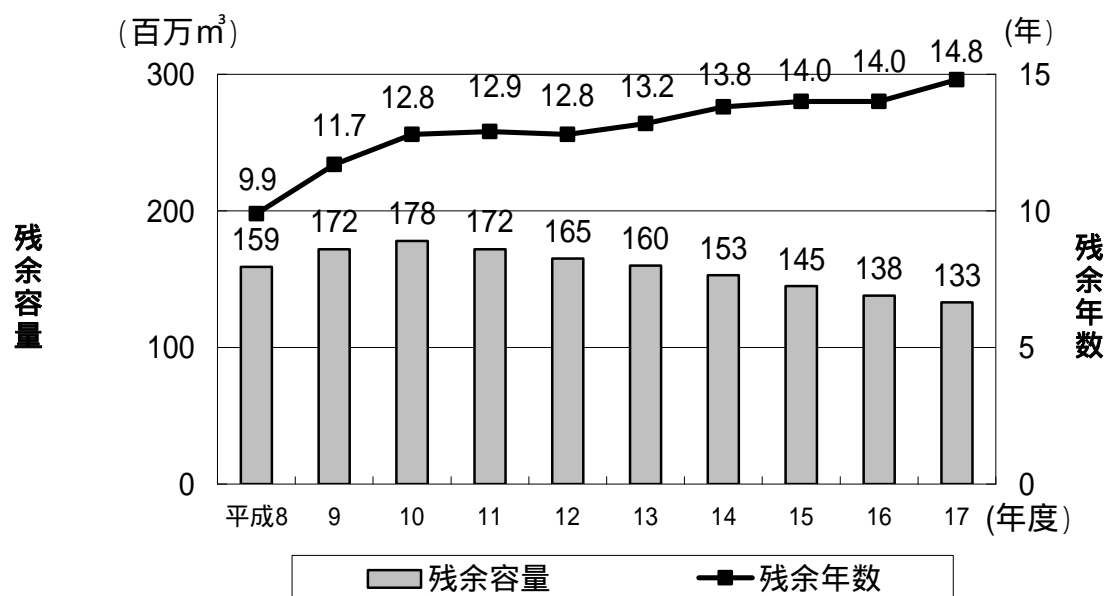


Fig. 3 最終処分場の残容量と残余年数の推移<sup>1)</sup>

ごみの最終処分量の残余年数は Fig. 3 に示すように，平成 8 年度の 9.9 年から 17 年度の 14.8 年まで直線的に延びている．しかし，最終処分の残容量は平成 8 年度から 10 年度までは上昇しているが，11 年度から 17 年度までは下降の一途を示している．これは Fig. 3 に示されているように，最終処分量は年々減少しても，最終処分の残容量は増加しないことから，最終処分量の一層の減量化が必要になることを示している．一方，最終処分場等の廃棄物処理施設は，いわゆる迷惑施設であることから，新規の最終処分場等の建設は地元住民の反対運動等で遅々として進んでいない状況にあるといわれている．そのため，最終処分量をできるだけ減らし，残余年数を増やす延命策を考えることが基本的に重要であり，このことに鑑み，ごみ焼却処理で発生する焼却灰のさらなる減量によって最終処分量の減少を目指すことによって最終処分場等の残余年数を維持する必要があるものと考えられる．

### 1.3 代表的な焼却処理設備の概要

ごみ焼却場には代表的な焼却炉としてストーカー炉，流動式炉およびガス化溶融炉がある。

その中でも，従来からストーカー炉の設置基数が圧倒的に多く，現在でも設備基数もごみ処理量でも群を抜いているといわれている．しかしながら，近年では，廃棄物の派生量の少なさと骨材等への資源化，エネルギー回収効率の向上等から，ガス化溶融炉が注目され，その建設基数は年々増加している傾向にある．ストーカー炉と流動式炉では廃棄物の主たるものは，炉の下から派生する炉底灰とバグフィルターにおいて回収される飛灰である．ガス化溶融炉では炉底灰は派生しないが，スラグが派生して，これがおおむね骨材用等に加工して資源化され，バグフィルターの回収物である飛灰は同様に派生する．飛灰の派生量はストーカー炉，流動式炉およびガス化溶融炉ともにほぼ同量といわれ，その飛灰のうちの約 50~70 % (質量換算) が  $\text{SO}_2$  や  $\text{HCl}$  等を吸収した消石灰といわれている．また，前述の 3 種類の比較的新しいごみ焼却炉の高反応消石灰の場合の使用原単位は，最近ではごみトン当たり約 10 kg にまで向上してきているといわれている．

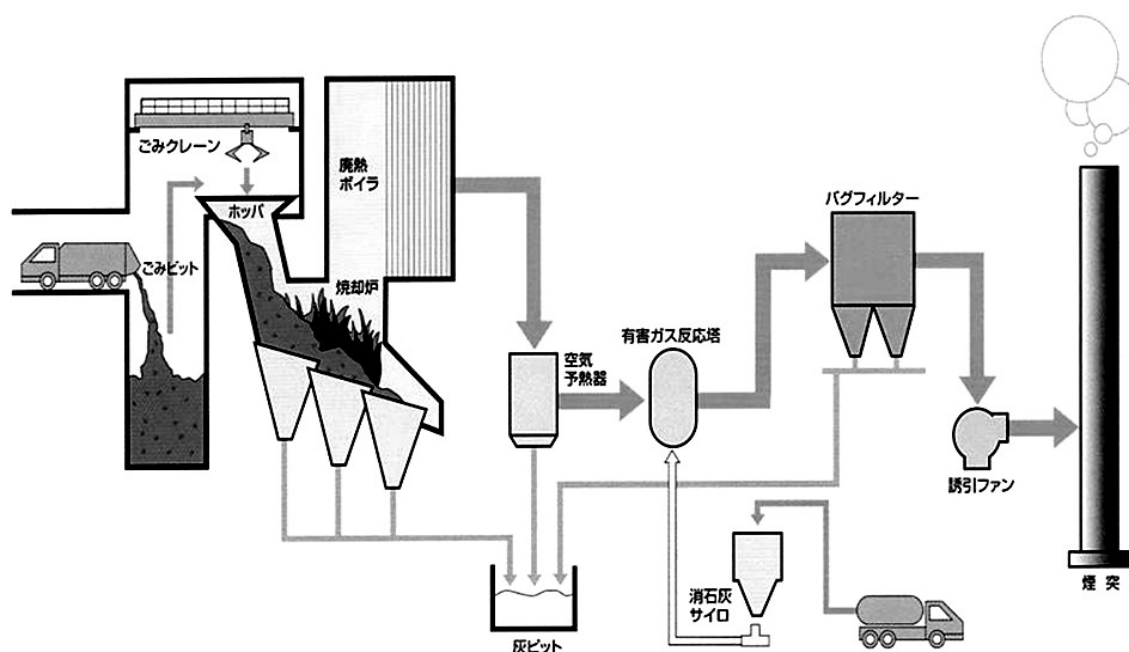


Fig. 4 ストーカー式ごみ焼却炉システム<sup>2)</sup>

Fig. 4 に，もっとも代表的なごみ焼却炉，すなわちストーカー式システムの模式図を示す．本図において焼却炉排ガスの乾式浄化対策として用いられている消石灰の概略の使用経路を示すと，タンクローリーで運搬されてきた消石灰は消石灰サイロに装

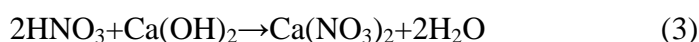
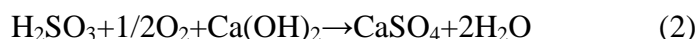
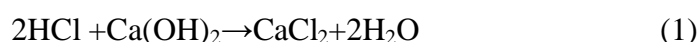
填される。その後、消石灰は排ガス量および排ガス中の有害成分の内容に応じて、サイロから有害ガス反応塔に吹き込まれ、煙道中を通してバグフィルターで捕集回収されるまで SO<sub>2</sub>、HCl 等を吸収した後、煤塵等とともに飛灰として排出される。

## 2. ごみ焼却炉排ガスの浄化技術

一般の都市ごみ焼却炉排ガスに含まれる有害物質で、除去浄化の対象になる主なものは、煤塵、HCl、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、ダイオキシンなどがある。それらの除去浄化は、HCl、SO<sub>2</sub> などの酸性ガスについては消石灰などの Ca 系吸収剤による吸収除去が中心であり、ダイオキシンは活性炭に吸着されて煤塵とともにバグフィルターで捕集され、飛灰となって回収されたのち、管理型の最終処分場で埋め立てられている。

とくに、HCl、SO<sub>2</sub> などの除去においては、一般的に Ca 系は消石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)、生石灰(CaO)、ドロマイト石灰(CaO・MgO)等が用いられており、他の成分では、Na 系では苛性ソーダ(NaOH)、重曹(NaHCO<sub>3</sub>)が検討されている。これらの酸性ガスは従来より、我が国では消石灰粉を乾式で排ガスダクトに吹き込むことによって反応吸収除去される場合が圧倒的に多く、その次が微粉の特号消石灰のスラリーをスプレータワーに噴霧して排ガス浄化を行う方法が用いられている。一方、ドイツでは消石灰と重曹がよく用いられており、処理コスト、エネルギー消費、環境負荷等のあらゆる面から比較検討され、総合的に消石灰が優れていると Wecker<sup>3)</sup>は報告している。

ごみ焼却炉から排出されるガス中の酸性ガス成分、HCl、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> と消石灰との基本的な反応式は、水分、酸素が充分存在している条件下では、以下の(1)、(2)および(3)式のように考えられている。



これらの反応において、特に SO<sub>2</sub> に対する消石灰の高反応性および吸収高性能化が求められている。SO<sub>2</sub> と消石灰の反応生成物は固体硫酸塩(CaSO<sub>4</sub>)であり、CaSO<sub>4</sub> は未反応の Ca(OH)<sub>2</sub> の表面を殻状の反応生成物覆うことから、SO<sub>2</sub> 吸収反応を阻害し、SO<sub>2</sub> 吸収率の向上を困難にしている。

筆者らの研究の目的はこのような課題を克服し、SO<sub>2</sub> 除去に対する消石灰の高反応性賦与のための設計指針を得ることにある。

## 2.1 ごみ焼却場の排ガス規制値の動向とその対応

都市ごみの焼却炉から排出される  $\text{HCl}$  ,  $\text{SO}_2$  ,  $\text{NO}_x$  などの酸性ガスの排出規制値は , 一般的に都市ごみ焼却場の建設のときに定められる . Table 1 に示した排ガス規制値 , 地域協定値は , 現在のところ , もっとも厳しいものの例である . ある焼却場ではこの規制値をクリアするのに当初 , 特号消石灰を用いてごみトンにつき使用原単位は約 25 kg であったが , 現在では高反応消石灰を用いて使用原単位は 10 約 kg にまで向上している .

前述のように、Table 1 に最近の各都市のごみ焼却場のきびしい排ガス規制値の代表例が示されている . 一般的な排ガス規制値であれば , 高反応消石灰で規制値をクリアしている例が多いが ,  $\text{SO}_2$  の非常にきびしいところでは , 最終工程にカセイソーダによる吸収装置を付加しているところもある . また ,  $\text{NO}_x$  の排出規制がきびしいところでは , 最終工程にアンモニアによる吸収を付加している . ダイオキシンについては , 高反応消石灰とともに活性炭同時吹込みをしている対処している例が多い .

Table 1 最近のごみ焼却場の排ガス規制値 , 地域協定値の代表例 <sup>4)~7)</sup>

焼却場名		HCl	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_x$	ばいじん
		ppm	ppm	ppm	$\text{mg/Nm}^3$
東京都中央区	中央清掃工場	10	10	50	10
東京都世田谷区	千歳清掃工場	15	20	70	20
愛知県名古屋市	鳴海工場	10	10	25	10
愛知県一宮市	環境センター	20	20	20	20

我が国で一般的に採用されているごみ焼却炉の排ガス浄化工程を Figs. 5~7 に模式図として示す . もっとも設置基数の多い乾式浄化処理(Fig. 5) , きびしい排出基準に対応した乾式高度浄化処理(Fig. 6) , さらに大型焼却炉で大量のごみ焼却炉排ガス処理のための半乾式浄化処理(Fig. 7)の 3 種類を代表的な工程として以下に模式図として示した .

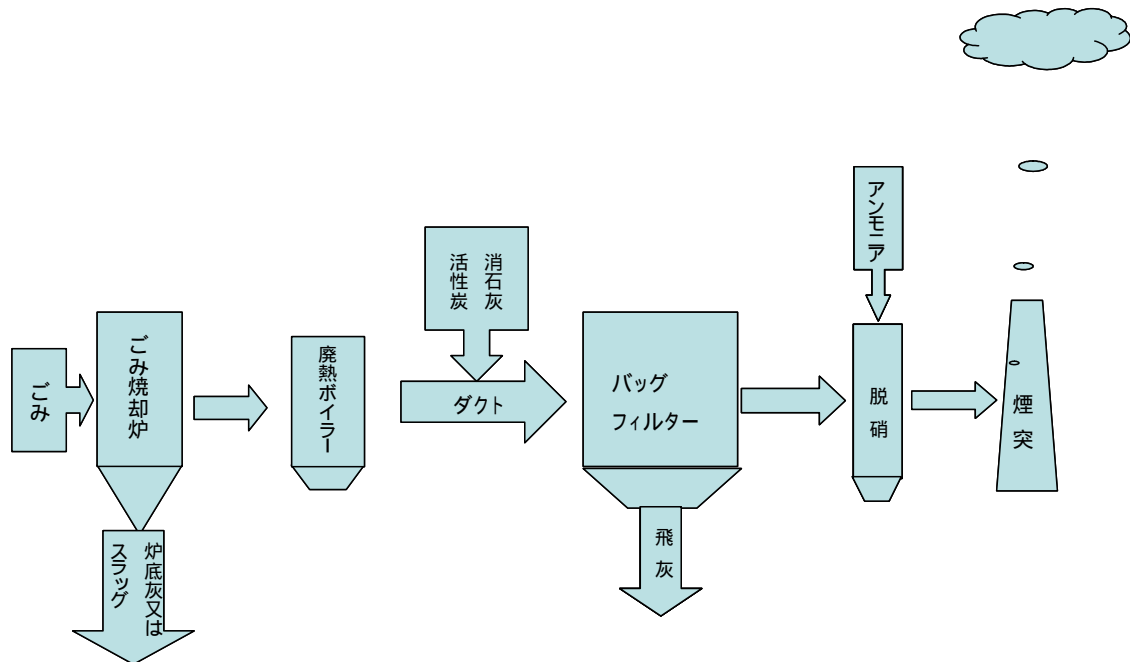


Fig. 5 ごみ焼却炉排ガスの乾式浄化処理

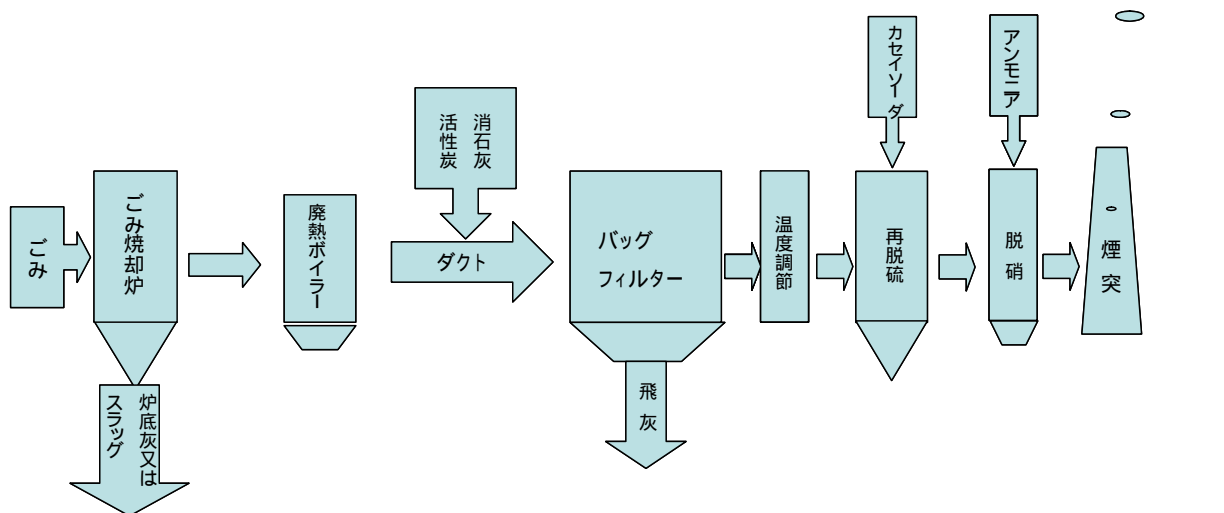


Fig. 6 ごみ焼却炉排ガスの乾式高度浄化処理

それらの中で、半乾式浄化処理は、微粒子状の特号消石灰をスラリーにして、反応塔にスプレーして酸性ガスと反応させ、吸収させている。しかし、この半乾式浄化処理も徐々にではあるが、高反応消石灰を用いる乾式浄化処理に移行しつつあるといわれている。その詳細な理由は明らかにされていないが、スラリーのスプレーによる反

応塔壁等への付着物の形成があり，それを除去するための定期的なメンテナンス運転休止の頻度が比較的多く発生するためではないかと推察される．

ごみ焼却炉の排ガス中の  $\text{SO}_2$  濃度の高いことで知られる愛知県一宮市の環境センターと東京都千歳清掃工場では Fig. 5 に示すように，高反応消石灰を用いた乾式浄化処理を行っている．また，全ての排出基準値のきびしい愛知県名古屋市の鳴海工場，東京都中央清掃工場では Fig. 6 に示す高反応消石灰による再脱硫，脱硝をともなった乾式高度化処理が行われている．さらに，Fig. 7 に示す半乾式浄化処理は，微粉の特号消石灰スラリーを用いて愛知県南陽工場などで運転操作が行われている．

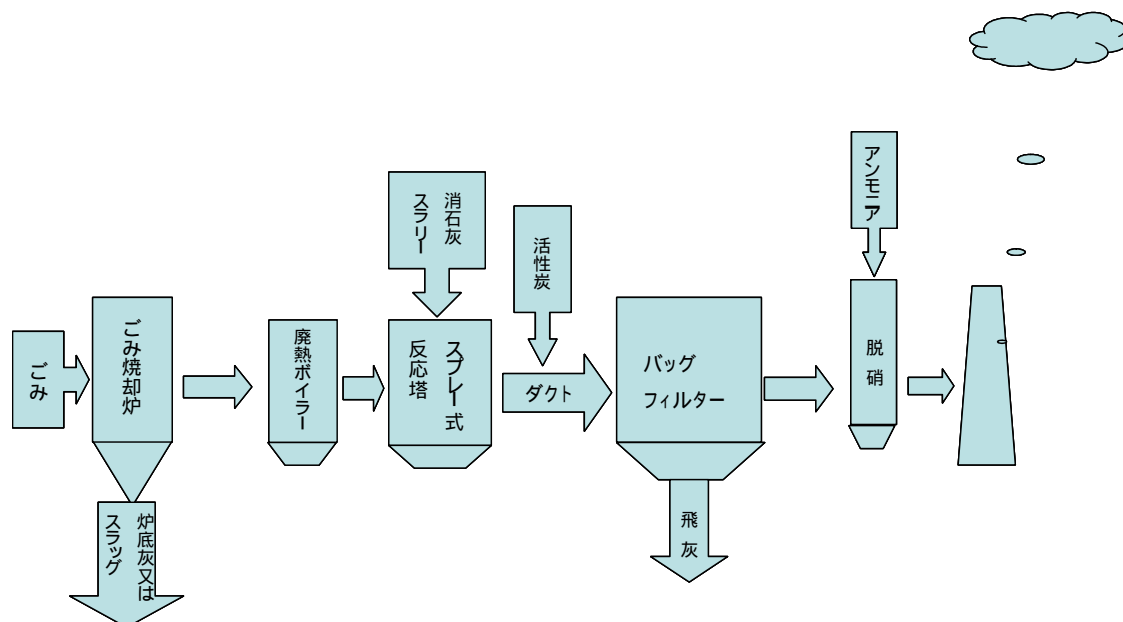


Fig. 7 ごみ焼却炉排ガスの半乾式浄化処理

## 2.2 ごみ焼却用消石灰の需要動向

Fig. 8 に，日本石灰協会の 2004~2008 年の消石灰統計資料<sup>8)</sup>をもとにした環境用消石灰出荷量を示す．本図より，環境用消石灰の多くはごみ焼却処理に用いられており，ごみ焼却用消石灰(推定)は 2004 年には 621 千トンであったものが，2007 年には 560 千トンと約 10 % 減少している．

一方，環境省編「環境白書平成 21 年版」によれば，ごみ焼却量は 2004 年度 39,140 千トンから 2007 年度 38,070 千トンに 3 % 弱減少している．このことから，消石灰の高性能化とその普及効果がごみ焼却用消石灰の減少に影響を与えたものと推察される．これらの統計数値を用いて，焼却ごみ 1 トンにつき消石灰の使用原単位を単純に計算すると，15.9 kg(2004 年)から 14.7 kg(2007 年)に向上したことになる．



Fig.8 環境用消石灰統計 (日本石灰協会資料より推定)<sup>8)</sup>

## 2.3 ごみ焼却用消石灰に関する研究開発状況

### 2.3.1 消石灰による乾式 SO<sub>2</sub> 吸収性能への原料生石灰の影響

消石灰の物性は、通常、原料となる生石灰の焼成調整法、石灰石の成分組成等の影響を受けやすいといわれる。そのため、SO<sub>2</sub>、HCl 等の酸性ガスを効率的に吸収除去するため、消石灰を製造する上で、出発物質である生石灰の調整に関するこれまでの研究状況を以下に示す。

Shin ら<sup>9)</sup>は、石灰石をマッフル炉において、900~1200℃ 空气中で 30~180 min 間焼成したものを出発原料とした。この生石灰を生石灰：水：エタノール：添加剤 = 100:48:72:3 の混合比で消化させ、オーブンで 105℃ で乾燥後、粉碎して 200 μm 以下に調整した。それらの中で、とくに 1100℃ で焼成したいわゆる軟焼生石灰を消化して生成した消石灰は酸性ガス吸収率が最も大きく、87 %の SO<sub>2</sub> 除去率が得られるとともに比較的大きな比表面積 41.53 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>、細孔容積 0.16 cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup> が得られていることを報告している。この結果から、生石灰の性質と消石灰の細孔特性および SO<sub>2</sub> 吸収特性の間には密接な相関があることが示された。彼らは、さらに高 SO<sub>2</sub> 吸収率の消石灰を得るためには、出発原料である生石灰の水との反応性、比表面積などを考慮して消化条件をコントロールすることが必要と述べている。

また、Siagi ら<sup>10)</sup>は、南アフリカの 2 種の方解石系と 2 種のドロマイト系の石灰石を用いて調整した消石灰の SO<sub>2</sub> 吸収性能に対する化学組成の影響を調べている。実験

は 80 ℃ に維持した固定層反応器で消石灰粒子に対して流動媒体の  $\text{SiO}_2$  粒子 3 g を充填し、 $\text{SO}_2$  2000 ppm を含む模擬ガス( $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-NO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ )を反応器に流通させたときの入り口と出口の  $\text{SO}_2$  濃度変化より、用いた消石灰試料の  $\text{SO}_2$  吸収性能を調べている。彼らは原料の石灰石を 900 ℃ で 3 hr 焼成して得られた生石灰 10 g を 20 ml の水入れて攪拌水和し、水酸化物を調整した。このとき、生石灰サンプルの水和によって生ずる温度上昇はそのサンプルの化学組成によって 5 ~ 65 ℃ の間で変化することを示した。水和過程において高い温度上昇を示す生石灰は多孔質構造を有しており、この水和生成した消石灰は脱硫性能に優れることを報告している。このとき、 $\text{SO}_2$  モル/吸収剤モルで表した吸収率は、ドロマイト系石灰石の消石灰の 0.0274 から方解石系石灰石の消石灰の 0.1823 まで変化している。ドロマイト系石灰石から調整した消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収率がかなり低くなっている大きな要因としては、 $\text{MgO}$  が多く含まれていることによると推察される( $\text{MgO}=39.0\%$  , 36.52 %)。すなわち、一般的に、 $\text{MgO}$  は常温、常圧では、水と反応しにくく、温度と圧力を増加させても徐々に水和する程度であることから、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の生成量は本実験においても少ないと考えられる。 $\text{MgO}$  の水和反応性が低いために、その結果として温度上昇は小さくなり、 $\text{SO}_2$  吸収率もかなり低くなったとみられる。一方、石灰岩中に存在する微量の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は  $\text{SO}_2$  吸収性能にプラスの効果を与えることが認められている。本報告ではこの理由の詳細は述べられていないが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の  $\text{SO}_2$  吸収過程において  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は  $\text{O}_2$  供与体として働くのではないかと考えられる。

上記のように、消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収性能を向上させるためには、原料生石灰の純度、品質、物性などが基本的に重要とされるが、そのほかに石灰の焼成条件が重要となる。このときの焼成度は軟焼によって多孔質の生石灰を得ることがポイントとされている。一般に、生石灰の水との反応性の目安として  $t_{60}$  (米国 ASTM C110-98 に準ずる) が用いられている。これは一定量の生石灰に水を加えたときの水和反応熱で石灰スラリーの測温部が 60 ℃ に達するのに要する時間を計測する試験であり、通常、石灰業界においては、一般的に高反応消石灰を製造する条件として、生石灰の品質指標に  $t_{60}$  は 100 sec 以下が用いられている。

### 2.3.2 乾式 $\text{SO}_2$ 吸収用消石灰の高性能化に適した消化条件

現在、ごみ焼却炉排ガス用の高反応消石灰の製法には大別して、半湿式消化法(消



化水/生石灰の質量比=0.8~1.2 )および湿式消化法(消化水/生石灰の質量比=1.2~10)があるが、最近では高反応消石灰のほとんどは半湿式法によって製造されている。

一方、本論文で扱うSO<sub>2</sub>吸収に優れた消石灰の製造方法に関する詳細な検討あるいは系統的な研究例は少なく、これは企業のノウハウ（特許等）による知的所有権がおもな原因と考えられる。このような中で、藤森ら<sup>11)</sup>は、1993年のドイツのRheinische Kalksteinwerke社からの技術導入した製造技術について述べている。本技術では、軽度焼成された石灰を、水と反応を遅延する有機溶剤を混合して水和する。具体的には、生石灰100 kgに対して水を30~50 kg、有機溶剤50~70 kgを混合したものを45℃以下に保ったのち、混合物を主反応容器に移し、50~60℃に保つ。つぎに第2の反応容器内で、上記の混合物を85~110℃に保たれるよう生石灰と水および有機溶剤の混合比を変えることが特許の内容として表されている。このとき生石灰と水との反応を遅延するための有機溶剤については、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのようなアルコール、ならびにケトン、エーテルおよびアルデヒドが適当であると述べられている。本特許<sup>12)</sup>の実施例として有機溶剤は、メタノールと2-メチルプロパノールが使用されている。また、生石灰と消化水の比、すなわち消化水/生石灰の質量比は0.36~0.42と理論値の消化水量0.32に近いことから、本法は乾式消化法とみなされる。さらに、藤森ら<sup>11)</sup>は、消石灰に付着するアルコールの回収方法および窒素ガスを用いる系内の置換方法に改良を加えたことなどが述べられている。本法によって製造された消石灰の物性および性能は、比表面積は特号消石灰の約3倍、SO<sub>2</sub>除去率については90%以上を維持し、しかもSO<sub>2</sub>の除去率と比表面積は正比例の関係にあることが報告されている。

また、山下<sup>13)</sup>は、Rheinische Kalksteinwerke社から技術導入して製造した高比表面積消石灰と特号消石灰とを比較して、本法で製造した消石灰はHClとの反応性は飛躍的に向上しているのに対し、SO<sub>2</sub>との反応性は低く、本消石灰は、とくにSO<sub>2</sub>排出規制の厳しい基準に対応できないとしている。この対策として2000年にヨーロッパで酸性排ガス吸収に実績のあるベルギーのLhoist社から、新たに、排ガス処理用高反応消石灰の製造技術の導入するに至ったことを述べている。Lhoist社からの技術導入によって製造した消石灰は、Rheinische Kalksteinwerke社から技術導入によって製造した消石灰と比べて、比表面積はほぼ同じであるが、細孔容積は約50%ほど大きくなっている。このとき、HCl吸収率・細孔容積ともにSO<sub>2</sub>吸収率と正比例の関係にあるとされている。

Lhoist 社の特許内容については，ランジュランら<sup>14)</sup>は，高反応消石灰の製造条件として，生石灰の粒度が 5 mm 以下，水との反応性が  $30 \text{ } \cdot \text{min}^{-1}$  より大きな CaO を含有する粒子を十分な水で水和し，残留水分が 15 ~ 30 wt % に調整したものを 110~500  $\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\text{CO}_2$  含有量  $500 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$  以下のガス雰囲気中で残留水分 2% 以下まで乾燥することとしている．つづいて，乾燥された水酸化カルシウム粒子は  $\text{CO}_2$  含量が  $500 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$  以下の雰囲気中で圧潰し，粒度を  $32 \text{ } \mu\text{m}$  以下と， $32 \text{ } \mu\text{m}$  とでのテーリングの wt % が 20 ~ 50 である  $32 \text{ } \mu\text{m}$  以上の粒子の混合物を得ることとしている．本製造法は残留水分が 15 ~ 30 wt % の水酸化カルシウムを得るのに十分な量の水で水和していることから，半湿式製法に関係していると見られる．また，前述のように，水酸化カルシウムを 110~500  $\text{ }^{\circ}\text{C}$  にて  $\text{CO}_2$  含有量  $500 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$  以下のガス雰囲気中で乾燥していることから本法では生成消石灰の付着水除去に加えて  $\text{CO}_2$  による炭酸化を抑制することがポイントと考えられる．

また，筆者ら<sup>15)</sup>は高反応消石灰の製造における半湿式法にもとづいて酸化カルシウム 100 g に対して 0.05~3 g の消化遅延剤を含む水を加え，生成した水酸化カルシウム 100 g に対して 15~35 g 水分含む水酸化カルシウムを乾燥させてカードハウス状に凝集した板状結晶の水酸化カルシウムが生成することを見出した．このとき，反応遅延剤としては，クエン酸，酒石酸リグニンスルホン酸およびこれらの塩あるいはショ糖などを用いている．

そのほか，渡邉ら<sup>16)</sup>は，粉末状もしくは粒状の生石灰に反応遅延剤としてオキシカルボン酸，オキシカルボン酸塩，糖類，糖アルコール，一価アルコール，多価アルコール，一級アミン，二級アミン，アルコールアミン，コハク酸，金属コハク酸およびリグニンスルホン酸塩を用いている．これらのうち，1 つまたは複数の薬剤を含む消化水を調整し，これを生石灰の消化に必要な理論量の 1.5 ~ 5 倍質量を生石灰に加えて消化したものが含水率 5 ~ 33 wt % の低含水消石灰となる．この低含水消石灰に，さらに水を加えて含水率が 35 ~ 55 % になるようにして高含水消石灰を作る．それを乾燥，粉末化して，比表面積  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上，細孔径 20 ~ 1000  $\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，細孔容積  $0.30 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  以上の消石灰を生石灰の 2 段階消化で得る製法として報告されている．本法は含水率が 35 ~ 55 wt % の高含水消石灰を得る工程から構成されていることから湿式製法と考えられる．

上記の筆者ら<sup>15)</sup>および渡邉ら<sup>16)</sup>は，それぞれ半湿式製法および湿式製法による消石

灰の製造方法について記述しているが、これまでのところ、得られた消石灰の細孔特性と本研究の課題となるSO<sub>2</sub>吸収性能との関係、および高反応消石灰としての系統的評価は行われていない。

また、高反応消石灰の調整に優れていると考えられる半湿式製法の特許は2件ほど提示されているが、生石灰の消化条件と生成する消石灰の細孔特性、結晶子の大きさ、さらにはSO<sub>2</sub>等の酸性ガスの吸収性能との関係などは検討されていない。

### 2.3.3 消石灰を用いる乾式排ガス浄化の検討例

石原ら<sup>17)</sup>は、技術導入で製造した自社ブランド「タマカルク」と「タマカルク・スポンジアカル」およびJIS特号消石灰<sup>20)</sup>を実験炉を用いて酸性ガスとの反応性を調べた。具体的には、実験に用いるSO<sub>2</sub>およびHClのガス濃度はいずれも1500 ppmとし、反応器温度は、SO<sub>2</sub>は300℃、HClは150℃として、消石灰サンプルは比表面積15~51 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>、細孔容積は0.07~0.23 cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup>を有する13種類を用いた。その結果、SO<sub>2</sub>ガス、HClガスともに、これらの除去率と細孔容積とはバラツキの少ない、良好な比例関係が得られているが、これらの酸性ガスの除去率と比表面積間にはバラツキが大きくなっていることが報告されている。

一方、消石灰による排ガス中のSO<sub>2</sub>の脱硫反応において、排ガスの組成、湿度、温度等の脱硫率への影響を論じているものが数多く見られる。それらの主なものを以下に紹介する。

Liuら<sup>18)</sup>は、固定層反応器に試薬級の消石灰粉末約40 mgを入れ、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>の割合を変化させた混合ガスを供給して消石灰と反応させ、消石灰のSO<sub>2</sub>によるCaSO<sub>3</sub>およびCaSO<sub>4</sub>への転換率はどのようなガス組成のときに大きな転換率を示すかを調べた。このとき、実排ガスを模擬して水蒸気も混入している。実験の各ガスの濃度は、CO<sub>2</sub>=0 or 12.6 %、O<sub>2</sub>=0 or 5 %、NO<sub>x</sub>=0 or 600 ppm、SO<sub>2</sub>=1000-3000 ppmに変化させ、相対湿度は30-70 %および混合ガス温度は60-80℃で行った。その結果、この実験において、もっとも優れた転換率を示した条件は混合ガス温度60℃、相対湿度70 %、SO<sub>2</sub>=1000 ppm、NO<sub>x</sub>=600 ppm、CO<sub>2</sub>=12.6 %、O<sub>2</sub>=5 %の場合で、CaSO<sub>3</sub>転換率0.30、CaSO<sub>4</sub>転換率0.32となり、合計の転換率は0.62、つまり消石灰の中の62%が硫酸化物に転換したことになる。ちなみに、ガス温度60℃、湿度70%、SO<sub>2</sub>=1000 ppm、NO<sub>x</sub>=0 ppm、CO<sub>2</sub>=0 %、O<sub>2</sub>=5 %のときは、CaSO<sub>3</sub>転換率0.20、CaSO<sub>4</sub>転換率0.02で、合

計の転換率は低く、0.22 となっている。転換率低下の理由は  $\text{NO}_x$  および  $\text{CO}_2$  が 0 であることが原因としてあげられるが、しかし一方では、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$  および  $\text{O}_2$  の存在が相乗効果とみることにもできる。また、低温域(60~80 )での消石灰の硫酸化反応速度に及ぼす煙道ガス中の  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、および  $\text{NO}_x$  の存在の影響について、種々の実験を行ない、その結果を用いて、各々の煙道ガス条件下での消石灰の硫酸化についての反応速度モデル方程式を誘導した。以上の結果をまとめると、1)  $\text{O}_2$  および  $\text{NO}_x$  が共に存在する時は、消石灰の硫酸化は大きく促進され、亜硫酸カルシウムに加えて大量の硫酸カルシウムを形成する。2) 相対湿度は反応速度に大きな効果を与えるが、その効果は  $\text{O}_2$  および  $\text{NO}_x$  が共に存在する時より著しく大きい。すなわち、Liu ら<sup>18)</sup>はガス中に  $\text{O}_2$  および  $\text{NO}_x$  が共存することによって、消石灰の硫酸化は大きく促進され、 $\text{CaSO}_4$  および  $\text{CaSO}_3$  が多く生成すると述べている。さらに、湿度も硫酸化反応に有効であり、これに加えて  $\text{O}_2$  および  $\text{NO}_x$  が存在すれば、その効果は増すとされている。3) 消石灰の硫酸化についての反応速度モデル式を導出し、 $\text{SO}_2$  吸収装置の前工程に  $\text{NO}_x$  除去装置の有無の決定に用いることを検討している。

また、Bausach ら<sup>19)</sup>は、固定層反応器に消石灰粉末=0.87 g を装入し、模擬排ガス ( $\text{SO}_2=2000$  ppm,  $\text{NO}_2=0-275$  ppm,  $\text{O}_2=0-18$  vol%, 流量= $1.3 \text{ Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) を用いて、温度 333-353 K, 相対湿度 30-70% で脱硫試験を行い、消石灰の硫酸化反応に対する  $\text{NO}_2$  の影響について調べた。その結果、 $\text{NO}_2$  は消石灰の脱硫反応に対して促進効果を認めている。すなわち、消石灰は  $\text{NO}_2$  との反応によって  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  を生成するが、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  は吸湿性であり、 $\text{SO}_2$  の溶解に寄与するものと考えられている。

以上のように上述の研究では、ごみ焼却炉からの排ガス中の  $\text{SO}_2$  等の乾式吸収処理において、共存する  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  の効果が示された。この結果から、消石灰の脱硫性能を向上させる上でも、消石灰と  $\text{SO}_2$  を含む各種共存ガスとの効率的な除去法の可能性が示唆されている。

## 2.4 ごみ焼却用消石灰の高性能化

Table 2 に、日本工業規格 JIS-R-9001(2006) 工業用石灰の品質規格を示す。工業用石灰の種類には、本表に示すように、生石灰、消石灰、軽焼ドロマイトおよび水酸化ドロマイトがあり、それぞれに等級ごとに、成分、粉末度残分の規格が定められている。ごみ焼却炉の排ガス浄化用には、最近までおもに、工業用特号消石灰 (Table 2 中

の等級で「特号」) が用いられてきた。

Table 2 JIS R-9001(2006) 工業用石灰の品質規格<sup>20)</sup>

単位 %

種類	等級	酸化カルシウム (CaO)	酸化カルシウム + 酸化マグネシウム (CaO + MgO)	酸化マグネシウム (MgO)	二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )	粉末度残分	
						600μm	150μm
生石灰	特号	93.0 以上	-	-	2.0 以下	-	-
	1号	90.0 以上	-	-	-	-	-
	2号	80.0 以上	-	-	-	-	-
消石灰	特号	72.5 以上	-	-	1.5 以下	全通	5.0 以下
	1号	70.0 以上	-	-	-	全通	-
	2号	65.0 以上	-	-	-	全通	-
軽焼ドロマイト	特号	-	93.0 以上	30.0 以上	2.0 以下	-	-
	1号	-	90.0 以上	20.0 以上	-	-	-
水酸化ドロマイト	特号	-	70.0 以上	22.5 以上	1.5 以下	全通	5.0 以下
	1号	-	69.0 以上	15.0 以上	-	全通	-

Fig. 9 に、乾式製法によって得られる工業用特号消石灰および半湿式、湿式法に基づく消石灰の製法の基本的な工程を示した。通常、Table 2 に示す工業用特号消石灰等は、消化水/生石灰質量比 (Slaking Water Ratio, 以下 SWR と記す) すなわち SWR=0.62-0.80 の範囲で乾式消化され、それ自身の消化反応熱によって乾燥工程を経ないで消石灰粉体として得られる。

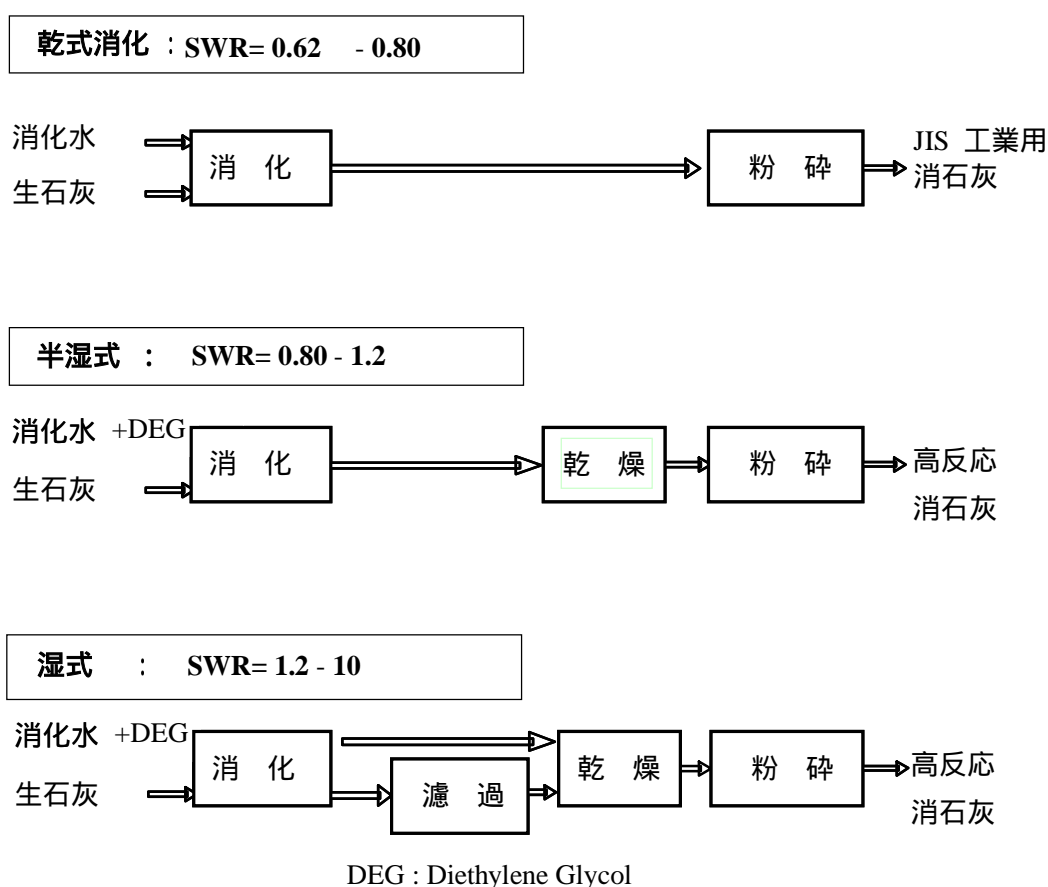
また、湿式製法では、SWR=1.2-10 の範囲で生石灰を消化し、通常、高反応消石灰を製造する場合は、消化水に反応遅延剤、たとえば Diethylene Glycol を混合し、SWR=2.0-3.0 の条件で生石灰の消化が行われる。このように消化されたペースト状からスラリー状の消石灰は脱水工程、乾燥工程および粉碎工程を経て水分 0.2 % 以下の消石灰粉末に調整される。

一方、半湿式製法では SWR=0.8-1.2 の消化条件で生石灰を消化するが、とくに高反応消石灰のほとんどは、SWR=0.9 近傍で生石灰を反応遅延剤を混合した消化水によって消化し、加湿状の粉粒体を得る。この加湿状の粉粒体は乾燥工程および粉碎工程を経て水分 0.2% 以下の消石灰粉体として製品化される。

Fig. 9 に示すような乾燥工程を経て消石灰粉体とする半湿式消化法、さらに脱水工程および乾燥工程を経て消石灰粉体となる湿式消化法は、ごみ焼却炉排ガス中の SO<sub>2</sub> 等の除去率向上のための消石灰の高性能化対策として開発された高反応消石灰の製法といえる。

これらの製法によって消石灰中の水酸化カルシウムの細孔容積，比表面積等は大きくなり，さらに反応性を向上させるために，種々の反応遅延剤などの薬剤の選択，生石灰と水との水和反応工程の改善によって今日，広く用いられている高反応消石灰の工業化がなされている．

そのなかでも，筆者らは  $\text{SO}_2$  吸収除去に対する高性能消石灰を省資源および省エネルギー条件下で製造できる方法として半湿式法が優れていると推定している．しかしながら，これまで半湿式製法によって製造した消石灰の高性能化のための消化条件と  $\text{SO}_2$  吸収性能との関係については系統的な検討が行なわれていないので，その解明が必要と考えている．



**Fig. 9 消石灰の製造工程**

### 3. 本研究の目的と構成

本研究では，主としてごみ焼却炉からの排気ガス中に含まれる  $\text{SO}_2$  等の酸性ガスをバグフィルターの入り口のダクトに直接に消石灰を吹き込み，これらの酸性ガスを消石灰に反応吸収する乾式浄化処理に適した高性能な消石灰の製造における設計指針を得ることを目的としている．この背景としては，前述のように，これまで消石灰の

製造は乾式法，半湿式法，湿式法等を用いて行われているが，前述したように，これらの製造法で得られた消石灰の細孔特性および酸性ガス吸収性能と製造条件の関係についてはほとんど明らかにされていない．本研究で目指す高反応消石灰が開発されることによって，ごみ焼却処理で用いる消石灰の使用量原単位はさらに減少すると考えられ，このことによって，石灰石資源の保全，ごみ焼却における省エネルギー化，さらには焼却灰の減量化による最終埋め立て処分場の残余年数の延命化につながり，地球環境保全の一助となると考えられる．

本研究論文は，序章より第 1 章から第 4 章および終章で構成されている．以下に，各章ごとの概要を示す．

序章では，本研究を遂行するにあたって，研究の背景，経緯，現状，および関連研究，さらには技術的問題点などについて概説した．

第 1 章では，序章で述べたように，都市ごみ焼却などから排出される酸性ガス処理のための消石灰の高性能化の設計，製造をふまえて，消石灰の製造における，生石灰に対する消化水の質量比（Slaking Water Ratio，以下 SWR と記す．）を SWR と定義し，SWR を 0.65 ～ 10 に変化させて生石灰を消化し，このとき得られた消石灰の細孔容積，細孔分布および比表面積と  $\text{SO}_2$  吸着率との関連性を調べた．その結果，SWR=0.90 付近で細孔容積および  $\text{SO}_2$  吸着率ともに極大値をとり，SWR=0.9 以上あるいはそれ以下では細孔容積および  $\text{SO}_2$  吸着率は低下することが判明した．各種 SWR 条件で得られた水酸化カルシウム結晶子の大きさは SWR の増大に伴い増加するが，細孔容積は 35 nm のとき極大値をとり，これ以上では細孔容積は減少した．この現象を説明するために，水酸化カルシウム結晶子サイズならびに結晶子の配置を考慮して細孔容積を推算するための簡易モデルを導出し，本モデルによって細孔容積を推算した．その結果，本モデルで推算した細孔容積は実測した細孔容積と比較的よく一致することを明らかにした．

第 2 章では，第 1 章において消石灰中の結晶子成長が細孔形成に関係することが判明したことから，結晶子成長と細孔容積，比表面積等との関係を詳細に調べるために，生石灰に対する消化水の質量比 SWR=0.7，0.9，2.0 と変化させた実験を行い，消化開

始後 1 min から 90 min における水酸化カルシウムの結晶子サイズ、比表面積および細孔容積の経時変化を調べた。その結果、 $SWR=0.7$  では、水酸化カルシウムの結晶子成長は遅く、細孔容積、細孔分布、比表面積はほとんど変化しないが、 $SWR=0.9$  では消化開始 15 分で結晶子は約 37 nm まで成長し、それ以降では結晶子はほとんど成長しないことがわかった。一方、 $SWR=2.0$  では結晶子サイズは大きく、消化時間とともに結晶子は成長し、90 min では約 46 nm を示した。 $SWR=0.7, 0.9$  および 2.0 のいずれの場合も水酸化カルシウムの比表面積は結晶子サイズにほぼ反比例して減少することを認めた。

第 3 章では、第 2 章において消石灰中の結晶子成長と細孔容積、比表面積等は密接な関係にあることがわかったことから、結晶子を小さく制御することを目的として反応遅延剤用いたときの細孔特性と  $SO_2$  吸収性の関係を調べた。反応遅延剤として Diethylene Glycol (以下 DEG と記す) を選び、生石灰に対する消化水重量比  $SWR=0.7, 0.9, 2.0$  にして、その消化水に生石灰に対して、0, 0.5, 2.0, 5.0, 10 mass% の DEG を添加して、比表面積、細孔容積及び細孔分布等の細孔特性と  $SO_2$  吸収性との関係を消化時間 1 ~ 90 min にわたり調べた。その結果、 $SO_2$  吸収率及び比表面積はほぼ DEG 含有率の増加に伴い大きくなり、DEG 含有率 2.0 mass% 以上では、一定となっている。反対に、DEG 含有率の増加とともに結晶子サイズは小さくなっている。一方、細孔容積は、DEG 無添加でも、DEG 添加率によってもほとんど変化しない。しかし、DEG 添加の細孔分布の中の 10 nm 以下の小さな細孔の比率は、DEG=0 mass% の場合の比率よりかなり大きい。DEG の添加により結晶子の厚さ比率が DEG 無添加の場合の約  $1/2$  になった。消化水に DEG を添加することにより消石灰の結晶子サイズが小さくなり、小さな細孔の数が増えることによって  $SO_2$  吸収率が増大した。しかし、 $SO_2$  吸収率と細孔容積との正比例の直線関係からずれる消化条件が存在することが判明した。

第 4 章では、第 3 章において判明した  $SO_2$  吸収率と細孔容積との正比例の直線関係からずれる消化条件が存在することの原因を調べるために、代表的な 3 種類の消化条件で消化した消石灰試料を用意し、細孔特性と  $SO_2$  吸収率および  $SO_2$  吸収により消費される細孔径分布ごとの細孔容積の時間的变化との関係を調べた。その結果、消石灰



の  $\text{SO}_2$  吸収率は  $\text{SO}_2$  吸収により消費される消石灰の細孔容積の消費率と緊密な正比例直線関係にあることがわかった。このことは、細孔容積の中に  $\text{SO}_2$  吸収に適した細孔径分布と不適な細孔径分布が存在することを示唆している。

これらのことから、高  $\text{SO}_2$  吸収能の高反応消石灰の調整のための指針としては、消化条件として  $\text{SWR}=0.9$ 、DEG 添加率を生石灰に対して 2 mass% にすることが最も好ましく、この消化条件にすることにより、形成される細孔径分布のうち 10 nm 以下の細孔径分布が他の消化条件より著しく多く、この細孔径分布が  $\text{SO}_2$  吸収能に貢献していることが判明した。

終章では、本研究の成果のとりまとめと今後の課題などについて述べる。

# 第 1 章

# 第 1 章 消石灰の細孔構造と SO<sub>2</sub> 吸着特性に及ぼす消化水比の影響

## 1. 緒 言

本論文では、主としてごみ焼却炉からの排気ガス中に含まれる SO<sub>2</sub> 等の酸性ガスをバグフィルターの入り口のダクトに直接に消石灰を吹き込み、これらの酸性ガスを消石灰に反応吸収する乾式浄化処理に適した高性能な消石灰の製造における設計指針を得ることを目的としている。これまでの背景としては、すでに一般のごみ焼却場において燃焼排ガスから HCl や SO<sub>2</sub> などの酸性ガスを除去するために煙道中への消石灰吹き込みによる排ガス浄化が行われ、また、1990 年代半ばには従来の工業用消石灰より比表面積を 2 倍以上大きくすることで酸性ガスとの反応性を高め、原単位低下により最終固体廃棄物の削減をめざした「高反応性消石灰」が開発されたが、消石灰の比表面積を大きくすることで反応性の向上を試みるこの方法では HCl 除去に対しては有効であるものの、SO<sub>2</sub> 除去に対しては不十分で、SO<sub>2</sub> 負荷の高い排ガスの処理に対しては思ったほどの吸収除去効果は得られていない。また、1990~2000 年頃にはこの欠点を克服するために細孔容積を従来の消石灰の 2~3 倍大きくした、第二世代の高反応性消石灰や全く異なる Ca 系の吸収剤も登場した<sup>21~24)</sup>。

さらに、第二世代の高反応性消石灰では反応遅延剤等を消化水に添加して消化し、湿潤状態の消石灰を得た後、乾燥して製造する「湿式法」が多く採用された<sup>25)~26)</sup>。

しかし、現在までのところ、SO<sub>2</sub> 吸収性能に優れた消石灰の調整のために、生石灰に対する消化水比、すなわち SWR(Slaking Water Ratio)と SO<sub>2</sub> 吸収性能、細孔容積および比表面積との相関関係について検討した例は見あたらない。このような観点から、第 1 章では消石灰製造時の SWR に着目して、乾式法の SWR=0.65 から湿式法である SWR=10 まで広範囲に変化させ、SWR と細孔特性および SO<sub>2</sub> 吸収性能との関係を検討し、SO<sub>2</sub> 吸収性能に優れた消石灰を製造するための最適な SWR の設定条件を見出した。さらに、筆者らは各 SWR で消化した試料の Ca(OH)<sub>2</sub> の X 線回折 (XRD) ピークより求めた結晶子の大きさなどをもとに細孔容積を推算する簡易モデルを考案し、N<sub>2</sub> 吸着法で求めた細孔容積と比較検討した。その結果、実験結果より得られた細孔容積を比較的よく再現する結果を得たのであわせて示す。

## 2. 実 験

原料の酸化カルシウムとして JIS R 9001 に規定されている工業用石灰(生石灰特号)の塊状物を粉砕したものをを用いた。この生石灰粉は CaO 純度 95%以上、粒径は  $45\ \mu\text{m}$  以下の通過分 95 mass%以上、比表面積  $2.28\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、細孔容積  $0.008\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  であり、水との反応性を示す  $t_{60}$  は 0.4 min であった。ここに、 $t_{60}$  は米国 ASTM C110-98 に準ずるものであり、デュアフラスコに入れた 20 号の水  $600\ \text{cm}^3$  を 300 r.p.m. の条件でかくはんしながら、150 g の生石灰を加え、石灰スラリーが 60 号に達するまでの時間 (min) を計ったものである。

消化は丸東製作所製 C 138A 型ホバートミキサーにて行った。すなわち、ホバートミキサーの混練容器にまず生石灰粉 1000 g を入れ、かくはんしながら所定量の 40 号の水を一気に加えた。その後かくはんを 15 min 続け、湿潤消石灰(あるいは消石灰懸濁液)を得る。得られた湿潤消石灰は空気中の二酸化炭素等の吸着による物性変化を避けるため、真空乾燥機内で 120 号、ゲージ圧 0.1 MPa 以下にて 12 hr 乾燥した。消石灰懸濁液の場合は 5 C のろ紙(保留粒径  $1\ \mu\text{m}$ )を用いて吸引ろ過し、得られたケーキを上記同様に乾燥した。乾燥後は粉砕機にて粉砕して粒度を約  $75\ \mu\text{m}$  以下とし、これを試料とした。

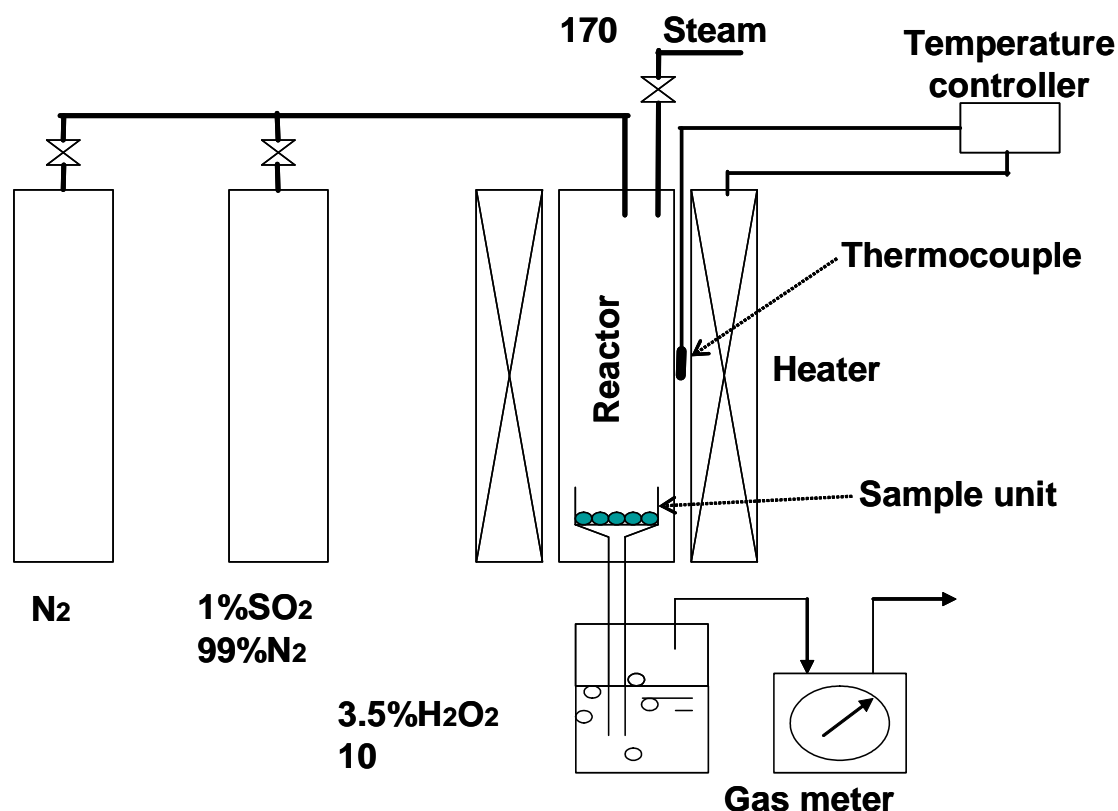
試料は高速比表面積・細孔分布測定装置(ユアサイオニクス製 NOVA3000)を用いて、比表面積は  $\text{N}_2$  吸着による 3 点 BET 法で、細孔容積は  $P/P_0=0.9975$  の時の  $\text{N}_2$  吸着量より、細孔分布は  $\text{N}_2$  脱着による BJH 法で求めた。また、試料は粉末 X 線回折測定(XRD: Cu K $\alpha$ ; 40KV, 30 mA)により生成物を同定した。

$\text{SO}_2$  吸着率は、Fig.1-1 に示した  $\text{SO}_2$  吸着率測定装置により測定した。具体的には、消石灰試料 0.60 g を直径 33.5 mm のガラスフィルター(保留粒径  $100\ \mu\text{m}$ )に均等に敷きつめたサンプルユニットを 170 号に制御された直径 40 mm、高さ 500 mm のガラスチューブの底部にセットし、試料の温度を 170 号に昇温するため 10 min 放置した。その後濃度 1 vol% の  $\text{SO}_2$  ガス( $\text{N}_2$  バランス)  $9300\ \text{cm}^3$  と水蒸気  $3900\ \text{cm}^3$  を 50 min で導入した。この時、 $\text{SO}_2$  ガスに対する消石灰試料の当量比は 2 であった。

サンプルユニットを通過する全ガス流速は  $0.8\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  となりゴミ焼却場の排ガス処理の操業条件を模擬している。反応器からの流出ガスは 10 号以下に冷却された 3.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $400\ \text{cm}^3$  に通すことで  $\text{SO}_2$  のみを吸収し、NaOH を用いて中和滴定することで吸収された  $\text{SO}_2$  量を調べた。各消石灰試料の  $\text{SO}_2$  吸着率は次のように計算される。

$$\text{SO}_2 \text{ 吸着率}(\%) = (SA - SB) / SA \times 100 \quad (1)$$

ここに， $SA$  は導入ガス中の  $\text{SO}_2$  のトータル量， $SB$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  液に捕集された  $\text{SO}_2$  のトータル量を表す．



**Fig. 1-1 Schematic Diagram of the  $\text{SO}_2$  Absorptivity Measuring Apparatus**

### 3.結果と考察

#### 3.1 細孔容積と $\text{SO}_2$ 吸着率の関係

Fig.1-2 に生石灰の消化における SWR と生成した消石灰の比表面積，細孔容積ならびに  $\text{SO}_2$  吸着率の関係を示す．本図より，比表面積は乾式法を想定した  $\text{SWR}=0.65$  から  $0.73$  にしたとき増加したが， $\text{SWR}=0.73$  以降は漸減することが認められる．一方，比表面積が減少傾向にある  $\text{SWR}=0.73 \sim 1.0$  において  $\text{SO}_2$  吸着率は向上しており，このことから比表面積と  $\text{SO}_2$  吸着率には明確な相関性はないと考えられる．

細孔容積と  $\text{SO}_2$  吸着率については  $\text{SWR}=0.9$  までは増加し  $0.9$  のとき極大値を示した．

SWR=0.90 ~ 1.4 までは細孔容積は減少したが ,SWR=1.4 以降はほぼ一定となった .す  
なわち , 細孔容積と SO<sub>2</sub> 吸着率は SWR 対してほぼ同様な変化の傾向を示している .

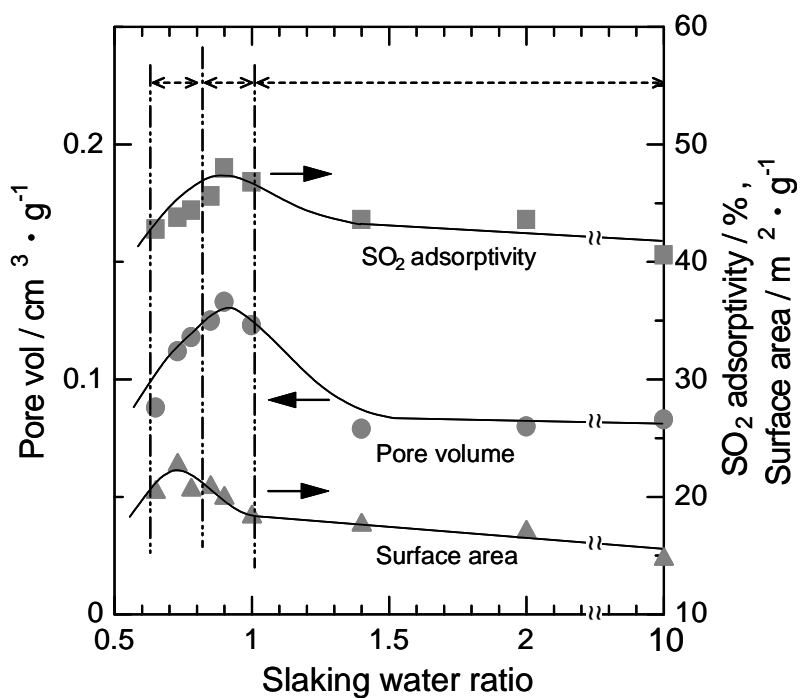


Fig.1-2 Comparison of Pore Volume, Surface Area and SO<sub>2</sub> Adsorptivity in terms of SWR

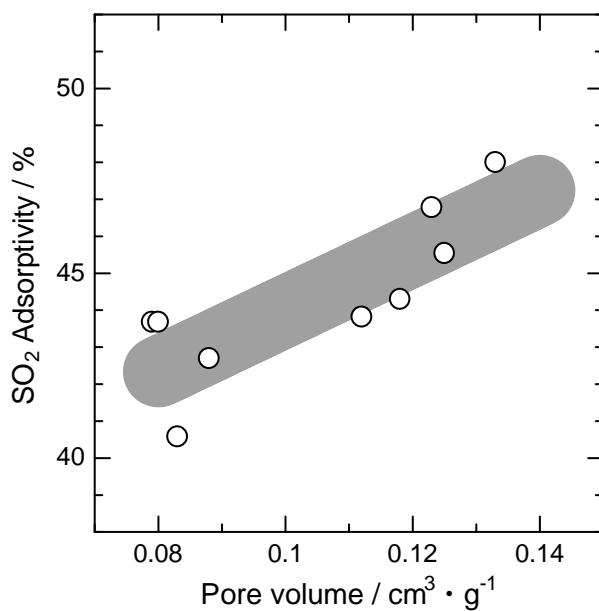


Fig. 1-3 Relation between Total Pore Volume and SO<sub>2</sub> Absorptivity

Fig.1-3 は細孔容積と SO<sub>2</sub> 吸着率の関係を示しているが ,細孔容積の増加に伴い SO<sub>2</sub>

吸着率も増加しており，これらの間にはほぼ一定の比例関係が認められる．このことは，第二世代の高反応性消石灰の調整において，細孔容積を増加させることによって  $\text{SO}_2$  吸着率を向上させる設計指針とも一致している<sup>27)</sup>．

Table 1-1 Physical Properties of the Hydrated Lime

Group	SWR	Free water content / wt%	Appearance
	0.65	2.2	powder
	0.73	6.0	
	0.78	9.7	
	0.85	14.3	wet powder (forming cohered particle with free water)
	0.90	17.1	
	1.0	23.8	
	1.4	37.4	putty
	2.0	49.0	paste
	10	88.2	suspension

Table 1-1 に各種の SWR のもとで生石灰を消化した直後の水分量と試料の状態を示す．ここで便宜上 SWR の増加に伴い細孔容積， $\text{SO}_2$  吸着率が増加する区間を ，SWR の増大によって細孔容積， $\text{SO}_2$  吸着率が極大値を有する区間を ，さらには SWR の増加によって細孔容積， $\text{SO}_2$  吸着率が低下，またはほぼ一定になる区間を とする．SWR の増加に伴って消化後の水分は増加するが， ではほぼ乾燥粉体と同等に扱うことができる．また， では水分量の増加により団粒化が始まるが，粉体としての扱いは可能である．さらに になると消石灰は粘土，ペースト状あるいは懸濁液となり粉体としての扱いはできなくなる．このように，SWR によって消石灰の粉体として扱える範囲が予測でき，後工程における乾燥費を見積もることができる．

以上のことから，消石灰の細孔容積， $\text{SO}_2$  吸着率は の SWR=0.80 ~ 1.0 の半湿式条件下で最大となり，このとき得られる消石灰は性能的にもコスト的にも有利といえる．

### 3.2 SWR と細孔構造の関係

Fig.1-4 に各種の SWR の下で生石灰を消化して得られた試料の細孔分布を示す．

Fig.1-4 には比較のために工業的に製造された JIS 特号消石灰と原料である生石灰の細孔分布も記載した。本図より，生石灰は BJH 法で測定できるメソ孔をほとんど持っておらず，また細孔容積も  $0.008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  と非常に小さいことから，消石灰の細孔は生石灰と水との化学反応の際に形成されたものと考えられる。また， $\text{SWR}=0.65$  の試料と JIS 特号消石灰<sup>20)</sup>で  $\text{SWR}$  は，ほぼ同じであるが細孔分布はかなり異なっており，消化装置による違いが示唆される。

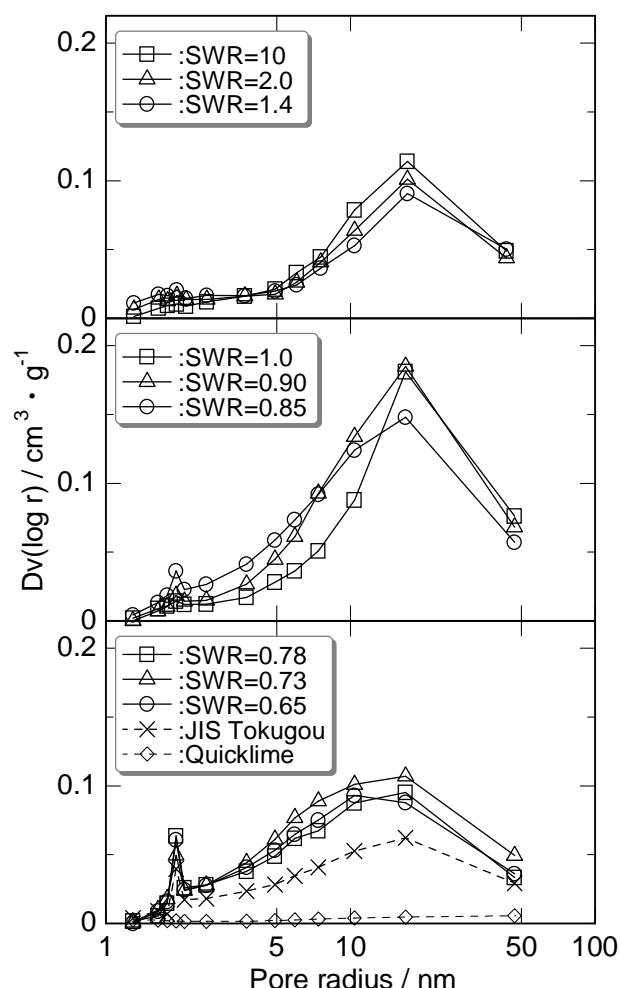


Fig. 1-4 Pore Size Distribution of Hydrated Lime depending on SWR

細孔分布の結果より，JIS 特号消石灰も含めて，各種の  $\text{SWR}$  で得られた消石灰とも細孔半径 17 nm の細孔が最も多く分布していることが示される。このとき，17 nm の細孔頻度の最も大きいのは Table 1-1 における Group であり，，ではほとんど差は認められない。したがって，細孔容積の大小は細孔半径 17 nm 付近の細孔の頻度で



ほぼ決定される．しかし，詳細に観察すると Group Ⅰ では半径 2 から 17 nm に向かって細孔がゆるやかに増加していくのに対し，Group Ⅱ では SWR の増加とともに半径 5 nm 以下の細孔が徐々に減少し，5～17 nm では急増する．Group Ⅲ では半径 5 nm 以下の細孔はほとんどなくなり半径 5 nm から 17 nm に向かって増加していくように変化する．

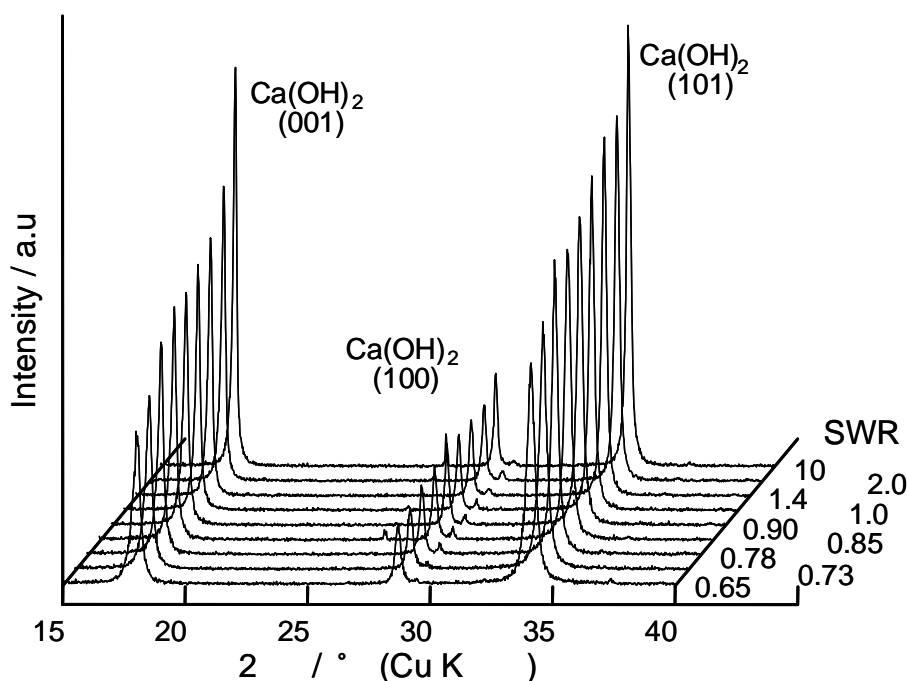


Fig. 1-5 XRD Patterns of the Hydrated Limes prepared by Slaking with SWR=0.65~10

Fig.1-5 は各 SWR の条件で消化した試料の X 線回折パターンを示す．各ピークとも SWR の増加に伴いブロードで低いピークからシャープで高いピークに変化している．さらに詳細に検討するために水酸化カルシウムの(101)面 ( $d=0.264$  nm) のピークについて半価幅を測定し，炭酸カリウム (試薬特級) の(112)面 ( $d=0.262$  nm) のピークを補正用に用いて結晶子の大きさを計算により求めた．計算は(2)に示す Scherrer の式

$$D=0.89 \times \lambda / ( (\sigma^2 - \epsilon^2) \times \cos \theta ) \quad (2)$$

を用いた．ここで  $D$  は粒子の平均直径 (nm)， $\lambda$  は X 線回折装置で用いた CuK $\alpha$  の波長 1.54 (nm)， $\sigma$  は拡散した回折線の半価幅(rad.)， $\epsilon$  は同じ位置の良好な結晶の回折線の半価幅(rad.)， $\theta$  は測定に用いた回折角  $2\theta$  の 1/2 である．本計算によって得られた結果を Fig.1-6 に示す．結晶子の大きさは SWR の増加とともに増大しており，細

孔容積や  $\text{SO}_2$  吸着率の場合のように極大値を持つ傾向は認められない。また、結晶子の大きさが 35 nm 付近の消石灰の細孔容積が最も大きいことが判る。

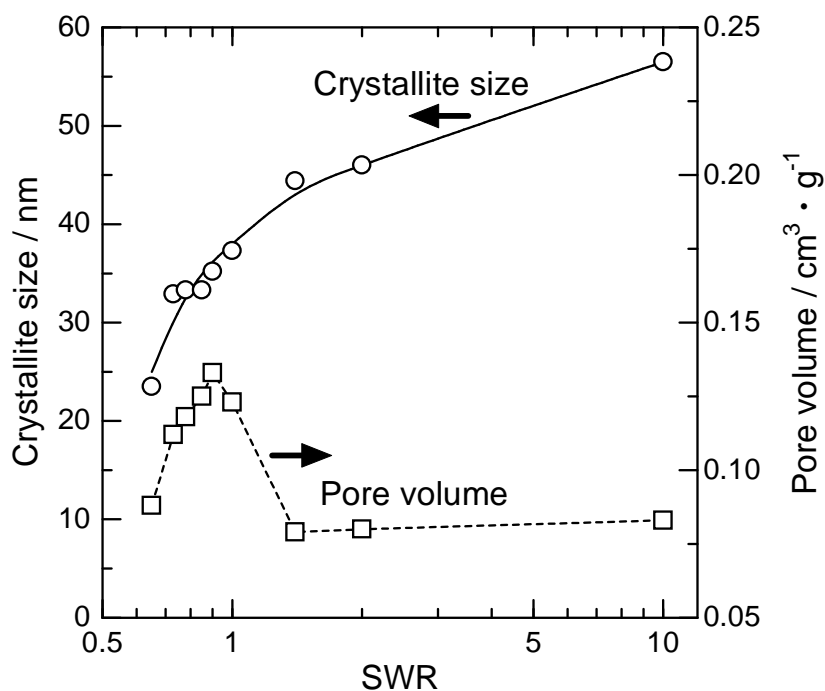


Fig. 1-6 Effect of SWR on Crystallite Size and Pore Volume

### 3.3 吸着細孔容積モデルによる考察

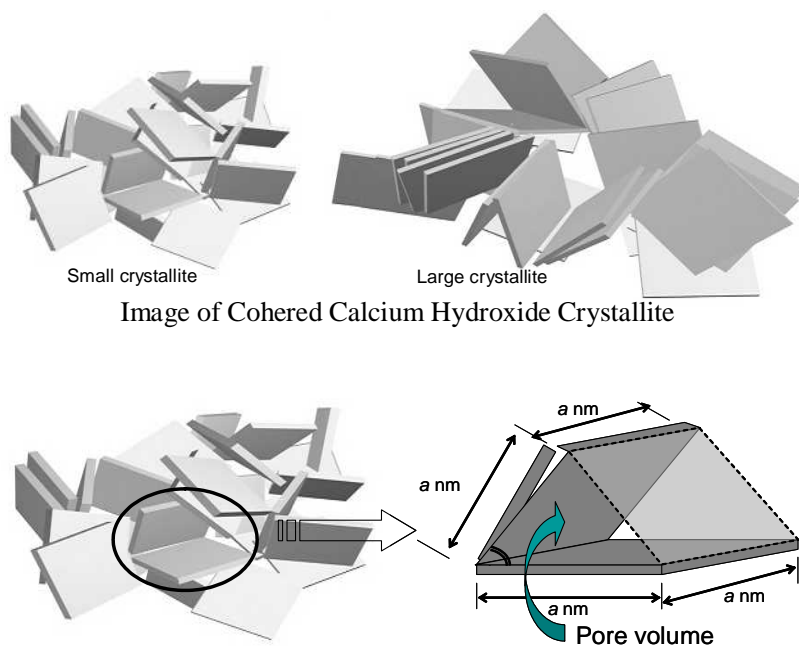


Fig. 1-7 The Pore Volume Model

上記 3.2 で示した SWR と細孔構造との関係についてさらに考察するために，水酸化カルシウム（消石灰）の細孔は結晶同士が凝集した際にできるくさび型の隙間であると仮定して，Fig.1-7 に示すような吸着細孔容積モデルを提案した．水酸化カルシウムの結晶は六角板状であることはよく知られているが，本モデルでは水酸化カルシウムの結晶は一辺が結晶子の大きさの正方形を有する板状とし，結晶子の大きさが変化しても結晶の厚さは変化しないものとした．

Fig.1-7 に水酸化カルシウムの結晶子が 2 個，角度  $\alpha$  で突き合っている状態の模式図を示す．本モデルでは 1 組の結晶子の細孔容積は開口部の先端どおしを結んだ線の中側を測定しているものとする．

Table 1-2 Pore Volume Index based on the Pore Volume Model  
at  $\alpha = 60^\circ$

Crystallite size nm	Effective length nm	Calculated Pore volume by crystallite effective length / (A) $\text{nm}^3$	Index of No. of crystallite per unit weight / (B) -	Pore volume index / (A x B) -
25	25.0	6766	4.00	27063
30	30.0	11691	2.78	32476
35	35.0	18565	2.04	37889
40	40.0	27713	1.56	43301
45	45.0	39458	1.23	48714
50	50.0	54127	1.00	54127
55	55.0	72042	0.83	59539

Table 1-2 は突き合わせの角度  $\alpha$  を 60 度としたときの本モデルにおける計算結果の例である．この表で有効長さとは開口部の先端どおしの距離である．(A)は 1 組の結晶子における全細孔容積で，前述のとおり開口部の先端どおしを結んだ線の中側，すなわち三角柱の形状の体積である．(B)は単位重量あたりに含まれる結晶子の数を，結晶子の大きさが 50 nm のときを 1 とした指数で，水酸化カルシウム結晶子 1 個の体積比率の逆数である．結晶子の大きさが変化しても結晶子の厚さは変化しないと仮定しているので，結晶子の大きさを  $a(\text{nm})$ ，厚さを  $t(\text{nm})$  とすると，この結晶子の体積は  $a^2 t(\text{nm}^3)$  となる．一方結晶子の大きさが 50 nm の結晶子の体積は  $50^2 t(\text{nm}^3)$  となり  $a(\text{nm})$  の結晶子と 50 nm の結晶子の体積比は  $a^2/50^2$  となる．密度は水酸化カルシウムで同じ

であるから一辺が  $a(\text{nm})$  の結晶子の重量は  $50 \text{ nm}$  の結晶子の  $a^2/50^2$  倍となり，単位重量あたりの結晶子数の比率はこの逆数  $50^2/a^2$  となる．結晶子数の比率は細孔容積を形成する結晶子ペアの数の比率と同じである．よって(A)×(B)は全細孔容積の相対的な値となり，この値の比率が全細孔容積の比率となる．

本モデルにおいて，突き合わせの角度  $\theta$  を  $15 \sim 90$  度まで  $15$  度毎に，結晶子の大きさを  $25 \sim 55 \text{ nm}$  に変化させた場合の細孔容積指数の計算結果と実験により得られた結晶子の大きさと細孔容積の関係を Fig.1-8 に示す．実験からは結晶子の大きさが  $35 \text{ nm}$  付近に極大値を持つことが判る．しかし，本モデルによる計算結果では突き合わせの角度  $\theta$  がどんな値であっても結晶子の大きさが大きくなると細孔容積も大きくなることを表している．

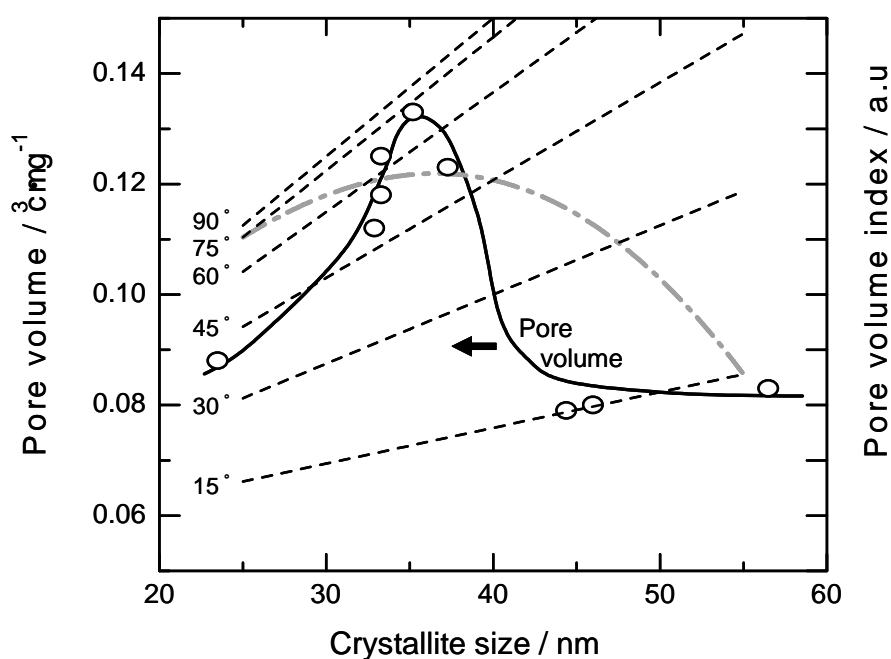


Fig. 1-8 Pore Volume & Pore Volume Index based on Crystallite Size

- — Pore volume based on measured data
- Pore volume index of each other angle
- - - Result of simulation
- (both of data refer to right axis)

そこで筆者らは，結晶子の大きさが小さいときは突き合わせの角度  $\theta$  はランダムな値をとれるが，大きくなると板状のため結晶子が配向し始め，突き合わせの角度  $\theta$  が

徐々に小さくなっていくことを想定した。結晶子の大きさが小さいときはランダムに並んでいるため、Fig.1-8 に示した各角度の計算結果のように結晶子の大きさの増大と共に細孔容積も増加していく。結晶子の大きさが大きくなるに従い配向が始まり、突き合わせの角度が小さくなっていくと、たとえば突き合わせの角度が 60 度であったものが 45, 30, 15 度と徐々に小さくなっていき、Fig.1-8 の各角度の計算結果における低角度側に乗り換えていくことになると考えられる。例として結晶子の大きさが 25 nm で突き合わせの角度が 75 度の状態から、結晶子の大きさが 1 nm 増加するごとに 2 度ずつ減少していき、結晶子の大きさが 55 nm のときに突き合わせの角度が 15 度になった場合の細孔容積指数 (表 2 の(A)×(B); 全細孔容積の比率) をシミュレートした。結晶子の大きさが 25 nm のとき突き合わせの角度が 75 度, 30nm のとき 65 度, 35 nm のとき 55 度というように、結晶子の大きさの増加にともない突き合わせの角度が減少するとして表 2 と同様の計算を行った結果を Fig.1-8 の一点鎖線で記載した。この Fig.1-8 の計算結果より SWR の増加に伴い結晶子の大きさは増加するが細孔容積は結晶子の大きさが (35 nm 付近で) 極大値を持つという現象を良くトレースできている。本モデルからは、細孔容積が大きく SO<sub>2</sub> 吸着率が高い消石灰を得るためには水酸化カルシウムの結晶子の大きさが 35 nm になるように SWR によって調整すればよいことになる。また、本モデルは結晶子の大きさが 35 nm の消石灰の細孔容積をさらに増加させる場合、何らかの方法で結晶の厚みを小さくし単位重量あたりの結晶子数を増加させることが有効であることを示唆している。

#### 4. 結論

本研究で得られた結論は以下のようにまとめられる。

- (1) 生石灰と水から消石灰を得る場合、SWR=0.9 付近で細孔容積や SO<sub>2</sub> 吸着率が最大となる。また、細孔容積と SO<sub>2</sub> 吸着率は正の相関関係があり、細孔容積を大きくすることで SO<sub>2</sub> 吸着率の大きい消石灰が得られる。
- (2) 水酸化カルシウム (消石灰) の結晶子の大きさは SWR の増加に伴い大きくなった。細孔容積、SO<sub>2</sub> 吸着率が最も大きくなる SWR=0.90 付近での消石灰の結晶子の大きさは約 35 nm であった。
- (3) X 線回折パターンからの結晶子の大きさをもとに考案した細孔容積モデルでは、SWR の増加に伴い結晶子の大きさは増加し続けるが、細孔容積は結晶子の大き

さが 35 nm 付近で極大値をもつという傾向を示し，結論(2)の結果をよくトレースできた．

## 第 2 章

## 第2章 生石灰の消化過程における消石灰の結晶成長と細孔形成の関係

### 1 緒言

ごみ焼却場等から発生する  $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$  などの腐食性の酸性ガスを高効率で除去するために消石灰などの固体吸収剤の高性能化ならびに使用原単位の向上が求められている。最近では、とくにごみ焼却灰の最終処分場のひっ迫あるいは石灰資源の保全等の観点から、高性能消石灰の開発が進められ、また  $\text{HCl}$  および  $\text{SO}_2$  の同時除去を可能にする第二世代消石灰の開発も行われてきた<sup>24)</sup>。その結果、現在では消石灰使用原単位は、ごみ1トン当りに消石灰約10 kg にまで低減されつつある。

ごみ焼却炉の酸性ガス除去用の消石灰の品質と性能に対する指標としては、山下<sup>13)</sup>が述べているように、1)細孔容積が大きいこと、2)比表面積が大きいことなどが挙げられ、特に、細孔容積の重要性が強調されつつある。最近では、このような指標に基づいて酸性ガスの高効率吸収除去のための高性能消石灰の研究開発が行なわれ<sup>13)</sup>、通常、高性能消石灰の製造方法には、湿式消化法<sup>26)</sup>、半湿式消化法<sup>14~15)</sup>、石灰と他の物質による化合物化の方法<sup>24)</sup>などが検討されている。

しかし、現在までに消石灰中の結晶子成長が細孔形成等に関係することが検討された例がないことから、第2章では、結晶子成長の度合いと細孔容積、比表面積等との関係を詳細に調べるために、生石灰に対する消化水の質量比  $\text{SWR}=0.7, 0.9, 2.0$  と変化させた実験を行い、消化開始後1 min から90 min における水酸化カルシウムの結晶子サイズ、比表面積および細孔容積の経時変化を調べた。

第2章では、第1章<sup>27)</sup>に引き続き、 $\text{SWR}=0.9$  付近において調整した消石灰の細孔容積の増大、ならびにこれに伴う  $\text{SO}_2$  吸収の要因を明らかにするために、生石灰の消化過程における水酸化カルシウムの結晶成長と細孔容積、細孔分布および比表面積の形成の時間的变化の様子を調べた。これらの結果に基づいて、消石灰の細孔容積および比表面積と結晶子サイズとの関係を明らかにし、 $\text{SO}_2$  吸収性能に優れた高性能消石灰の製造のための指針について考察を加えた。

### 2 実験

Fig.2-1 に、本実験による高性能消石灰の調整方法ならびに評価方法のフロー図を示



す．本実験では，第 1 章<sup>27)</sup>と同様に酸化カルシウムとして JIS R 9001 で規定されている工業用石灰（生石灰特号）の塊状物を粉砕したものを用了．この生石灰粉は CaO 純度 95% 以上，平均粒径は 45  $\mu\text{m}$  ふるい通過分 95 mass% 以上，比表面積  $2.43\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，細孔容積  $0.009\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  である．なお，水との反応性を示す  $t_{60}$  は 0.3 min であった．前報で用了生石灰粉は，CaO 純度 95% 以上，平均粒径は 45  $\mu\text{m}$  ふるい通過分 95 mass% 以上，比表面積  $2.28\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，細孔容積  $0.008\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  および  $t_{60}$  は 0.4 分であった．即ち、本報の実験用生石灰は、第 1 章<sup>27)</sup>のものより、焼成条件が軟焼であったと考えられる．

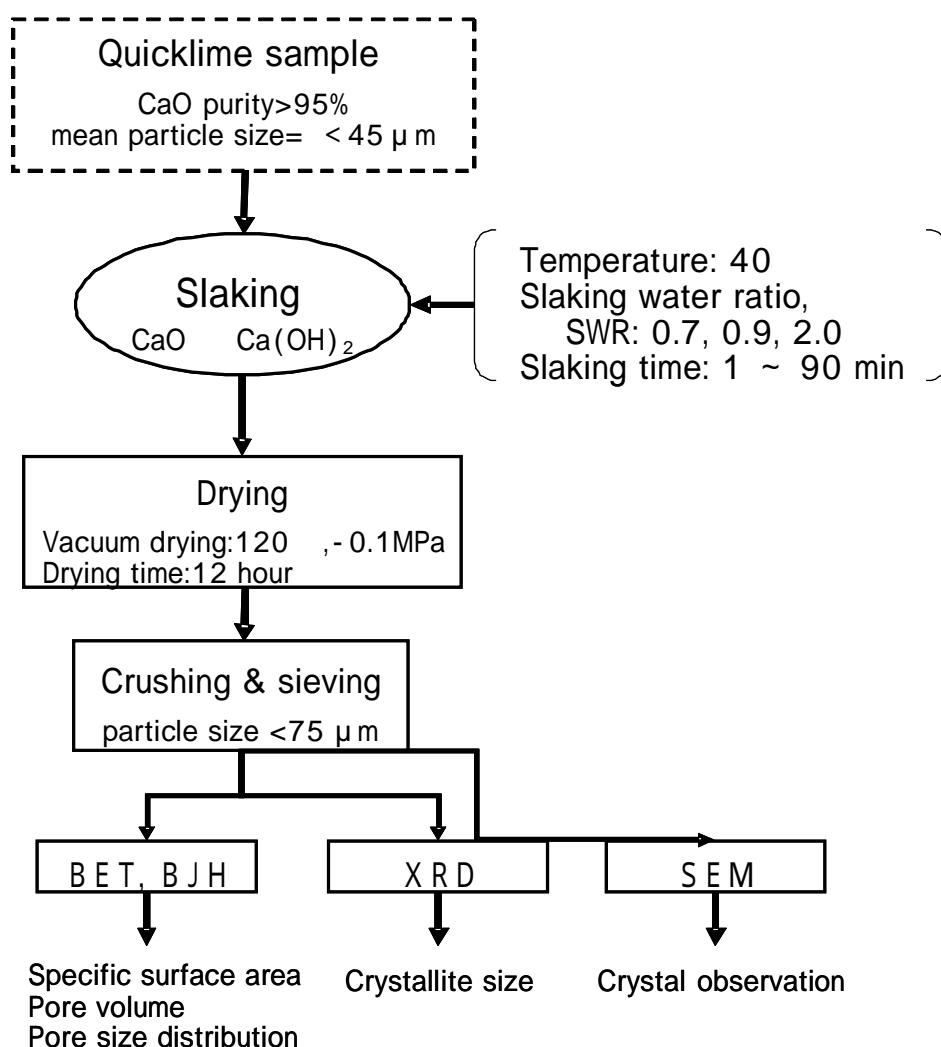


Fig.2-1 Flow Diagram of Experiment

生石灰の消化方法は前報の実験方法に準じて行った．すなわち，本実験では生石灰に対する消化水の質量比 SWR(slaking water ratio)は前報で得られた高性能消石灰の調

整指針である  $SWR=0.9$  に基準を置き ,  $SWR=0.7$  ,  $-0.9$  ,  $2.0$  を選んで消化実験に用いた . 生石灰試料は混錬容器内で 40 の消化水添加ののち連続攪拌を行い , 実験開始からそれぞれ 1 , 3 , 5 , 10 , 15 , 30 , 45 , 60 , 90 min 後にサンプリングした . 得られた湿潤消石灰は真空乾燥機内で 120 , ゲージ圧-0.1MPa にて 12 hr 乾燥した後 , 粉碎機にて約 75  $\mu\text{m}$  まで粉碎して実験試料に供した . 前述の方法で得られた消石灰試料は第 1 章<sup>27)</sup>と同じように , それぞれ  $N_2$  吸着による 3 点 BET 法で比表面積 ,  $P/P_0=0.9975$  の時の  $N_2$  吸着量より細孔容積 , および  $N_2$  脱着による BJH 法で細孔分布を求めた . さらに , 生成消石灰中の結晶子の大きさは粉末 X 線回折測定( XRD:CuK $\alpha$ ; 40 kV , 30 mA )により水酸化カルシウムの(101)面(  $d=0.264\text{ nm}$  )の特定 X 線回折曲線のピーク半価幅を測定して求めた . また , 生成した消石灰中の結晶形状は SEM により観察を行った .

### 3 結果および考察

#### 3.1 SEM 観察による消石灰表面の形状変化

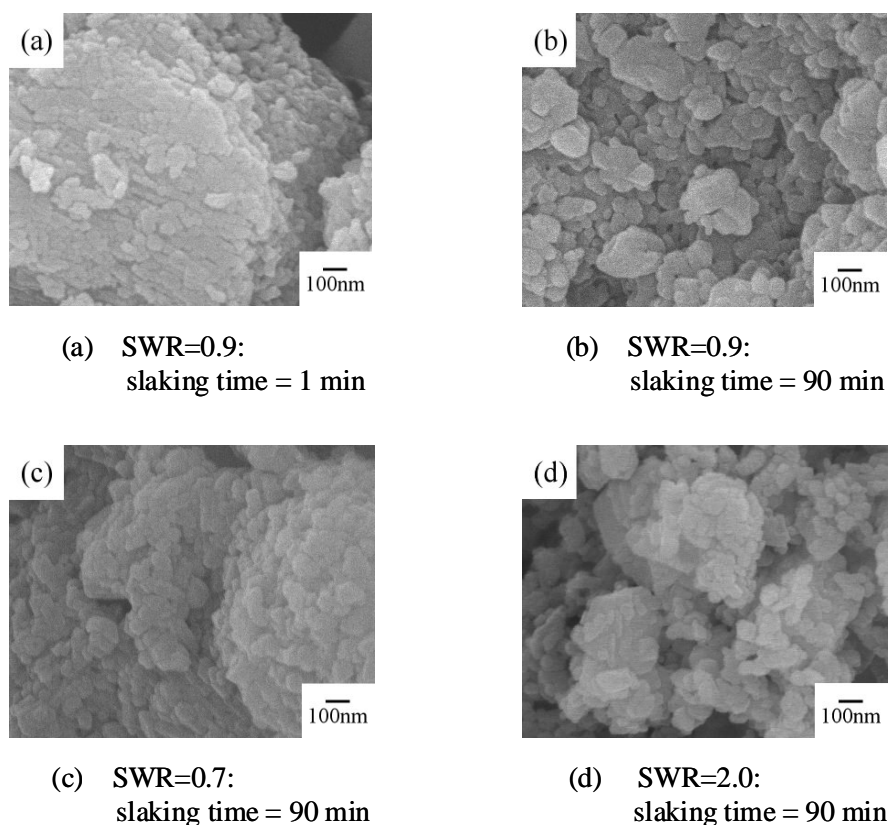


Fig.2-2 SEM Images of Hydrated Lime with Slaking Water Ratio,  $SWR=0.7$ ,  $0.9$  and  $2.0$

Fig.2-2 に ,  $SWR=0.7$ ,  $0.9$ ,  $2.0$  の場合の消化時間 90 min における消石灰中の水酸化

カルシウムの結晶形状を示す．Fig.2-2 には  $SWR=0.9$  のときの結晶形状の経時変化を調べるために，(a)消化時間 1 min および(b)消化時間 90 min のときの結果を比較して示した．本図(a)より， $SWR=0.9$ ，消化時間 1 min では複数の微細な水酸化カルシウムの結晶が積層状態となって結晶凝集体を形成しており，結晶間にはすき間はほとんど観察されない．しかし，本図(b)消化時間 90 min では結晶成長が観察され，結晶は大きくなっている．また，このとき結晶凝集体の表面には凹凸および結晶間に隙間が形成されているのが認められる．このような水酸化カルシウムの結晶粒子の表面形状は，本図(c) $SWR=0.7$ ，消化時間 90 min のときにもほぼ同じ様子が観察される．これに対して，本図(d) $SWR=2.0$ ，消化時間 90 min では，結晶は大きく発達しており，部分的には大きな細孔も観察されるが，総じて結晶間の間隙は小さくなっている様子が認められる．

### 3.2 消石灰中の結晶子および細孔特性と消化時間の関係

Fig.2-3 に，生石灰粉に消化水を  $SWR=0.7, 0.9, 2.0$  と変化させたときの消石灰の比表面積，細孔容積，結晶子の大きさの消化過程における経時変化を示す．

本図より，結晶子サイズの経時変化については， $SWR=0.7$  の場合，消化開始後 1 分で約 28 nm から時間経過とともに極微増の傾向にはあるが，90 min 経過後においても結晶子サイズは約 30nm に留まっており，結晶成長の様子はほとんど認められない．消化水比を若干，増加した  $SWR=0.9$  では消化開始後 1 分で約 30 nm から 15 min 程度まではほぼ直線的に増大して約 37 nm まで成長するが，15 min 以降は顕著な変化は認められず，結晶成長はおおよそ停止状態にあることがわかる．消化水比をさらに増加した  $SWR=2.0$  では，消化開始後 1 min で約 36 nm とすでに結晶子サイズは大きく，その後も時間経過とともにほぼ直線的に増大し，90 min では約 46 nm に達している．

このように，結晶子の大きさは消化水比， $SWR$  が増加すれば大きくなる傾向にあり，Fig.2-2 の SEM 観察結果を比較的によく説明している．すなわち，消石灰中の水酸化カルシウムは自由水の量が多いほど結晶が発達して大きくなると考えられる．

次に，細孔容積の経時変化より， $SWR=0.7$  では消化開始後 1 min から 90 min までの間，約  $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  のほぼ一定値に保たれることがわかった．一方， $SWR=0.9$  では，約  $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (1 min 後) から約  $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (5 min 後) と微増するものの，90 min 後では約  $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  となり，顕著な変化は認められず，比較的大きな細孔容積を保

持っている。

さらに，SWR=2.0 では，約  $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ （1 min 後）から  $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ （5 min 後）と微増するものの，それ以降は直線的に減少し，90 min 後では  $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  と小さな値を示した。

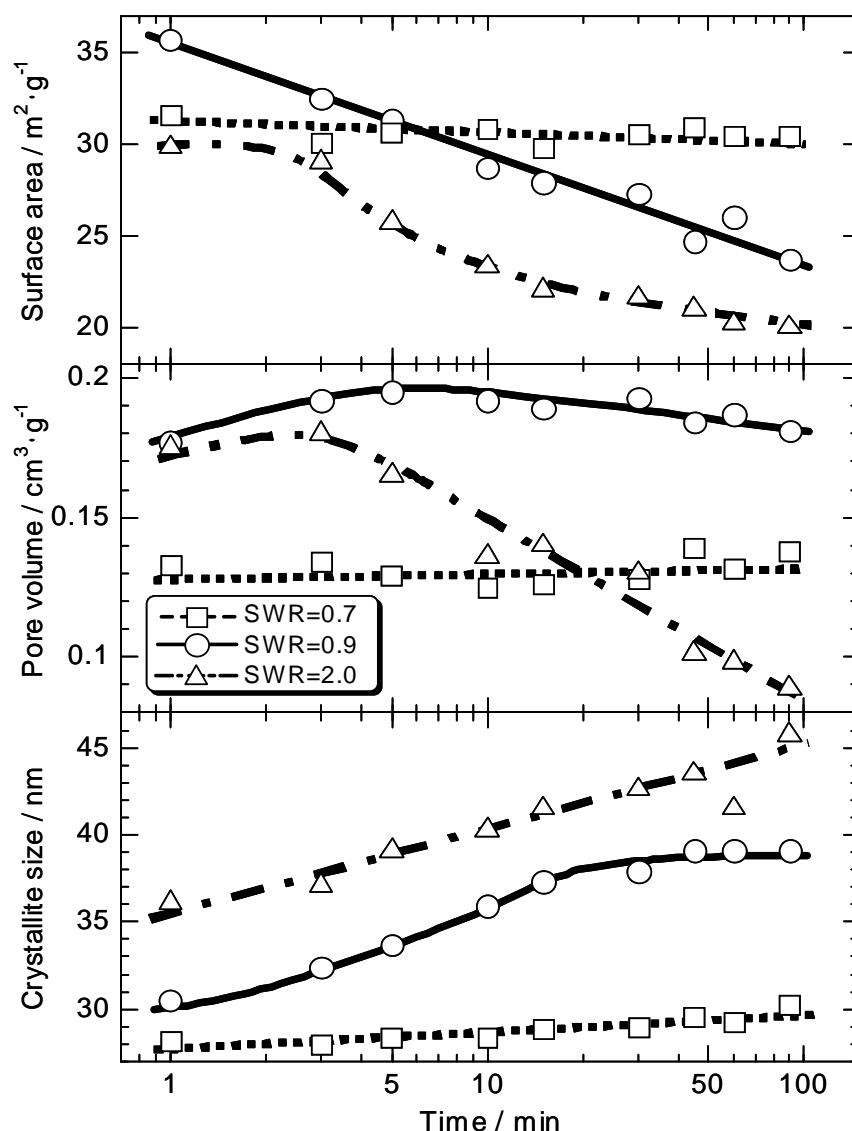


Fig.2-3 Changes of Specific Surface Area, Pore Volume and Crystallite Size of Hydration of Quicklime with Slaking Time according to SWR=0.7, 0.9 and 2.0

以上の結果より，細孔容積は結晶子の成長と関係し，SWR=0.7 では結晶の成長がほとんど無いため，細孔容積はほぼ同値を有するものと考えられる．SWR=0.9 ではある程度の結晶成長に見合って，およそ一定の大きな細孔容積が得られている．しかし，SWR=2.0 では，結晶子の継続的増大とともに細孔容積は単調減少する結果となった。

さらに，比表面積の経時変化より，SWR=0.7 では，消化開始後 1 min で  $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

を示すが、90 min 後でも  $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  とほぼ同値となっている。また、 $\text{SWR}=0.9$  では消化反応初期で大きな比表面積  $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  程を有するが消化時間とともに直線的に減少し、90 min 後には  $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  となった。さらに、 $\text{SWR}=2.0$  では比表面積は  $\text{SWR}=0.9$  のときの値よりもさらに小さくなり、90 min 後には  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  まで減少した。

このことは、自由水が結晶子の成長を促し、その結晶子が細孔特性および比表面積の形成に大いに関与していることを示している。

### 3.2.1 細孔分布の経時変化

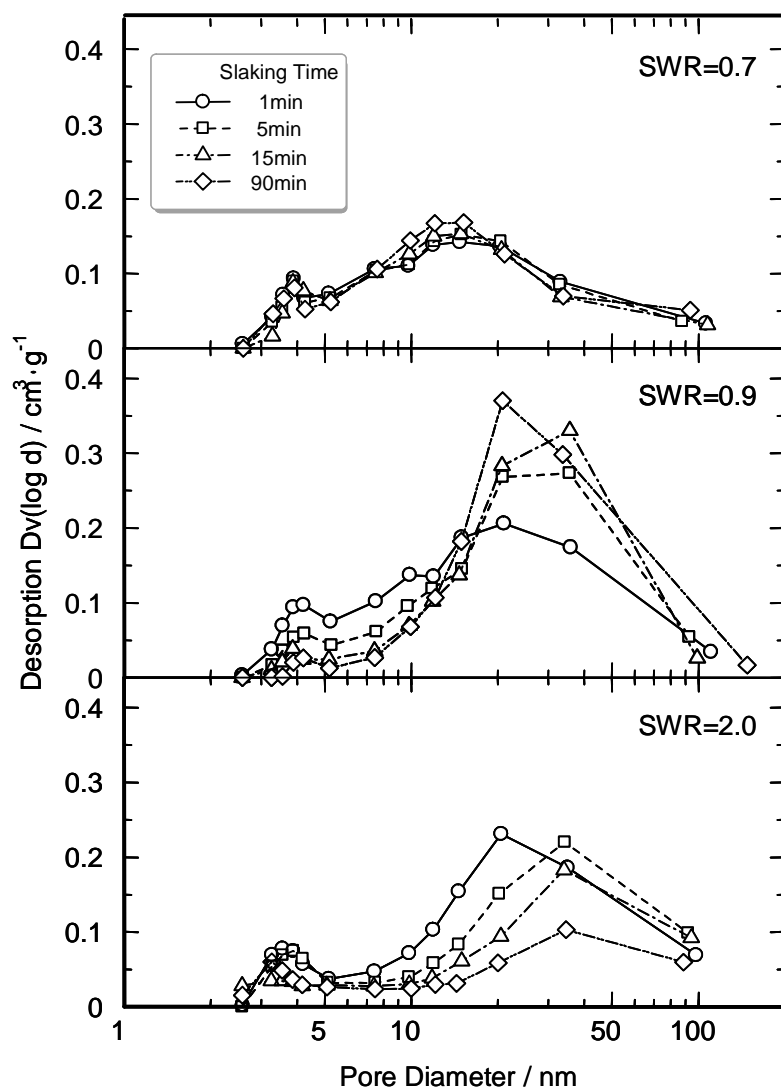


Fig.2-4 Changes of Pore Size Distribution of Hydrated Lime with  $\text{SWR}=0.7, 0.9$  and  $2.0$  according to Slaking Time

Fig.2-4 に、SWR=0.7、0.9、2.0 の条件下で生石灰の消化によって生成した消石灰の細孔容積と細孔径の経時変化を示す。

本図において、SWR=0.7 では消化時間の推移にかかわらずほぼ同一の細孔分布曲線が認められる。また、SWR=0.9 では、細孔容積は消化開始 1 min 後から 90 min まで増加しているが、最大の細孔容積を示す細孔径はおおむね 30~40 nm を示し、SWR=0.7 のときの約 15 nm に比べて大きくなっている。第 1 章<sup>27)</sup>の消石灰の細孔分布と SWR の関係より、SWR=0.9 付近で求められた消石灰は半径 17 nm 付近で最大細孔容積を有し、SO<sub>2</sub> 吸収性に優れていることを示したが、本実験結果においても SWR=0.9 の消化条件で得られた消石灰についてもほぼ同様な結論が得られると考えられる。

SWR=2.0 のように消化水比が大きくなると細孔容積は SWR=0.9 のときよりも減少し、その減少度合いは消化時間の経過とともに顕著となる。このとき、細孔径は消化時間の経過とともに約 20 nm(1 min 後)から約 35 nm(90 min 後)へと増大している。

第 1 章<sup>27)</sup>においても検討したように、一般に水酸化カルシウムの結晶は板状であり、板状の結晶が集合あるいは凝集体を構成している。このとき、細孔は結晶平板が組み合わさる際に形成される平板間の空間部分を想定して細孔モデルを提案した。本章においても、消石灰の細孔は板状結晶の三次元組み合わせによって生成すると仮定すると、成長した結晶子により形成される細孔は、成長前のものより大きくなるため、細孔分布は結晶子のサイズの増大とともに小径の細孔が減少し、大径の細孔が増加すると考えられる。

したがって、SWR=0.7 の場合のように結晶子サイズがほとんど変化しない場合は細孔分布も変化しない。SWR=0.9 の場合は結晶子サイズの増大にともない小径の細孔が減少し、大径の細孔が増加する。SWR=2.0 の場合も SWR=0.9 と同様であると考えられ、結晶子が SWR=0.9 より大きく成長した分、細孔分布も大径側にかなり移動している。さらに、結晶子の成長により配向が始まり三次元組み合わせの容積および孔の数が減少したために細孔容積は大きく減少したものと推察される。

以上の結果より、SO<sub>2</sub> 吸収性能の優れた高性能消石灰を得るためには SWR=0.9 の条件がほぼ最適と考えられ、本結論は第 1 章<sup>27)</sup>の結果とも整合している。

### 3.2.2 結晶子サイズと比表面積の関係

Fig.2-5 に、各種 SWR 条件で得られた消石灰の比表面積と結晶子サイズの関係を示す。本図には参考のために、第 1 章<sup>27)</sup>の SWR=0.65 ~ 10 の広範な消化水比の下で消化時間 15 min で得られた結果も示されている。

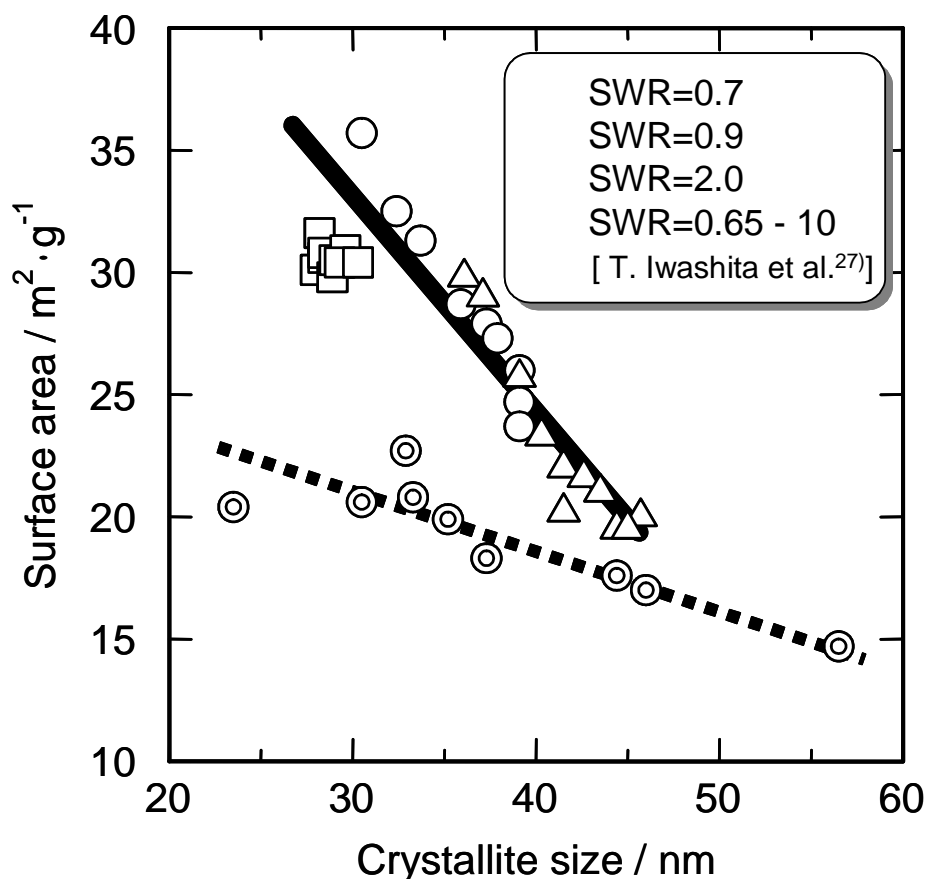


Fig. 2-5 Relation between Specific Surface Area and Crystallite Size of Hydrated Lime with SWR=0.7, 0.9, 2.0 and 0.65~10

本図より、SWR=0.7, 0.9 および 2.0 のいずれの場合も結晶子サイズが大きくなると比表面積はほぼ反比例的に低下している様子が認められる。また、このとき SWR にほとんど関係なく、比表面積と結晶サイズの間にはほぼ直線関係が認められている。

第 1 章<sup>27)</sup>で検討したように、消石灰の細孔が水酸化カルシウムの板状結晶の三次元組み合わせによるものと仮定すると、結晶子の厚さは結晶子の大きさに関係なく一定

としているため、本来、結晶子の大きさに関係なく比表面積はほぼ一定となるはずである。しかし、実際には本図の通り比表面積は結晶子の大きさの増大にともない減少しており、結晶子は大きさの増大とともに厚みも増大していることを示している。

本研究で得られた消石灰の比表面積と結晶子サイズの関係はとくに40 nm以下において第1章<sup>27)</sup>で得られた結果と異なっている。この相違は、本研究で用いた生石灰試料と第1章<sup>27)</sup>で用いた試料に品質物性に相違があったためと考えられる。すなわち、第1章<sup>27)</sup>で用いた生石灰( $t_{60}=0.4$  min, 比表面積  $2.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 細孔容積  $0.008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )は本実験で用いた生石灰( $t_{60}=0.3$  min, 比表面積  $2.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 細孔容積  $0.009 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )に比べて水との反応性は低く、第1章<sup>27)</sup>で用いた生石灰の比表面積が相対的に小さい結果によるものと考えられる。このような生石灰の反応性の相違が消石灰の細孔構造に及ぼす影響についての詳細な説明は今後の検討課題となる。

### 3.2.3 結晶子サイズと細孔容積の関係

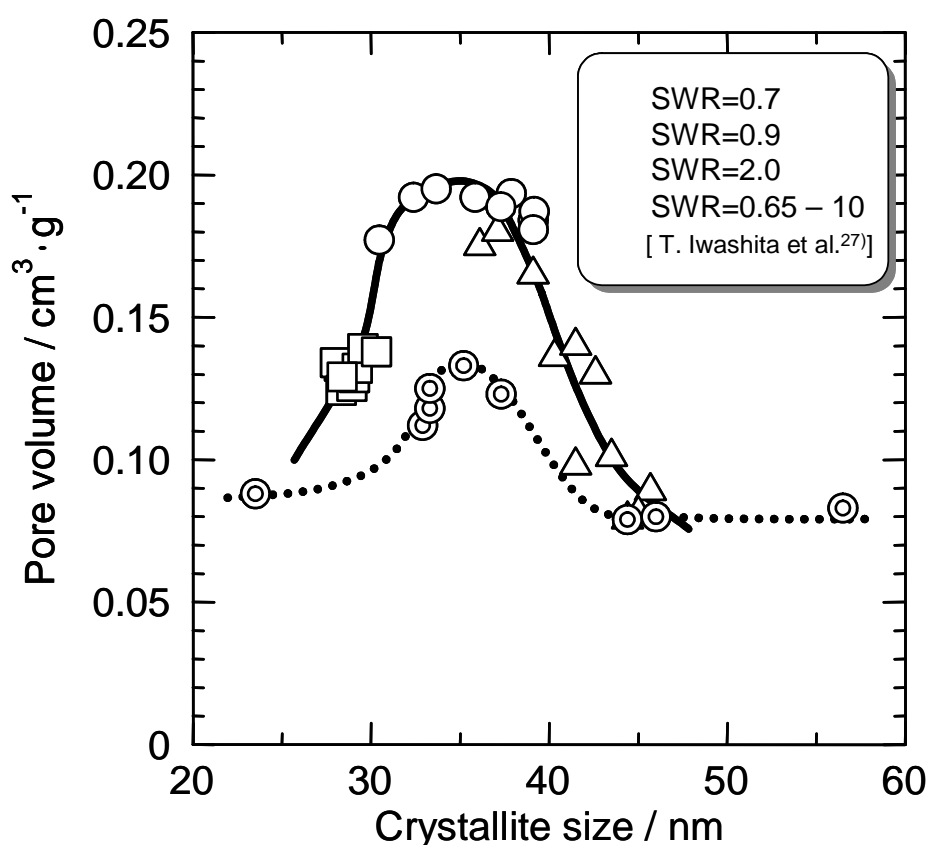


Fig.2- 6 Relation between Pore Volume and Crystallite Size of Hydrated Lime with SWR=0.7, 0.9, 2.0 and 0.65~10



Fig.2-6 に、 $SWR=0.7 \sim 2.0$  で得られた消石灰の細孔容積と結晶子サイズの関係を示す。本図には、Fig.2-5 と同じように第 1 章<sup>27)</sup>で得られた結果も併示している。

本図より、第 1 章で得られた結果と本研究で得られた結果では、先に述べたようにおもに出発原料の生石灰の反応性 ( $t_{60}$  の値) の違いによって両者の細孔容積の値は異なっていると考えられる。しかしながら、細孔容積の最大値を示す結晶子サイズは両結果ともに約 35 nm 付近で良く一致している。なお、Fig.2-3 の結晶子サイズの経時変化より、 $SWR=0.9$  では消化開始から 45 min の間に結晶子サイズは約 30 nm から約 39 nm まで増大し、細孔容積も増加するが、15 min 以降では結晶子サイズの変動は少なく 35 nm 付近を維持し、細孔容積の変化もそれほど大きくはない。この結果を反映して、 $SWR=0.9$  では 15 分前後を中心にデータ点は分布している。一方、 $SWR=2.0$  では結晶子サイズは約 36 nm から 45 nm まで時間とともに直線的に増大し、約 5 min 以降では細孔容積とは逆の傾向を示すことから、データの分布域は比較的広範になる。また、 $SWR=0.7$  では消化時間全体を通じて結晶子サイズならびに細孔容積の変動は少なく、データ点は比較的狭い範囲に集中している。

細孔容積と結晶子サイズの関係については第 1 章<sup>27)</sup>でも考察したように、消化水比  $SWR$  の増加とともに結晶子サイズは大きくなり、これにともなって消石灰中の板状結晶の突き合わせの角度が増加し、その結果、細孔容積は増大する様子をシミュレートした。それによれば、結晶子のサイズが 35 nm 付近で細孔容積は極大値を示し、これ以上に結晶子の大きさが増大すると結晶子の配向によって細孔容積は減少すると推測した。本結果はこのような考察内容を比較的良く再現しているものと考えられる。

## 4 結論

本研究では、生石灰に対する消化水比  $SWR=0.9$  付近で調整した消石灰の細孔容積の増大の要因を明らかにするために、生石灰の消化過程における消石灰中の水酸化カルシウムの結晶成長と細孔容積、細孔分布および比表面積の形成の時間的關係を調べた。本研究によって得られた結論は以下のようにまとめられる。

- 1)  $SWR=0.7$  では、結晶子の成長は遅く、細孔容積、細孔分布、比表面積はほとんど変化しない。 $SWR=0.9$  では消化開始 15 min で結晶子は約 37 nm まで成長するが、それ以降では結晶はほとんど成長しない。 $SWR=2.0$  では結晶子サイズは大きく、消化時間とともに結晶は成長し、90 min では約 46 nm となった。

- 2) SWR=0.7, 0.9 および 2.0 のいずれの場合も結晶子サイズにほぼ反比例して比表面積は減少した。また、SWR にはほとんど関係なく、比表面積と結晶子サイズの間にほぼ直線関係が認められた。
- 3) 消石灰の細孔容積は結晶子サイズ約 35 nm 付近で極大値を示した。本結果は消石灰中の板状結晶の突き合わせの状態をシミュレートして得られた第 1 章<sup>27)</sup>の結果とも良く一致した。
- 4) 1) ~ 3) の結果より、 $\text{SO}_2$  吸収に優れた高性能消石灰を得るには消化水比 SWR=0.9 の条件で結晶子サイズ約 35 nm の消石灰を調整することが重要になると考えられる。

## 第 3 章

## 第 3 章 生石灰の消化過程における消石灰細孔形成と

### SO<sub>2</sub> 吸収率に及ぼすジエチレングリコール添加の影響

#### 1 緒言

近年，地球環境保全等の立場から消石灰の高性能化によるごみ焼却炉の排ガス浄化性能向上の研究が高まり，高性能消石灰の指標となる細孔容積および比表面積等の細孔特性と SO<sub>2</sub> 吸収率との関係が明らかにされてきたが<sup>13),17),24)</sup>，高性能消石灰製造における消化水と生石灰の比率ならびに消化時間と生成消石灰の細孔特性あるいは SO<sub>2</sub> 吸収率との関係，さらには消化条件と水酸化カルシウム結晶子成長の関係などについての詳細な検討は筆者らの研究<sup>27~28)</sup>を除いてほとんど行なわれていない．

筆者らは消石灰の高性能化をめざして，第 2 章<sup>28)</sup>では，SWR=0.9 付近で調整した消石灰の細孔容積の増大の要因を明らかにするために，生石灰の消化時における水酸化カルシウムの結晶子成長と細孔容積，細孔径分布及び比表面積などの細孔特性の時間的関係を調べた．その結果，SWR=0.9 で調整した消石灰の細孔容積は 15 分以内で結晶子約 35nm となり，細孔容積に極大値を有することを明らかにし，高 SO<sub>2</sub> 吸収能を有する消石灰調整のための指針を示した<sup>28)</sup>．

一般に消石灰の結晶子サイズを小さくするための一方法として水和反応遅延剤を用いた結晶成長制御が試みられている<sup>26), 29~33)</sup>．水和反応遅延剤としてはエチレングリコール，ジエチレングリコール，トリエタノーアミン，プロピレングリコールなどの多価アルコールが注目されており，その中でもジエチレングリコール（以下 DEG と略す）は最も多く用いられている．これらの水和反応遅延剤を用いることによって比較的大きな比表面積ならびに HCl に対する高反応性<sup>11),13),24)</sup>が得られることは報告されている．しかしながら，これらの報告では筆者らの研究で対象にしている SO<sub>2</sub> 吸収性能に対する DEG の影響，ならびに消石灰の細孔特性あるいは水酸化カルシウムの結晶成長制御などの観点からの考察は示されていない．このような観点から，第 3 章では主として半湿式法を中心に，生石灰の水和反応遅延剤による水酸化カルシウムの結晶成長の抑制効果を調べ，第 2 章で得られた SO<sub>2</sub> 吸収率をさらに高めるための細孔径分布等の細孔特性を検討し，消石灰の高 SO<sub>2</sub> 吸収性能を得るための理論指針を明らかにする．

## 2. 実験

Fig.3-1 に ,本実験による高性能消石灰の調整方法ならびに評価方法のフロー図を示す .

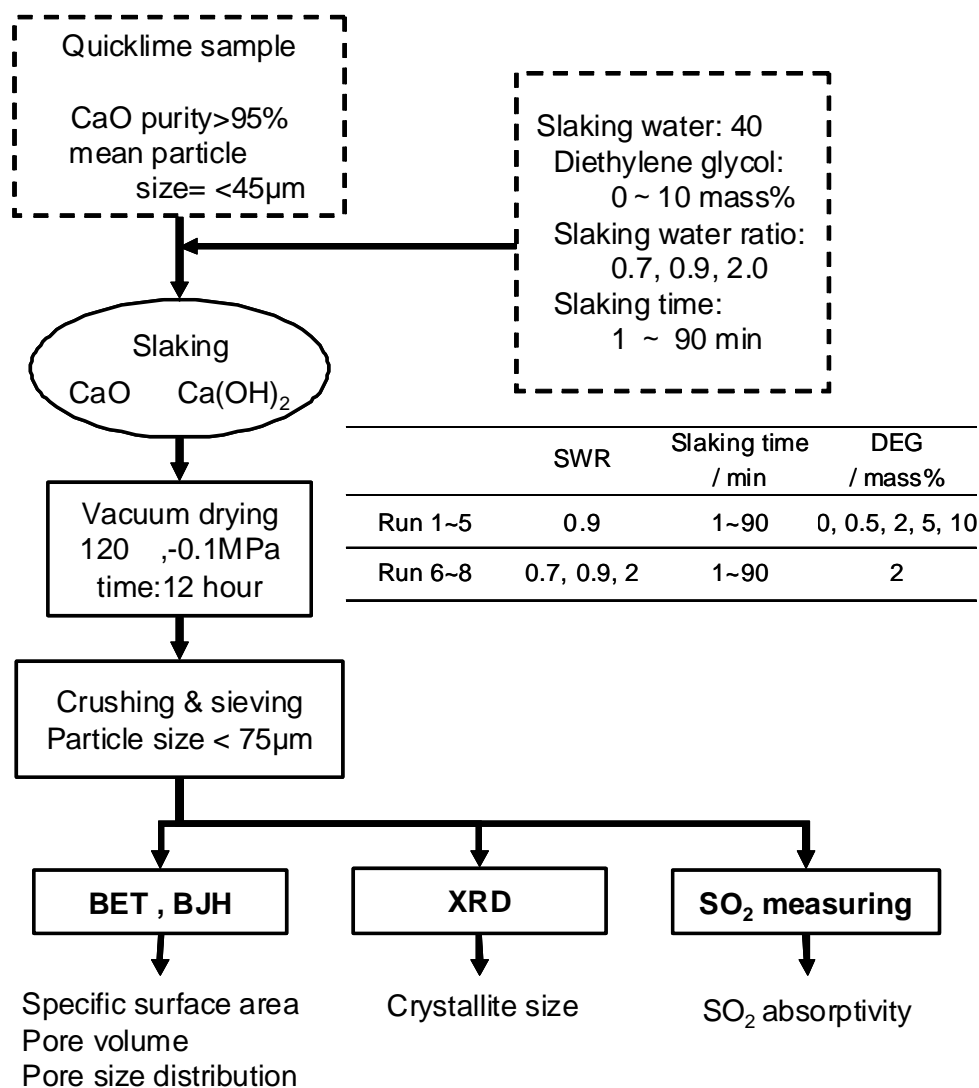


Fig.3-1 Flow Diagram of Experiment

本実験では ,第 1 章<sup>27)</sup>で用いたものと同じ酸化カルシウムとして JIS R 9001 で規定されている工業用生石灰特号<sup>20)</sup>の塊状物を粉砕したものをを用いた . この生石灰粉は CaO 純度 95% 以上 ,平均粒径は 45 μm ふるい通過分 95 mass% 以上 ,比表面積 2.43 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup> ,細孔容積 0.009 cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup> であり ,水との反応性を示す  $t_{60}$  は 0.3 min であった .

実験条件は Fig.3-1 に示すとおり , Run 1 ~ 5 では生石灰に対する水の質量比

SWR(slaking water ratio)を第 1 ~2 章<sup>27~28)</sup>で得られた高性能消石灰の調整で最も細孔容積および SO<sub>2</sub> 吸収率が高い 0.9 に固定し, この所定量の水に添加剤として DEG (純度 99.5% 以上, キンダ化学製試薬特級) を生石灰の質量に対し 0, 0.5, 2, 5, 10 mass% をあらかじめ混合したものを消化水とした。生石灰の消化は生石灰試料 1000 g を前報で用いたものと同じホバートミキサー (丸東製作所製 C138A 型) に装填した後, イオン交換水 900 g と DEG 0 ~ 100 g をあらかじめ混合した 40 ℃ の消化水を添加して行った。消化水を添加後は連続かくはんを行い実験開始からそれぞれ 1, 5, 15, 30, 60, 90 min 後にサンプリングした。

また, Run 6 ~ 8 では水にあらかじめ混合する DEG を生石灰の重量に対し 2 mass% に固定し, SWR を 0.7, 0.9, 2.0 となるようにそれぞれ調整した消化水を用いた。すなわち, 生石灰粉 1000 g にイオン交換水 700 ~ 2000 g と DEG 20 g をあらかじめ混合した 40 ℃ の消化水にて同様に消化, サンプリングを行った。

得られた湿潤消石灰は真空乾燥機内で 120 ℃, ゲージ圧-0.1 MPa にて 12 hr 乾燥した後, 粉砕機にて約 75 μm まで粉砕して実験試料に供した。

上記の方法で得られた消石灰試料は第 1 章<sup>27)</sup>と同じように, それぞれ N<sub>2</sub> 吸着による 3 点 BET 法で比表面積,  $P/P_0=0.9975$  の時の N<sub>2</sub> 吸着量より細孔容積, N<sub>2</sub> 脱着による BJH 法での細孔分布および SO<sub>2</sub> 吸収率を求めた。また, 生成消石灰中の結晶子サイズは粉末 X 線回折測定 (XRD: CuKα; 40 kV, 30 mA) により水酸化カルシウムの (101) 面 ( $d=0.264\text{nm}$ ) の特定 X 線回折曲線のピーク半価幅を測定して求めた。さらに種々の消化条件で得られた消石灰の SO<sub>2</sub> 吸収特性調べるため, 第 1 章<sup>27)</sup>にならって消石灰試料の固定層に 1 vol% の SO<sub>2</sub> ガス (N<sub>2</sub> バランス) を通過させる実験を行った。このときの SO<sub>2</sub> 吸収率は, 導入ガス中の SO<sub>2</sub> のトータル量  $SA$  と消石灰試料に吸着されずに抜け出た SO<sub>2</sub> のトータル量  $SB$  より次のように計算した。

$$\text{SO}_2 \text{ 吸収率}(\%) = (SA - SB) / SA \times 100 \quad (1)$$

### 3 結果および考察

#### 3.1 DEG 添加量と消石灰の細孔特性変化

Fig.3-2 に Run 1 ~ 5 の SWR=0.9, DEG 添加量 0 ~ 10mass% の条件で得られた消石灰の結晶子サイズ, 細孔容積および比表面積に対する消化時間の影響を示す。さらに, Fig.3-3 に Run 1 ~ 5 で SWR=0.9, 消化時間 15 min の場合の DEG 添加量を変化させて

得られた消石灰の結晶子サイズ，細孔容積，比表面積の変化および  $\text{SO}_2$  吸収率の変化の様子を示す．

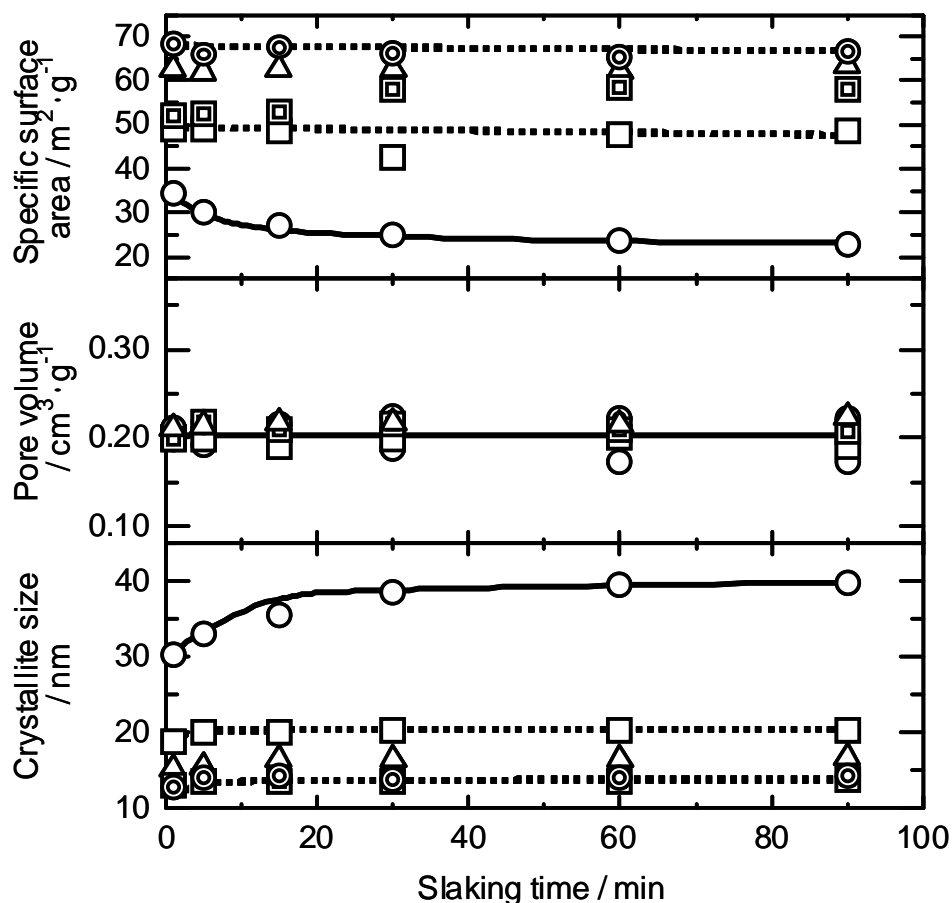


Fig.3-2 Changes of Specific Surface Area, Pore Volume and Crystallite Size of Calcium Hydroxide in Hydration of Quicklime with Slaking Water containing DEG of 0-10 mass% of Quicklime depending on Slaking Time(SWR=0.9)

: DEG 0%      : DEG 0.5%      : DEG 2%  
: DEG 5%      回: DEG 10%

Fig.3-2 および 3-3 より，結晶子サイズは DEG 添加量 0 mass% の場合，第 2 章<sup>28)</sup>にも示したとおり消化時間 15～30 min までは 30 nm から 40 nm 近くまでは緩やかに増加するが，30 min 以降はほぼ一定となり変化しない．DEG 添加量 0.5 mass% では消石灰の結晶子サイズは 20 nm 程度であり，消化時間による変化はほとんど認められない．また，DEG 添加量 2 mass% では結晶子サイズは 15 nm 程度とさらに減少するが，DEG 添加量をそれ以上増加しても結晶子サイズは 15 nm 以下には減少しにくくなる．さらに，消化水に DEG を添加した場合は DEG 添加量 0.5 mass% の場合と同様に消化時間

による結晶子サイズの変化はほとんど見られない。

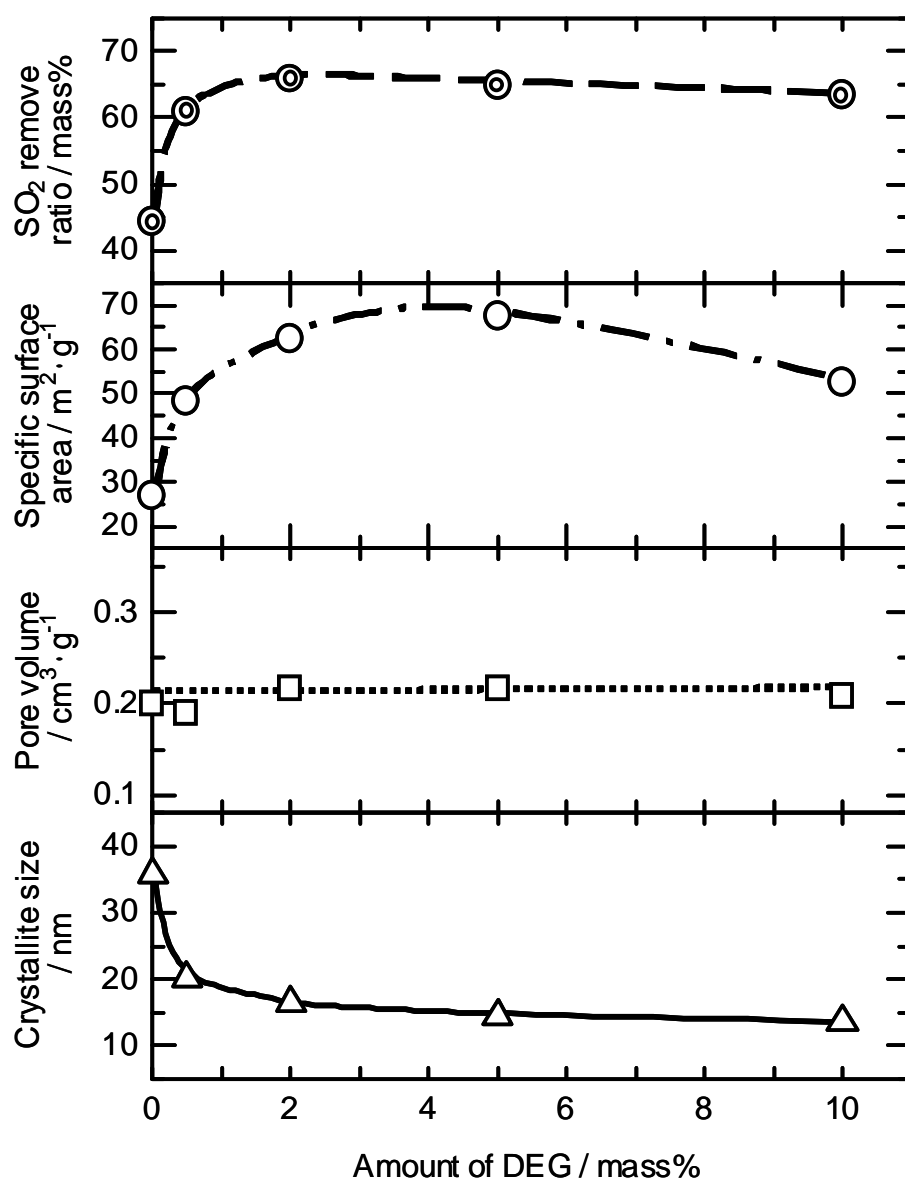


Fig.3-3 Relation of SO<sub>2</sub> Absorptivity, Specific Surface Area, Pore Volume and Crystallite Size of Calcium Hydroxide with DEG mass % contained in the Slaking Water (SWR=0.9, Hydration time: 15 min)

消石灰の比表面積については DEG を添加した消石灰はすべてが無添加のときに比べて大きな比表面積を有することがわかった。このとき、比表面積は結晶子サイズの変化に対応して変化する様子が認められた。すなわち、結晶子サイズが増加すると比表面積は減少するが、結晶子サイズが変化しないと比表面積は変化しない。一方、水酸化カルシウムのような板状結晶の場合、結晶子サイズが小さくても結晶子の厚さが同じであれば比表面積はほとんど増加しない。したがって、本結果で示されるよ



うに、結晶子サイズが小さくなると比表面積が大きくなるためには、結晶子の厚さも小さくなる必要があると考えられ、この現象の解明については後述することとする。

Fig.3-2, 3-3 より、細孔容積は結晶子サイズとは無関係にほぼ同じであり、消化時間あるいは DEG 添加量による変化もほとんど見られない。一方、第 1 章<sup>27)</sup>で示した 2 枚の板状結晶子の一つの辺同士が密着して形成される細孔モデルでは、35 nm 付近で細孔容積が極大値を有することが推測された。たとえば、結晶子サイズが 1/2 になると単位重量あたりの結晶子の数は 8 枚となり、細孔モデルの数は 4 個になるが、一つの細孔モデルの容積は 1/8 になるため、トータルの細孔容積は 1/2 に減少する。DEG 無添加の場合、結晶子サイズが約 35 nm で極大値をとっているが、DEG を添加することによって、結晶子サイズが DEG 無添加の場合の半分以下の消石灰サンプルでもほぼ同じ細孔容積であることから、DEG を添加したサンプルの細孔モデルの数は結晶子サイズが小さくなることにより増加する細孔モデルの数以上に増えていることになる。このことは比表面積の考察と同様に、板状結晶子の厚さの減少によって結晶子の数が増加することを示唆しているものと考えられる。

SO<sub>2</sub> 吸収率は DEG 無添加において 44 % と低い値を示すが、これに対して DEG を添加したサンプルはその 1.5 倍程度の SO<sub>2</sub> 吸収率を示す。しかしながら、DEG 添加量を増加しても SO<sub>2</sub> 吸収率の変化はあまり見られず、少量の DEG 添加によって SO<sub>2</sub> 吸収率は増加することが認められる。ところで、DEG 添加の有無に関係なく消石灰の細孔容積はほぼ同じであることから、本報の DEG 添加によって生成する消石灰に対しては第 1 章<sup>27)</sup>で示した細孔容積と SO<sub>2</sub> 吸収率の間の比例関係が成り立たない。

### 3.2 DEG 添加時の消石灰の細孔特性に及ぼす消化条件の影響

Fig.3-4 に Run 6 ~ 8 で DEG 添加量 2 mass% , SWR 0.7 , 0.9 , 2.0 に変化させた場合の消化時間による結晶子サイズ、細孔容積および比表面積の変化を示す。さらに、Fig.3-5 に Run 6 ~ 8 で DEG 添加量 2 mass% , 消化時間 15 min の場合の DEG 添加量による結晶子サイズ、細孔容積、比表面積の変化および SO<sub>2</sub> 吸収率の変化を示す。

結晶子サイズは SWR が 0.7 および 0.9 の場合ともほぼ同じであり、消化時間にはあまり影響を受けず、一定である。一方、SWR=2.0 では消化初期から他の 1.5 倍程度であり、消化時間とともに緩やかに結晶成長した。いずれの場合も第 2 章<sup>28)</sup>の DEG 無添加の場合よりも結晶子サイズは小さく、とくに SWR=2 の場合にみられたような結

晶子が消化時間とともに大幅に大きくなる現象は，DEG 添加の場合はかなり抑制されている．

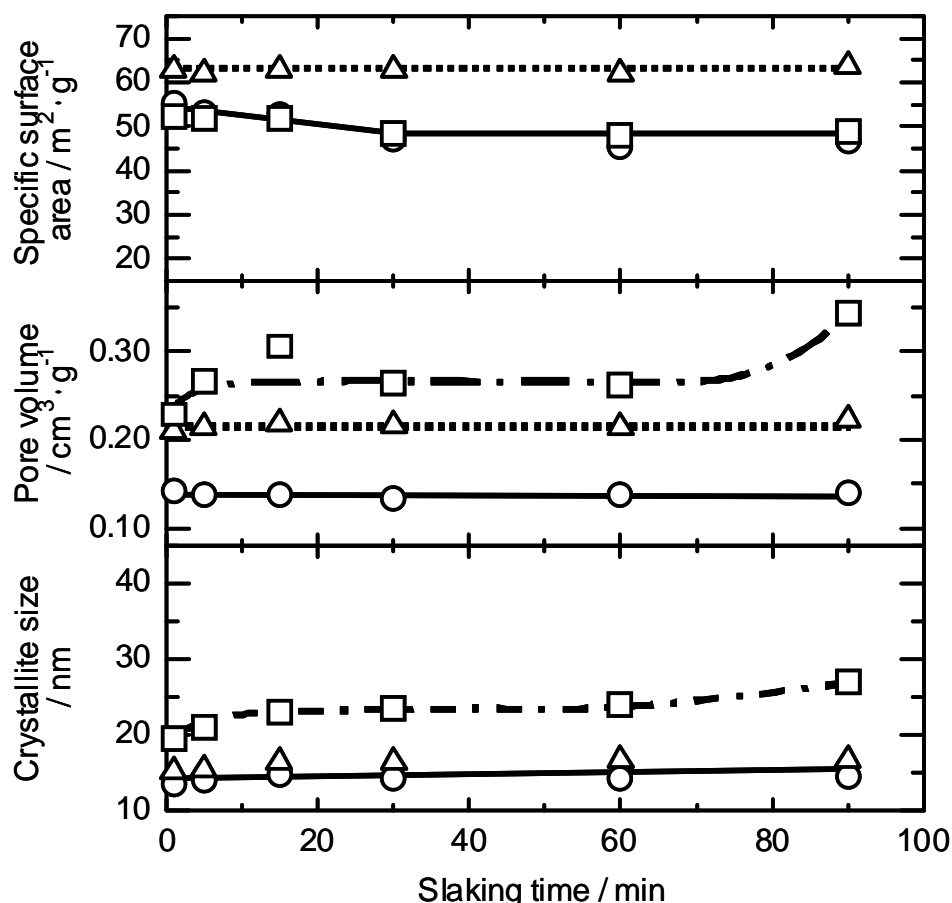


Fig.3-4 Changes of Specific Surface Area, Pore Volume and Crystallite Size of Calcium Hydroxide in Hydration of Quicklime with SWR=0.7, 0.9 and 2.0 containing DEG of 2 mass% of Quicklime depending on Slaking Time.  
: SWR=0.7 : SWR=0.9 : SWR=2.0

消化時間によって結晶子サイズはほとんど変化しないことから，比表面積も消化時間によってほとんど変化しない．ただし，結晶子サイズが最も小さい SWR=0.7 のときの比表面積が SWR=2.0 のときと同程度であることから，乾式消化においては結晶子の厚さは小さくなりにくいものと考えられる．

細孔容積については SWR=0.7，0.9 では消化時間による結晶子サイズは変化せず，細孔容積も変化しない．SWR=2.0 の場合，結晶子がわずかに成長し，細孔容積も増加が認められる．第 1~2 章<sup>27~28)</sup>で示したように，結晶子サイズが 35 nm 付近で消石灰の細孔容積は極大値をとり，結晶子サイズが 35 nm より小さい範囲では，結晶子サイズ

が増加するにともなって，細孔容積も増加すると考えられる．

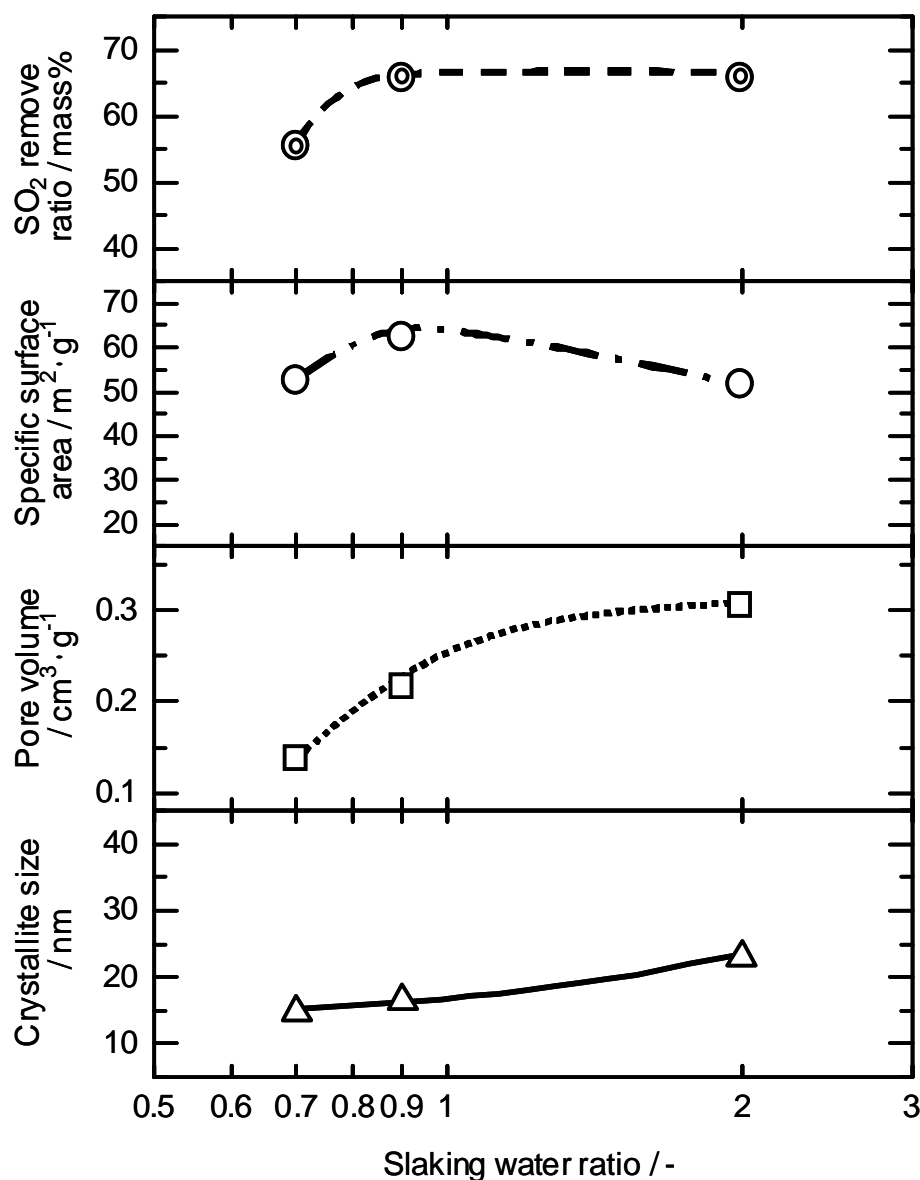


Fig.3-5 Relation of SO<sub>2</sub> Asorptivity, Specific Surface Area, Pore Volume and Crystallite Size of Calcium Hydroxide with Changing SWR containing DEG 2 mass% of Quicklime (Hydration time = 15 min).

つぎに，SO<sub>2</sub> 吸収率については，SWR=0.7 から 0.9 に増加すると，細孔容積も増加することによって SO<sub>2</sub> 吸収率は向上している．さらに SWR=0.9 から 2.0 と増加すると，細孔容積の増加は見られるものの，SO<sub>2</sub> 吸収率は向上していない．ここでも Run 1～5 と同様，DEG を加えることによって消石灰の細孔容積と SO<sub>2</sub> 吸収率の間には第 1 章<sup>27)</sup>とは異なり，比例関係が成り立たないことが認められた．

### 3.3 細孔分布の変化

Fig.3-6 に Run 1～5 と Run 6～8 で得られた消化時間 15 min の消石灰サンプルの細孔分布を示す．

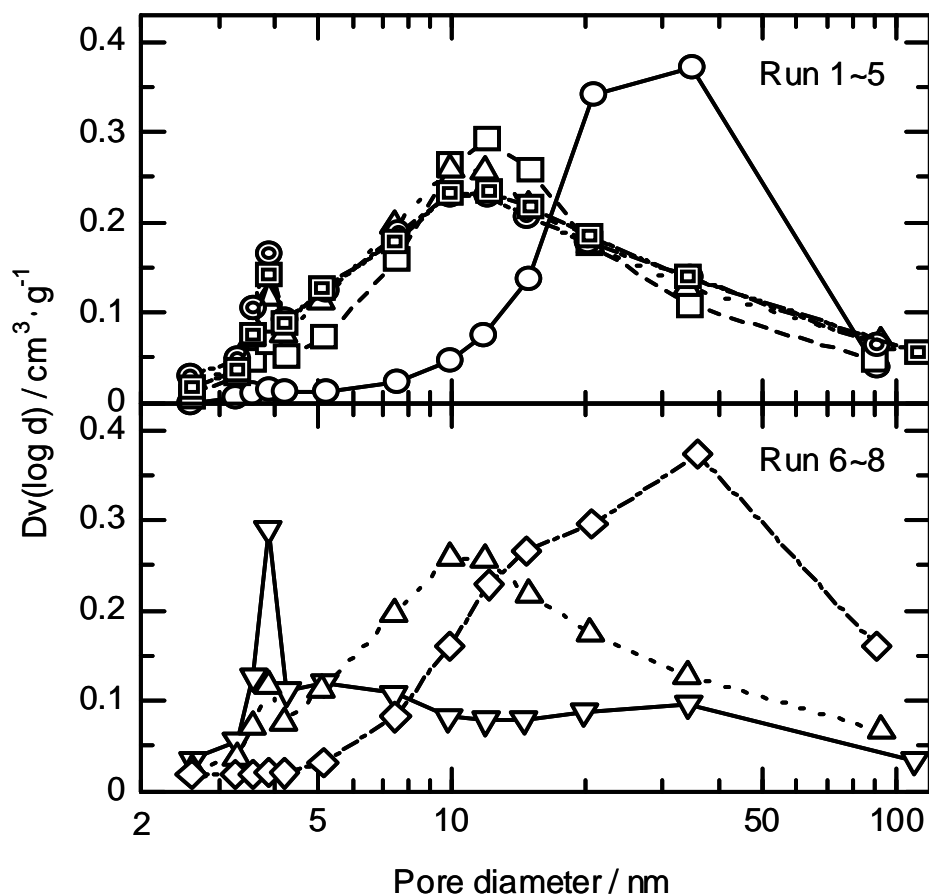


Fig.3-6 Changes of Pore Volume with Pore Size Distribution of Hydrated Lime depending on DEG=0~10% with SWR=0.9 & SWR=0.7, 0.9 and 2.0 with DEG=2 % (Hydration Time = 15min)

:DEG 0%      :DEG 0.5%      :DEG 2%  
:DEG 5%      回:DEG 10% with SWR=0.9  
:SWR=0.7      :SWR=0.9      :SWR=2 with DEG 2%

本図より，SWR=0.9，DEG 添加量 0.5～10 mass% ではほぼ同一の細孔分布を示しているが，SWR=0.9 で DEG 無添加の場合や SWR=0.7 および SWR=2 で DEG 添加量 2 mass% の場合は細孔分布が大きく異なっている．この細孔分布の違いが，前述の細孔容積と SO<sub>2</sub> 吸収率の間に比例関係が成り立たない原因と考えられる．このように DEG を加えることによって消石灰の細孔分布が変化し，SO<sub>2</sub> 吸収率との関係が DEG 無添

加の場合と大きく異なることの原因説明は今後の検討課題となる。

### 3.4 比表面積と結晶子サイズの関係

Fig.3-7 に SWR=0.7 , 0.9 , 2.0 の条件で DEG を 0 ~ 10 mass% 加えて生成した消石灰の結晶子サイズとその比表面積の関係を示す。

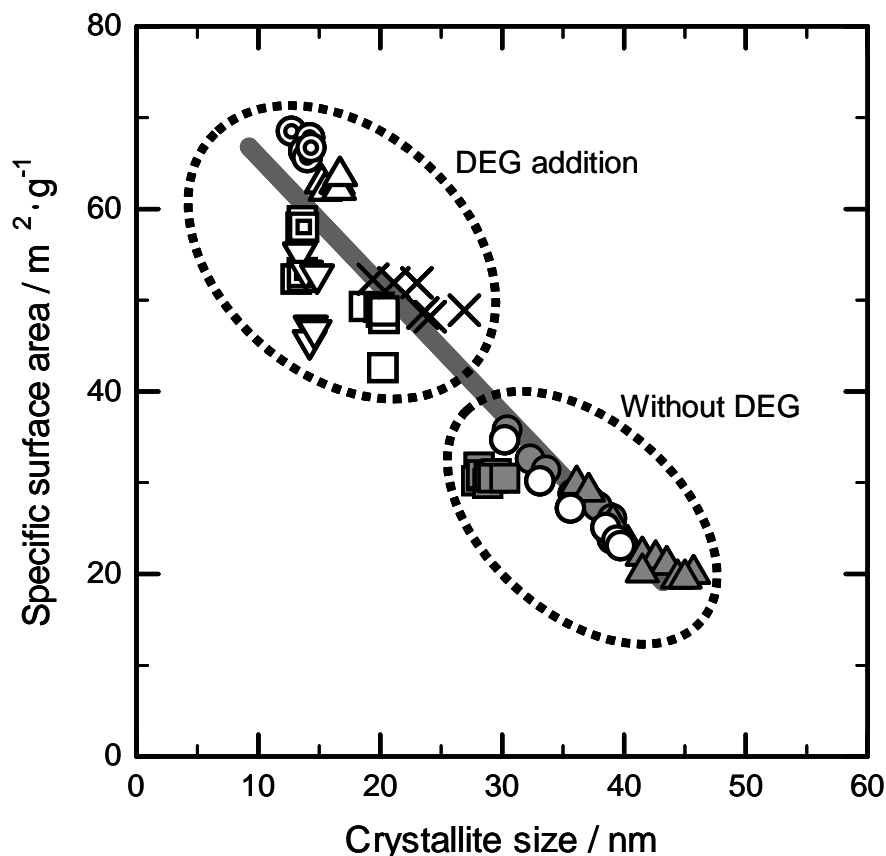


Fig.3-7 Relation between Specific Surface Area and Crystallite Size of Hydrated Lime

・ , ○ : DEG 0%  
with SWR=0.7, 0.9, 2.0 [ T. Iwashita et al. <sup>28)</sup> ]  
○ : DEG 0% with SWR=0.9  
△ : DEG 0.5% with SWR=0.9  
・ , × : DEG 2% with SWR=0.7, 0.9, 2.0  
○, 回 : DEG 5%, 10% with SWR=0.9

Fig.3-7 には第 2 章 <sup>28)</sup>の DEG 無添加で SWR=0.7 , 0.9 , 2.0 のデータも併記してある。本図より全てのデータに対して結晶子サイズと比表面積には比較的良好な直線関係が得られ、比表面積は結晶子サイズと逆比例の関係が認められ、その双方に DEG

添加の影響が歴然と表れている．このことを考察すると，前述したように，DEG 添加によって結晶子サイズの減少のみならず厚さも減少しないとこのような比表面積の増加は考えにくい．以下に、比表面積と XRD による結晶子サイズの測定値より、厚さの検討を行なった．まずは，Run 1～8 の各条件で得られた比表面積と結晶子の厚さの関係について検討を行った．

本報で考察する結晶子サイズとは，前述の通り水酸化カルシウムの(101)面の特定 X 線回折曲線のピーク半価幅より求めた値である．水酸化カルシウムのように板状結晶で  $c$  軸の面間隔が小さい場合，(101)面の面間隔は(100)面の面間隔と近い値をとる．そこで，消石灰の結晶子を一辺が(101)面のサイズの大きさを厚さが 1 単位とした場合の Run 1 に対する表面積の比率の変化を求める．この比率の変化と実際の比表面積の割合の変化を説明するためには結晶子の厚さがどのようなになっているかを  $SWR=0.9$ ，DEG 無添加の場合の結晶子の厚さを 1 とした時の比率で計算した結果を Table 1 に示す．

Table 3-1 Changes of the Ratio of Thickness  
based on the Data of Specific Surface Area  
and Crystallite Size

Run	DEG mass%	SWR -	Specific surface area $m^2 \cdot g^{-1}$	$a$ Crystallite size nm	$b$ Ratio of No. of crystallite per unit weight -	$c$ Index of surface area per unit weight -	$d$ Ratio of specific surface area -	$e$ No. of division -	$f$ Ratio of thickness -
1	0	0.9	27.1	35.7	1.00	2692	1.00	0.00	1.00
2	0.5	0.9	48.6	20.2	3.12	2801	1.79	0.79	0.56
3, 7	2	0.9	62.8	16.4	4.74	2860	2.32	1.33	0.43
4	5	0.9	67.7	14.3	6.23	2905	2.50	1.50	0.40
5	10	0.9	52.9	13.7	6.79	2921	1.95	0.92	0.52
6	2	0.7	52.8	14.8	5.82	2893	1.95	0.92	0.52
8	2	2	51.9	23.0	2.41	2771	1.92	0.94	0.52

すなわち，結晶子を一辺の大きさ  $a$  nm の正方形で厚さが 1 単位の板状結晶であり，厚さは結晶子サイズとは関係なく一定と仮定すると，単位重量あたりの結晶子の数の比率， $b$  は(2)式で求められる．

$$b = 35.7 \times 35.7 \times 1 / (a \times a \times 1) \quad (2)$$

つぎに，単位重量あたりの表面積指数， $c$  を結晶子 1 個の表面積と単位重量あたりの結晶子数の比率の積と定義し，(3)式で表す．

$$c = (a \times a \times 2 + a \times 1 \times 4) \times b \quad (3)$$

さらに，Run n( Table 1，Run の 1~8 を示す)の比表面積と Run 1 ( DEG=0mass% での消化実験 ) で得られた比表面積との比率， $d$  は(4)式で表される．

$$d = (\text{Run n の比表面積})/(\text{Run 1 の比表面積}) \quad (4)$$

Run n での単位重量あたりの結晶子の表面積指数の比率  $c/c_{(\text{Run 1})}$  は，Run n の比表面積と Run 1 で得られた比表面積との比率  $d$  は同じ値になるはずのため，結晶子の厚さが変化した場合の  $c$  の値は ( Run 1 の単位重量あたりの表面積指数 )  $\times d$ ，すなわち  $2692 \times d$  となる．そこで，厚さが変化した場合の単位重量あたりの結晶子の表面積指数  $2692 \times d$  と厚さ一定とした場合の表面積指数との差  $2692 \times d - c$  は厚さ方向にスライスした状態で薄くなったために増加したものと考えられる．

結晶子を厚さ方向にスライスすると 1 回のスライスで  $a \times a$  が 2 面増え，全ての結晶子をスライスすると  $2 \times a \times a \times b$  だけ表面積が増えることになる．よって， $c$  の値が比表面積の比率になるために必要なスライス回数， $e$  は(5)式により求められる．

$$e = (2692 \times d - c)/(2 \times a \times a \times b) \quad (5)$$

$e$  回のスライスで  $e+1$  個の結晶子ができるため，厚さの比率， $f$  は(6)式により求められる．

$$f = 1/(e+1) \quad (6)$$

表 1 の  $f$  より DEG を添加することにより結晶子の厚さの比率は 0.5 程度になっており，DEG 添加量が増加すると厚さも小さくなる傾向が見られる．また，SWR に対する厚さの比率は SWR=0.9 の場合が最も小さく SWR=0.7，2 では大きくなっている．結晶子サイズは SWR=0.7 のほうが SWR=0.9 より小さいことから，SWR=0.7 のような乾式消化の場合に結晶子の厚さ方向の成長抑制効果が弱く，生成した結晶子が大きさに比べて厚いためと考えられ，SWR=2.0 では結晶子の成長により大きさ，厚さとも大きくなったためと考えられる．これらのことから，消石灰生成時の DEG 添加の影響は結晶子サイズだけでなく，厚さ方向への成長も抑制しており，結晶子サイズと厚さの抑制割合は同程度であるため，全ての結晶面の成長を均等に抑制していると考えられる．

## 4 結論

本報では，主として半湿式法に基づく消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収能の向上を目的として，生石灰の消化反応遅延剤としてジエチレングリコール(以下 DEG と略す)を消化水に添

加し，このとき得られた消石灰の結晶子のサイズ，細孔容積，細孔分布，比表面積ならびに  $\text{SO}_2$  吸収能の関係を解明した．その結果，以下の項目が明らかにされた．

- 1) 消化水に DEG を添加して生成した消石灰の結晶子のサイズは DEG 無添加の場合に比べて， $1/2$  以下の約 15 nm となった．さらに，消石灰の比表面積は DEG 2 mass% 添加した場合には，DEG 無添加に比べて約 2.4 倍の比表面積となった．
- 2) DEG 2 mass% を添加して生成した消石灰は，無添加の場合に比べて  $\text{SO}_2$  吸収率は 1.5 倍以上大きくなった．一方，DEG を添加した場合も，無添加の場合でも細孔容積は変化せず，ほぼ一定値を示した．
- 3) 結晶子の厚さを推定した結果，DEG 0.5 mass% 以上の添加によって，結晶子の厚さは DEG 無添加の場合の結晶子の厚さに比べて約  $1/2$  となった．



## 第 4 章

## 第 4 章 生石灰の消化で得られる消石灰の細孔特性の SO<sub>2</sub> 吸収率に及ぼす影響

### 1 緒言

第 1 章 , 第 2 章および第 3 章において , 著者らは半湿式法<sup>14),15)</sup>による高反応消石灰の製造に注目して , 消化水と生石灰の比率および消化時間を種々変化させて調整した消石灰の SO<sub>2</sub> 吸収性能について検討した . その結果 , 生石灰の消化条件と生成消石灰の細孔特性などの変化ならびに水酸化カルシウム結晶子の大きさとの関係によって SO<sub>2</sub> 吸収容量の推測が可能となることを報告した<sup>27~28),34)</sup> .

この一連の研究の第 1 章では消石灰生成時の生石灰と消化水の質量比 ( 以下 SWR と略す ) に着目し , SWR を 0.65 ~ 10 まで変化させて調整した結果 , もっとも高い SO<sub>2</sub> 吸収能を示す消化条件は SWR=0.9 付近であることを認め , さらに消化条件と細孔容積 , 比表面積などの細孔特性との関係を明らかにした<sup>27)</sup> . また , 第 2 章において SWR=0.9 付近で調整した消石灰の細孔容積の増大の要因を明らかにするために , 生石灰の消化時における水酸化カルシウムの結晶子成長と細孔特性による細孔形成の時間的關係を調べたところ , SWR=0.9 で調整した消石灰の結晶子は 15 min 以内で結晶子の大きさは約 35 nm となり , 細孔容積は極大値を示すとともに SO<sub>2</sub> 吸収率においても極大値が得られた . 本結果より , 高反応消石灰調整のための生石灰の半湿式消化の指針を得た<sup>28)</sup> .

つぎに , 第 3 章では消石灰のさらなる SO<sub>2</sub> 吸収能の向上をめざして水酸化カルシウムの結晶子の成長を制御することを目的として , 生石灰の消化反応遅延剤としてジエチレングリコール(以下 DEG と略す)を消化水に添加し<sup>29~33)</sup> , このとき得られた消石灰の結晶子のサイズ , 細孔特性ならびに SO<sub>2</sub> 吸収率との相関關係を調べた . その結果 , DEG 2 mass% を添加して生成した消石灰は , 無添加の場合に比べて SO<sub>2</sub> 吸収率は約 1.5 倍以上大きくなることを認めた . なお , このとき細孔容積は DEG 添加の場合でも , 無添加の場合でも変化せず , ほぼ一定値を示し , 細孔容積は SO<sub>2</sub> 吸収率にほとんど関係しないことを認めた<sup>34)</sup> .

以上 , 著者らの第 1 から第 3 章<sup>27~28), 34)</sup>の一連の結果によれば , 細孔容積の大きい消石灰が必ずしも高 SO<sub>2</sub> 吸収能を示すとは限らず , 細孔容積の中身に吸収能力の差があると考えられる . SO<sub>2</sub> 吸収能を決める細孔特性は何かの究明を試みる . このような

観点から第4章では、生石灰の代表的な異なる3種類の消化条件によって調整した消石灰のSO<sub>2</sub>吸収能について、細孔容積、細孔径分布および比表面積などの細孔特性との関連性に加えて、SO<sub>2</sub>吸収によって消費される細孔径ごとの細孔容積の減少の経時変化を反応開始から50 min にわたって実測し、それをもとに消石灰の細孔容積消費率を算出して、SO<sub>2</sub>吸収率との緊密な相関性を見出し、SO<sub>2</sub>の乾式吸収における高反応消石灰の調整のための水和処理の指針が得られた<sup>35)</sup>。

## 2 実験

本実験では、第2および3章<sup>28), 34)</sup>で用いたものと同じ酸化カルシウムとして JIS R 9001 で規定されている工業用生石灰(生石灰特号)の塊状物を粉碎したものをを用いた。この生石灰粉はCaO 純度 95 % 以上、平均粒径は 45 μm 以上の通過分 95 mass% 以上、比表面積 2.43 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>、細孔容積 0.009 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> であり、水との反応性を示す  $t_{60}$  は 0.3 min であった。

実験条件は生石灰に対する水の質量比 SWR(Slaking Water Ratio)を第2~3章<sup>28), 34)</sup>で得られた高反応消石灰の調整条件のうち細孔容積および SO<sub>2</sub> 吸収率が最も大きい SWR=0.9 で、この所定量の水に添加剤としてジエチレングリコール(純度 99.5 % 以上、キシダ化学製試薬特級、以下 DEG と略す)を生石灰の質量に対して 2 mass% をあらかじめ混合したものを消化水とした。生石灰の消化は生石灰試料 1000 g を前報で用いたものと同じホバートミキサー(丸東製作所製 C138A 型)に装填した後、イオン交換水 900 g と DEG 20 g をあらかじめ混合した 40 ℃ の消化水を添加して行った。消化水を添加後は連続かくはんを行い、消化水添加 15 min 後に試料をサンプリングした。比較のために、SWR=2、DEG 添加量 2 mass% および SWR=0.9、DEG 添加量 0 mass% の試料も作成した。

得られた湿潤消石灰は真空乾燥機内で 120 ℃、ゲージ圧-0.1MPa にて 12 hr 乾燥した後、粉碎機にて約 75 μm まで粉碎して実験試料に供した。上記の方法で得られた消石灰試料は第1章<sup>27)</sup>と同じように、それぞれ N<sub>2</sub> 吸着による 3 点 BET 法で比表面積、 $P/P_0=0.9975$  のときの N<sub>2</sub> 吸着量より細孔容積、N<sub>2</sub> 脱着による BJH 法で細孔分布を求めた。また、種々の消化条件で得られた消石灰試料の SO<sub>2</sub> 吸収率を調べるため、第1章<sup>27)</sup>にならって消石灰粒子の固定層に 1 vol% の SO<sub>2</sub> ガス(N<sub>2</sub> バランス)9300 cm<sup>3</sup> と水蒸気 3900 cm<sup>3</sup> を 50 min 間連続流入し、反応器出口の SO<sub>2</sub> 濃度を測定した。このとき、

ガス中の  $\text{SO}_2$  のトータル量  $SA$  は消石灰試料に対する化学量論比で 0.5 とした。消石灰試料に吸着されずに反応器出口を通過した  $\text{SO}_2$  のトータル量を  $SB$  とすると、 $\text{SO}_2$  吸収率は次式で求められる。

$$\text{SO}_2 \text{ 吸収率}(\text{mass}\%) = (SA - SB) / SA \times 100 \quad (1)$$

$\text{SO}_2$  吸収実験で用いた消石灰試料は一定時間ごとに反応器から取り出して前述と同様に、 $P/P_0=0.9975$  の時の  $\text{N}_2$  吸着量より細孔容積、 $\text{N}_2$  脱着による BJH 法での細孔分布を求めた。

### 3 結果および考察

著者らは第 1 および 2 章<sup>27~28)</sup>において DEG を用いずに生石灰を消化して得られた消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積の間には概略、比例関係が成り立つことを明らかにした。一方、DEG を用いて調整した消石灰の中には  $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積の間には明確な相関関係の成り立たない試料があることを第 3 章<sup>34)</sup>に示した。これらの結果を整理して Fig.4- 1 に示した。

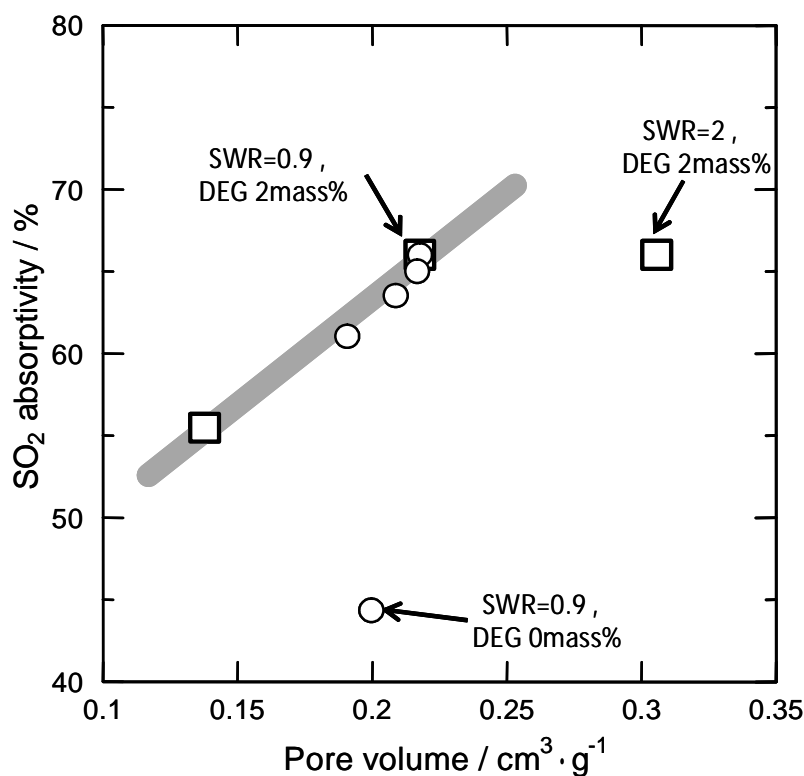


Fig.4-1 Relation between Pore Volume and  $\text{SO}_2$  Absorptivity  
 SWR=0.9, DEG 0~10 mass% ,  
 SWR=0.7~2, DEG 2 mass% , Slaking Time=15min

本図には、以下の消化条件において作成した消石灰試料の細孔容積と  $\text{SO}_2$  吸収率の関係が示されている。

消化条件 a) DEG 添加量 2 mass% , SWR=0.9

b) DEG 添加量 2 mass% , SWR=2

c) DEG 添加量 0 mass% , SWR=0.9

本図より、a) の DEG 添加 2 mass% , SWR=0.9 の消化条件では、 $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積の間に良好な直線関係の中であることが認められる。一方、b) DEG=2 mass% , SWR=2 および c) DEG=0 mass% , SWR=0.9 の条件で作製した消石灰試料では  $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積には相関関係が見出せない直線関係の外にある。このような消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収率と消石灰の調整条件の関係を詳細に調べるために、本章では以下の項目にしたがって考察を行う。

### 3.1 $\text{SO}_2$ 吸収率と細孔特性との関係

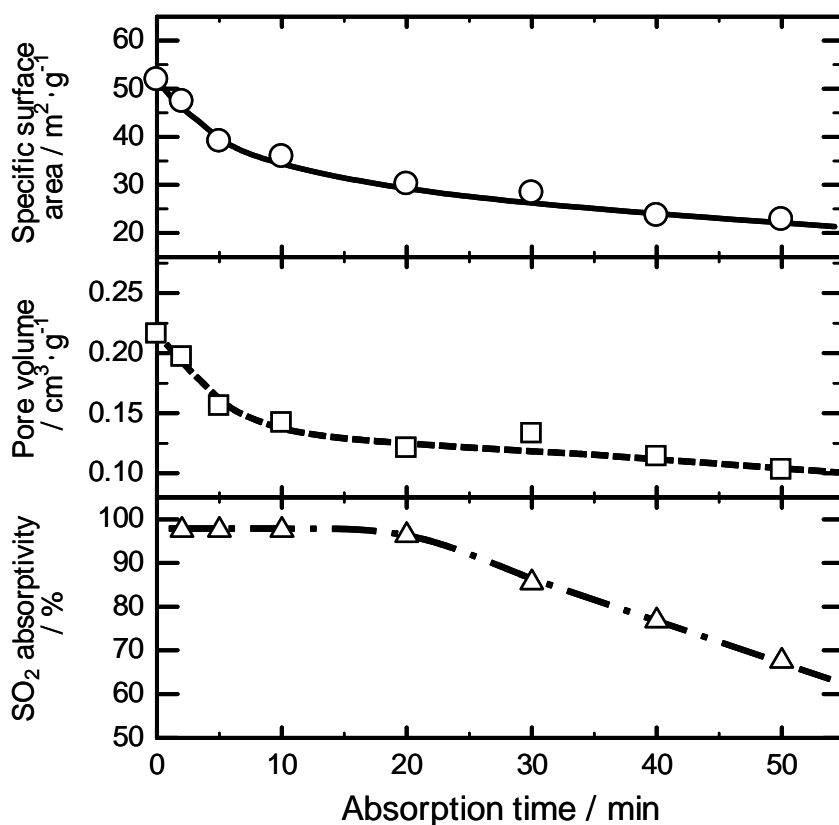


Fig.4-2 Changes of  $\text{SO}_2$  Absorptivity, Specific Surface Area and Pore Volume depending on  $\text{SO}_2$  Absorption Time (DEG = 2 mass% ,SWR=0.9, Slaking Time =15min)

Fig.4- 2 および Fig.4- 3 にそれぞれ ,SO<sub>2</sub> 吸収率と細孔容積の間に一定の相関が認められた前述 a ) の DEG 添加量 2 mass% , SWR=0.9 の条件で調整した消石灰試料を用いて SO<sub>2</sub> 吸収時間を 0 , 2 , 5 , 10 , 20 , 30 , 40 , 50 min と変化させたときの SO<sub>2</sub> 吸収率と細孔特性( 比表面積 , 細孔容積 , および細孔径分布 )の経時変化をプロットした .

Fig.4-2 より , 比表面積および細孔容積は SO<sub>2</sub> 吸収開始後約 10 min までは比較的急激に減少し , 約 20 min 以降はゆるやかに直線的に減少している様子が認められる . これに対して , SO<sub>2</sub> 吸収率は比表面積および細孔容積の比較的急激な減少が認められる約 10 min を通じてほぼ 100 % を維持している . 一方 , 約 20 min 以降では SO<sub>2</sub> 吸収率は時間とともに直線的に低下し , 50 min の時点では SO<sub>2</sub> 吸収率は 65.9 % まで低下している .

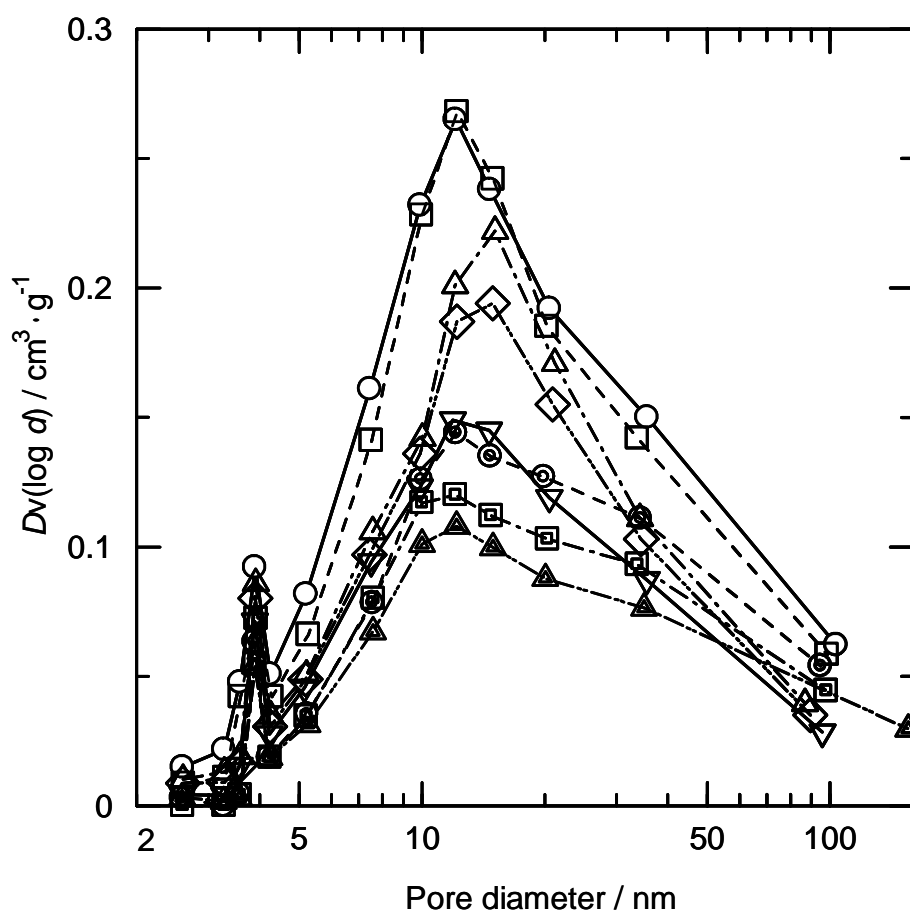


Fig.4-3 Changes of Pore Volume Distribution with Pore Diameter depending on Time of SO<sub>2</sub> Absorption (DEG 2 mass%, SWR = 0.9, Slaking Time=15min  
SO<sub>2</sub> Absorption Time :0min :2min :5min  
:10min :20min :30min □:40min △:50min

Fig.4-3 より， $\text{SO}_2$  吸収率は 0～5 min の  $\text{SO}_2$  吸収初期段階では直径約 10 nm（以下，直径を省く）以下の細孔の減少度合いが大きく，10～20 min では 10 nm 以上の細孔の減少が大きくなっている様子が認められる．Fig.4-2 および 4-3 の結果より，a）の消化条件の消石灰試料の細孔は  $\text{SO}_2$  吸収初期段階において比較的大きく消費されることがわかった． $\text{SO}_2$  吸収過程における細孔の減少の様子をさらに詳しく検討するために，細孔径を 2.6～3.6，3.6～4.2，4.2～7.5，7.5～11.9，11.9～20.5 nm および 20.5 nm を超えるの区間に分割し，各区間の細孔容積を算出することによって， $\text{SO}_2$  吸収率の変化を検討した．

Fig.4-4 に DEG 2 mass %，SWR=0.9，消化時間 15 min の条件で調整した消石灰の細孔容積と平均細孔径を  $\text{SO}_2$  吸収時間をパラメーターとして示した．

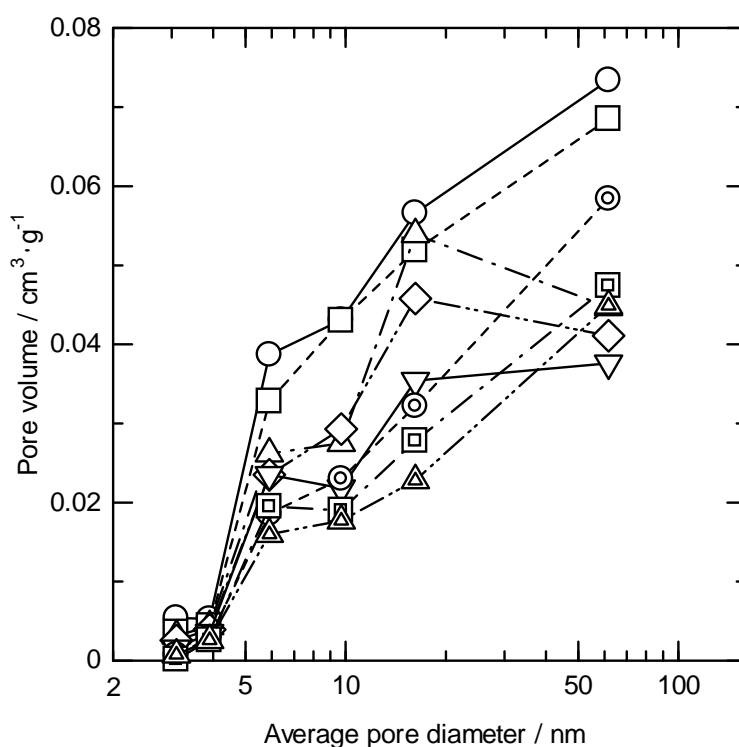


Fig. 4-4 Changes of Pore Volume with Average Pore Diameter depending on  $\text{SO}_2$  Absorption Time (DEG 2 mass%, SWR = 0.9, Slaking Time=15min)  
 $\text{SO}_2$  absorption time :0min :2min :5min  
:10min :20min :30min  $\square$ :40min  $\triangle$ :50min

ここで，平均細孔径とは上記の細孔区間に対する単純平均値を示している．Fig.4-4

より，4.2 nm 以下の細孔は元来，容積が少ないため， $\text{SO}_2$  吸収による細孔容積の減少は判断しにくい，4.2 ～ 10 nm の細孔容積は  $\text{SO}_2$  吸収開始から 5 min の間に大きく減少していることが認められる．また，10 nm 以上の細孔は 10 ～ 20 min の反応中期において大きく減少している．以上， $\text{SO}_2$  吸収の初期段階において 10 nm 以下の細孔が，中期においては 10 nm 以上の細孔が主に関与することで  $\text{SO}_2$  吸収が進行し，20 min 以後はバラツキはあるものの全細孔は次第に消費される様子が認められた．

### 3.2 消化条件が与える消石灰の細孔特性などと $\text{SO}_2$ 吸収率との関係

Fig.4-5 に，消化条件が異なる a) ～ c) の 3 種類の消石灰試料の  $\text{SO}_2$  吸収前と吸収 50 min 後の細孔径分布を示す．

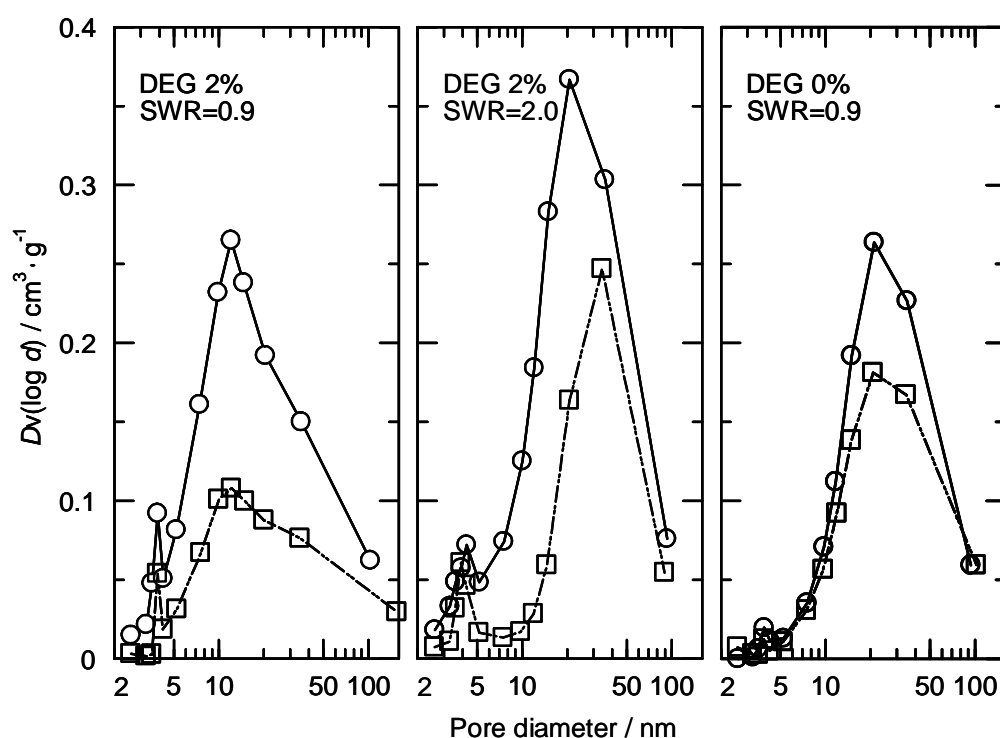


Fig.4- 5 Changes of Pore Volume with Pore Size Distribution of Hydrated Lime depending on Slaking Conditions between Before  $\text{SO}_2$  Absorption and After  $\text{SO}_2$  Absorption

○ : Before  $\text{SO}_2$  Absorption      □ : After  $\text{SO}_2$  Absorption  
Absorption time = 50min

本図より，a) DEG 添加量 2 mass%，SWR=0.9 の消石灰試料は  $\text{SO}_2$  吸収前後で小さい細孔から大きい細孔までほぼ一様に細孔容積の減少が認められる．また，b) DEG 添加 2 mass%，SWR=2 の試料では，とくに 10～30 nm において細孔容積の減少は大き



く、30 nm より大きい細孔径においては細孔容積の減少は比較的小さい。c) の消石灰試料では、10 nm 以下の細孔容積はほとんどなく、また細孔容積の全体的な減少度合いも小さい。

Table 1 に、a) ~ c) の 3 種類の消化条件の消石灰試料の SO<sub>2</sub> 吸収前の細孔容積を V<sub>1</sub>、SO<sub>2</sub> 吸収 50 min 後の細孔容積を V<sub>2</sub> とし、細孔容積の減少量を V<sub>1</sub>-V<sub>2</sub> として、それを当初の細孔容積 V<sub>1</sub> で除して細孔容積消費率 R<sub>c</sub> として示した。すなわち、細孔容積消費率 R<sub>c</sub> は(2)式で求められる。

$$\text{細孔容積消費率 } R_c = (V_1 - V_2) / V_1 \times 100 \quad (2)$$

Table 4-1 Relation between the Consumption of Pore Volume with Pore Diameter and SO<sub>2</sub> Absorbitivity of Hydrated Lime depending on Slaking Conditions

Slaking conditions			Before SO <sub>2</sub> absorption			After SO <sub>2</sub> absorption			Consumption of pore volume			SO <sub>2</sub> absorptivity
SWR	DEG	P ore volume		Total pore volume $V_1$	P ore volume		Total pore volume $V_2$	P ore volume		R ratio ( $R_c$ )		
-	mass%	-10nm $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	+10nm $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	-10nm $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	+10nm $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	-10nm $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	+10nm $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$(V_1 - V_2)/V_1 \times 100$ %	%	
a)	0.9	2	0.0693	0.153	0.222	0.0276	0.0771	0.105	0.0417	0.0759	52.7	65.9
b)	2	2	0.0406	0.227	0.268	0.0125	0.124	0.137	0.0281	0.103	48.9	63.5
c)	0.9	0	0.0150	0.175	0.190	0.0123	0.127	0.139	0.0027	0.048	26.8	44.0

さらに Table 1 には、a)~c) の 3 種類の消化条件の試料の SO<sub>2</sub> 吸収前、吸収後および消費された細孔容積を細孔径 10 nm 以下と 10 nm 以上に分けて示した。その結果、SO<sub>2</sub> 吸収前では細孔径 10 nm 以下を有する細孔容積は、消化条件 a) がもっとも大きく 0.0693 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>、b) の 0.0406、10 nm 以上の細孔容積については、消化条件 b) の 0.227 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> がもっとも大きく、a) は 0.153 である。ここではどのような細孔径の細孔が SO<sub>2</sub> 吸収に寄与するかを検討した。表 1 において、SO<sub>2</sub> 吸収後に消費された細孔容積について細孔容積の大きい順にならべてみると細孔径 10 nm 以下については消化条件 a) の 0.0417 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>、b) の 0.0281、c) の 0.0027 となる。また細孔径 10 nm 以上では b) の 0.103 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>、a) の 0.0759、c) の 0.048 の順となっている。一方、吸収時間 50 分の SO<sub>2</sub> 吸収率は消化条件 a) の 65.9 %、b) の 63.5 %、c) の 44.0 % の順となっている。本結果より、細孔径 10 nm 以下の細孔が SO<sub>2</sub> 吸収率により寄与していることが推察される。

Fig.4-6 は、Table 1 の細孔容積消費率 R<sub>c</sub> と SO<sub>2</sub> 吸収率との関係を図示したもので、前記の 3 種類の消化条件、すなわち a)、b) および c) の条件で作製した消石灰試料を用いて、それぞれ細孔容積を測定し、ついで SO<sub>2</sub> 吸収率を定量して、さらに SO<sub>2</sub> 吸収後

の試料の細孔容積を求めた。その  $\text{SO}_2$  吸収前後の細孔容積から前述の式を用いて細孔容積消費率  $R_c$  を求め、すでに測定した  $\text{SO}_2$  吸収率と合わせて、プロットしたものが Fig.4-6 である。Fig.4-6 は、横軸に細孔容積消費率をとり、縦軸に  $\text{SO}_2$  吸収率をとって前述の 3 点をプロットしたものであるが、直線上にのり、非常に良好な比例相関関係が認められる。今まで、消化条件によっては  $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積に相関関係が認められないことが多々存在したが、そのような場合でも細孔容積ではなく、細孔容積消費率  $R_c$  を用いれば、 $\text{SO}_2$  吸収率との関係は良好な比例相関が得られると考えられる。

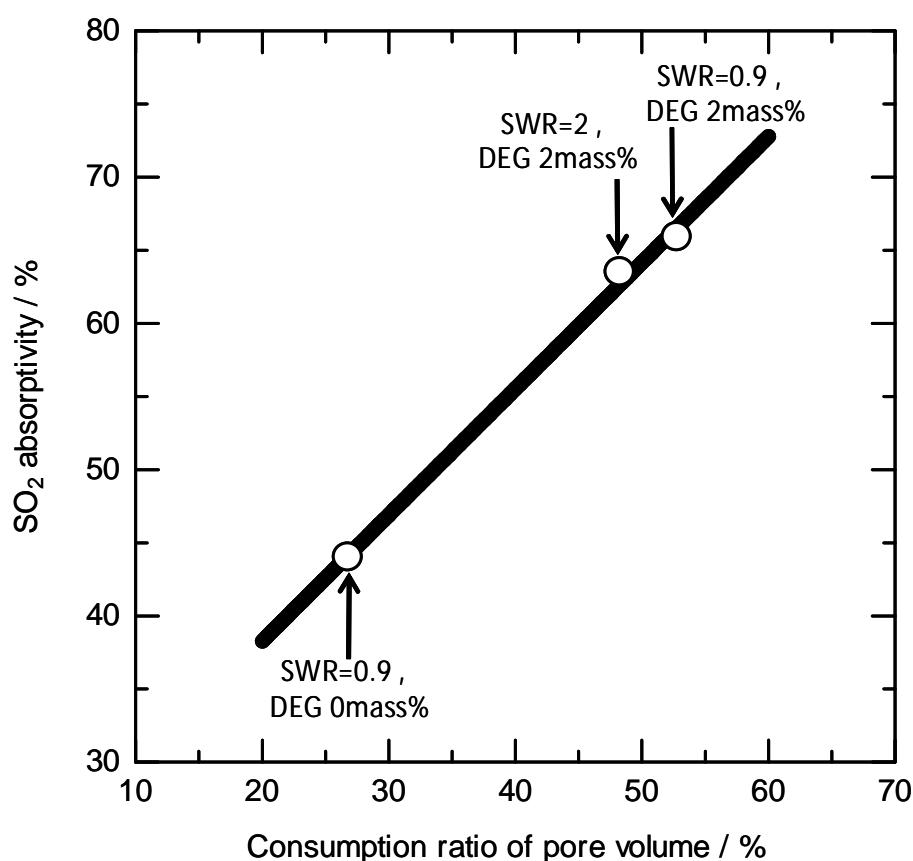


Fig.4-6 Relation between  $\text{SO}_2$  Absorptivity and Consumption Ratio of Pore Volume

#### 4 結論

本章では、つぎに示す代表的な 3 種類の消化条件で作成した消石灰試料の細孔特性と  $\text{SO}_2$  吸収能の関係を比較して、なぜ細孔容積と  $\text{SO}_2$  吸収率に相関性がないものが存在するのか、また細孔容積に代わる相関性のある指標は得られないのかを検討してきた。その結果を以下のようにまとめた。なお、Fig.1-1 より細孔容積と  $\text{SO}_2$  吸収率が比

例関係にあるものがつぎに示す消化条件 a)で、そうでないものが b)および c)である。

消化条件 a) DEG 添加量 2 mass% , SWR=0.9 ,

b) DEG 添加量 2 mass% , SWR=2 ,

c) DEG 添加量 0 mass% , SWR=0.9

- 1) 消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収能において、10 nm 以下の細孔が反応初期(10 min 以内)に吸収され、吸収速度も大きいと見られ、優れた性能を発揮するが、10 nm より大きな細孔径の細孔はそれより遅れて中期以降(10~30 min)に吸収されると見られる。消化条件 a)の消石灰には細孔径 10 nm 以下の細孔が多く、消化条件 b) および c)には a)より少ない。細孔容積の中の細孔径分布が重要で、細孔径 10 nm 以上の細孔が多いと  $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積との相関関係が悪くなる原因になると考えられる<sup>35)</sup>。
- 2) 前述の代表的な全く異なる 3 種類の消化条件による消石灰が  $\text{SO}_2$  吸収率と細孔容積消費率  $R_c$  との相関関係において、良好な直線上の比例関係が存在するので、ほかの消化条件の消石灰でも細孔容積消費率  $R_c$  は  $\text{SO}_2$  吸収率との相関指標になり得ると考えている<sup>35)</sup>。
- 3) 高反応消石灰の調整のための指針としては、消化条件 a)の SWR=0.9, DEG 添加率 2 mass % が最も好ましい。この消化条件による消石灰は細孔径 10 nm 以下の細孔が前述のように多く、 $\text{SO}_2$  吸収の初期反応性に富み、細孔径分布の全体が  $\text{SO}_2$  吸収によりバランスよく消費されているので優れた高反応性の消石灰調整指針になると考えられる<sup>35)</sup>。

# 終章

## 終章

### 1. 本研究における成果

我が国ではとくに現在、地球環境保全、省資源、省エネルギー等を十分考慮に入れた社会的活動が求められている。このような中で、ごみ処理関連では、最終埋め立て処分場の確保などがなかなか進まない状況下、焼却灰の大幅な減量化による最終埋め立て処分場の残余年数の延命化が社会的要求を満たす当面の手段となっている。

従来より、ごみ焼却灰の減量化に直結する  $\text{SO}_2$  等の有害酸性排ガスの乾式吸収除去に用いられる消石灰を例に挙げても、その高性能化の検討は 1900 年代後半より試みられているものの、序章でも述べたとおり、これらは生石灰の焼成条件あるいは生石灰の消化条件など製造メーカーのノウハウに準拠した検討例にすぎず、詳細かつ系統的な検討は行われていない。

そこで本研究では、消石灰を用いる酸性ガスの乾式吸収除去性能の向上を目指してこれまでのところ、主としてごみ焼却炉からの排気ガス中に含まれる  $\text{SO}_2$  の消石灰による乾式吸収除去効果とその高性能化を可能にする生石灰の消化条件ならびにこのときの生成する細孔構造を考慮に入れた製造指針に関する成果を得た<sup>35)</sup>。

以下に、各章ごとに得られた内容を要約して示した。

第 1 章では、都市ごみ焼却などによって排出される排ガス中の酸性ガス処理のための消石灰の高性能化の設計、製造の検討において、消石灰の製造における生石灰に対する消化水の質量比を  $\text{SWR}$  と定義し、 $\text{SWR}$  を 0.65 ~ 10 と広範囲に変化させて生石灰を消化し、このとき得られた消石灰の細孔容積、細孔分布および比表面積と  $\text{SO}_2$  吸収率との関連性を調べた。その結果、 $\text{SWR}=0.90$  付近で得られた消石灰は細孔容積および  $\text{SO}_2$  吸着率ともに極大値をとること、また細孔容積と  $\text{SO}_2$  吸収率の間には比例関係にあることなどが見出された。各種  $\text{SWR}$  条件で得られた水酸化カルシウム結晶子の大きさは  $\text{SWR}$  の増大に伴い増加するが、消石灰の細孔容積は結晶子サイズ 35 nm のとき極大値となった。この現象を説明するために、水酸化カルシウム結晶子サイズならびに結晶子の配置を考慮して細孔容積を推算するための簡易モデルを導出し、本モデルによって細孔容積を推算した。その結果、本モデルで推算した細孔容積は実測した細孔容積と比較的よく一致することを明らかにした<sup>27)</sup>。

第2章では、第1章において消石灰中の結晶子成長が細孔形成に関係することが判明したことから、結晶子成長の度合いと細孔容積、比表面積等との関係を詳細に調べるために、生石灰に対する消化水の質量比  $SWR=0.7, 0.9, 2.0$  と変化させた実験を行い、消化開始後 1 min から 90 min における水酸化カルシウムの結晶子サイズ、比表面積および細孔容積の経時変化を調べた。その結果、 $SWR=0.7$  では、水酸化カルシウムの結晶子成長速度は遅く、消化時間 90 min では細孔容積、細孔分布、比表面積はほとんど変化しないが、 $SWR=0.9$  では消化開始 15 min で結晶子は約 37 nm まで成長するが、それ以降では結晶子はほとんど成長しないことがわかった。一方、 $SWR=2.0$  で得られた水酸化カルシウムの結晶子サイズは相対的に大きく、消化時間とともに結晶子は成長し、90 min では約 46 nm を示した。また、水酸化カルシウムの比表面積は結晶子サイズにほぼ反比例して減少することが認められた。本結果と第1章で得られた消化水比  $SWR=0.9$  での消石灰の細孔容積との関係から、結晶子サイズ約 35 nm の消石灰に制御することによって  $SO_2$  吸収性に優れた消石灰が得られることが見出された。さらに、細孔分布、細孔容積、比表面積等は水酸化カルシウムの結晶子成長と密接な関係にあることが判明した<sup>28)</sup>。

第3章では、第2章において消石灰中の結晶子成長と細孔容積、比表面積等は密接な関係にあることがわかったことから、結晶子サイズを小さく制御するために生石灰の消化過程で反応遅延剤の有効性を検討し、このとき得られた消石灰の細孔特性と  $SO_2$  吸収性の関係を調べた。反応遅延剤の一例としてジエチレングリコール（以下 DEG と記す。）を用いた。実験では生石灰に対する消化水質量比を  $SWR=0.7, 0.9, 2.0$  に選び、この消化水に生石灰に対して 0.5, 2.0, 5.0, 10 mass% の DEG を添加し、消化時間を 1~90 min に変化させることによって得られた消石灰の比表面積、細孔容積および細孔分布等の細孔特性と  $SO_2$  吸収率との関係を調べた。その結果、消石灰の  $SO_2$  吸収率は  $SWR=0.9$  の条件下、DEG 含有率の増加に伴って大きくなるが、DEG 含有率 2.0 質量% 以上では一定となった。これに対して、消化水に DEG を 0.5 mass% 加えると消石灰の結晶子サイズは大きく減少し DEG 含有率 2.0 mass% 以上では約 15 nm のほぼ一定値に収められた、一方、細孔容積は DEG 無添加の場合と比べて、DEG を添加してもほとんど変化しなかった。とくに、DEG 添加によって得られた消石灰の 10 nm 以下の微小な細孔の存在割合は、DEG 無添加の場合に比べて大きくなること

がわかった。また、DEG 添加により水酸化カルシウムの結晶子の厚みは DEG 無添加の場合の約 1/2 になった。

以上、消化水に DEG を添加することにより消石灰の結晶子サイズは小さくなり、10 nm 以下の微小細孔の数が増えることによって  $\text{SO}_2$  吸収率が增大することを明らかにした。一方、DEG 添加によって得られた消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収率は増大するものの、細孔容積は DEG 添加、無添加にかかわらずほとんど変化しなかったことから、第 1 章で示した結果と矛盾することとなった<sup>34)</sup>。

第 3 章で明らかにしたように、細孔容積は DEG 添加、無添加にほとんど関係しないことから、第 1 章で示した結果と矛盾することとなった。第 4 章ではこの原因を調べるために、代表的な 3 種類の消化条件で得られた消石灰試料の細孔特性と  $\text{SO}_2$  吸収率および  $\text{SO}_2$  吸収により消費される細孔径分布ごとの細孔容積の時間的变化を 90 min 間にわたって調べた。その結果、消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収によって消費された消石灰の細孔径は 10 nm 付近以下に多く、しかも  $\text{SO}_2$  吸収開始後 20 min 間でその大半が消費されることがわかった。このことから、 $\text{SO}_2$  で吸収で消費された細孔容積と全細孔容積との比率を示す細孔容積消費率と  $\text{SO}_2$  吸収率との間には緊密な比例関係が存在することが示され、消石灰の細孔には  $\text{SO}_2$  吸収に有効なサイズが存在することが示唆された。

また、これらのことから、高  $\text{SO}_2$  吸収能を有する高反応消石灰の調整のための指針としては、消化条件として  $\text{SWR}=0.9$ 、DEG 添加率を生石灰に対して 2.0 mass% にすることによって形成される消石灰の細孔分布のうち  $\text{SO}_2$  吸収に有効な細孔径およそ 10 nm 以下の細孔が数多く生成し、 $\text{SO}_2$  吸収に大きく寄与していることが示された<sup>35)</sup>。

第 1 章から第 4 章までの研究検討の成果が実際に消石灰の高性能化にどのように表れているかをその経緯とともに以下に示す。

JIS 工業用特号消石灰は 1990 年代以前からごみ焼却炉排ガス乾式浄化用として乾式法で製造して用いられており、あるごみ焼却場での消石灰使用原単位は、ごみ 1 トンにつき消石灰約 25 kg であった。その後、1990 年代の半ば以降に開発された第 1 世代の高反応消石灰は消化水に反応遅延剤などを添加して乾式法で製造して比表面積は前述の JIS 特号消石灰の 2 倍以上に向上したが、そのごみ焼却場での消石灰使用原単位は 20 % ほどの向上にとどまった。しかるに、本研究により開発された高反応消石

灰は、SWR=0.9、DEG 2 %添加の半湿式消化法で製造され、JIS 特号消石灰と比較すると、比表面積は3倍、細孔容積は2.5倍、SO<sub>2</sub>除去率は3倍、さらにそのごみ焼却場での消石灰使用原単位は、ごみ1トンにつき消石灰8kgとなり3分の1以下にまで向上した。

## 2. 今後の検討課題

### 2.1 原料生石灰に含まれる不純物のSO<sub>2</sub>吸収に対する影響

今までごみ焼却炉の酸性ガス浄化用消石灰の原料となる生石灰は比較的CaO純度の高い、しかも生石灰の焼成度は水との反応性のよい軟焼のものが用いられてきた。

一般的に、石灰石に含有される不純物成分といわれるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOは石灰石の焼成、生石灰の消化にはその含有率によってはポーラスな軟焼の生石灰が得られない、あるいは消化されにくいことのような影響を与えることもあるといわれている。

しかし、それら不純物のSO<sub>2</sub>吸収に関する影響については、Siagi ら<sup>10)</sup>は石灰石に含まれるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は微量であれば、SO<sub>2</sub>吸収にはプラス効果が期待されるとしている。また、ドロマイト石灰のMgOはSO<sub>2</sub>吸収にはマイナス効果が述べられている。MgOは、通常の消化条件では水和しにくく、Mg(OH)<sub>2</sub>が生成しにくいので、SO<sub>2</sub>吸収にはマイナス効果になると考えられる。

石灰石の諸物性は、含有する不純物の含有率の影響ばかりでなく、その成因環境の影響も受けるといわれているので、与えられた石灰石を用いて焼成し、水和して消石灰を試作して、SO<sub>2</sub>吸収性への影響を石灰石の産地ごとに、しかも定量的に不純物含有率とともに検証していくのが原料生石灰に含まれる不純物とSO<sub>2</sub>吸収性の関係を確実に明らかにすることが課題として考えられる。

### 2.2 消石灰のSO<sub>2</sub>吸収に対するさらなる高性能化の検討

序章の「2.3.3 消石灰を用いる乾式排ガス浄化の検討例」において、Bausach ら<sup>19)</sup>は、排ガス中のNO<sub>2</sub>と消石灰との反応で生成した吸湿性のあるCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>がSO<sub>2</sub>ガスの吸収に寄与することを示し、比較的高い相対湿度が存在すればさらに効果が期待できるとしている。さらに、Liu ら<sup>18)</sup>は吸湿性のある成分としてCaCl<sub>2</sub>を消石灰とともに焼却炉排ガスに吹き込むことにより、消石灰のSO<sub>2</sub>ガス吸収性の向上に効果があ



ると述べている。

これらのことより，筆者らが検討している高反応消石灰の  $\text{SO}_2$  吸収性をさらに高性能化するためにはこれらの  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{CaCl}_2$  等の親水性の化合物を添加配合し，湿度調整を行いつつ，脱硫操作を行って  $\text{SO}_2$  吸収性能の向上について検証することなどが今後の課題に残されている。

## 2.3 その他の有害ガスへの適用性の検討

半導体，液晶パネルなどの製造工程からは， $\text{Cl}_2$ ， $\text{HF}$ ， $\text{BCl}_3$ ， $\text{ClF}_3$ ， $\text{WF}_6$ ， $\text{CF}_4$ ， $\text{SF}_6$ ， $\text{C}_2\text{F}_6$ ， $\text{NF}_3$  などのハロゲン系ガスが発生し，これらの有害酸性ガスは通常，水酸化カルシウム系の顆粒品，あるいは水酸化カルシウムに  $\text{NaOH}$ ， $\text{KOH}$  などを含浸させたソーダ石灰の顆粒品などによって吸収除去されている。

一般に，無機系酸性ガスの場合は，そのままアルカリ物質で吸収処理ができると考えられるが，有機系酸性ガスの場合には，前処理として有機物分解した後，無機系の酸性ガスにしてから，アルカリ系吸収除去剤による処理が必要になる。

前述のような半導体，液晶パネルなどの産業から発生するハロゲン系有害ガス対策のための吸収除去剤の開発を行うためには，これまで論じてきたごみ焼却炉排ガス用消石灰をそのままの形で適用するのではなく，触媒などとの併用による処理の可能性などの検討も必要となる。そのほか，消石灰と他の成分との組み合わせによる複合化も検討の余地がある。さらに対象となる有害ガスの吸収除去に最適な水酸化カルシウムの細孔径分布などの細孔特性の調整が検討課題に残されている。また，これらの検討を踏まえてハロゲン系有害ガス除去装置に適合するために装置等の専門メーカーとの共同開発も必要になると考えられる。

## 参考文献

## 参考文献

- 1) 環境白書 平成 20 年版 pp. 195-201 ,  
環境省ホームページ <http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h20/index.html>
- 2) 吉澤石灰工業(株) 高反応消石灰「カルミュー」カタログ
- 3) A. Wecker, Ecological Comparison between Hydrated Lime and Sodium Bicarbonate when used for Dry Flue Gas Purification, *Zement Kalk Gips International*, **62**(6/7-2009), pp.30-33(2009)
- 4) 環境報告書 2008 東京二三区清掃一部事業組合 千歳清掃工場 pp. 8  
<http://www.union.tokyo23-seisou.lg.jp/>
- 5) 環境報告書 2008 東京二三区清掃一部事業組合 中央清掃工場 pp. 2  
<http://www.union.tokyo23-seisou.lg.jp/>
- 6) 名古屋市鳴海工場整備・運営事業 要求水準書 P37  
[www.city.nagoya.jp/\\_res/usr/33532/nyusatsu.pdf](http://www.city.nagoya.jp/_res/usr/33532/nyusatsu.pdf)
- 7) 一宮市環境センター 「施設概要」  
<http://www.city.ichinomiya.aichi.jp/division/shisetsukanri/kankyocenter%20gaiyo.html>
- 8) 日本石灰協会資料 <http://www.jplime.com>
- 9) H.G. Shin, et al., Effect of Reactivity of Quick Lime on the Properties of Hydrated Lime Sorbent for SO<sub>2</sub> Removal, *Journal of Materials Science & Technology*, **25**(3), pp.329-332 (2009)
- 10) Z.O. Siagi, et al., The Effects of Limestone Type on the Sulfur Capture of Slaked Lime, *FUEL*, **86**(17-18), pp.2660-2666 (2007)
- 11) 藤森正大ら , 高比表面積消石灰製造技術の確立と工業化, *J. Soc. Inorg. Mater.*

*Japan.*, **6**(279), pp. 143-148 (1999)

- 12) 特許公報 特公平 6-8194 「水酸化カルシウムの製造方法」
- 13) 山下一夫, ごみ焼却排ガス用消石灰について, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan.*, **10**(307), pp. 412-419 (2003)
- 14) 特許第 3379649 号 「Ca(OH)<sub>2</sub> 粒子」
- 15) 特許第 3576160 号 「水酸化カルシウムの製造方法」
- 16) 特許第 4189390 号 「多孔質消石灰の製造方法」
- 17) 石原正行ら, 消石灰の SO<sub>2</sub> ガスとの反応性に対する粉体物性の影響, 第 12 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, **12**(2), pp. 619-621 (2001)
- 18) C.F. Liu, et al., Kinetics of the Reaction of Hydrated Lime with SO<sub>2</sub> at Low Temperatures : Effects of the Presence of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, *Ind. Chem. Res.*, **47**(24), pp.9878-9881 (2008)
- 19) M. Bausach, et al., Enhancement of Gas Desulfurization with Hydrated Lime at Low Temperature by the Presence of NO<sub>2</sub>, *Ind. Chem. Res.*, **44**(24), pp.9040-9049 (2005)
- 20) 日本工業規格 JIS- R-9001(2006) 工業用石灰
- 21) B.K. Gullet, et al., Pore Distribution Changes of Calcium-Based Sorbents Reacting with Sulfur Dioxide, *AIChE J.*, **33** 1719 (1987).
- 22) Sasaoka, E., Md. A. Uddin, S. Nojima, Novel Preparation Method of Macroporous Lime from Limestone for High-Temperature Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3639 (1997).
- 23) N. Mihara, S. Okumura, S. Ozawa, Y. Kojima, H. Matsuda, K. Kyaw, T. Iwashita,

- Y. Goto, COおよびH<sub>2</sub>雰囲気下でのセッコウの還元熱分解により再生したCaOのSO<sub>2</sub>吸収反応特性, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan.*, **11**, 272 (2004).
- 24) T. Murakami, ゴミ焼却炉における排ガス処理用消石灰, 粉体と工業, **36** No. 12, 61 (2004).
- 25) J. A. H. Oates, "Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses", Willey-VCH, (1998), p.219.
- 26) 特開 2004-161536 「ハンドリング性を改善した高反応性水酸化カルシウムの製造方法」
- 27) T. Iwashita, K. Choh, Y. Gotoh, M. Kubota, H. Matuda, 消石灰の細孔構造とSO<sub>2</sub>吸着特性に及ぼす消化水比の影響, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 300-305 (2007).
- 28) T. Iwashita, K. Choh, Y. Gotoh, M. Kubota, H. Matsuda, 生石灰の消化過程における消石灰の結晶成長と細孔形成の関係, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **15**, 351-356 (2008).
- 29) 特開平 9-156969 「微粉消石灰の製造方法」
- 30) 特開平 9-278435 「水酸化カルシウムの製造法」
- 31) 特開平 10-25112 「消石灰の製造方法」
- 32) 特開平 10-101331 「高反応消石灰及びその製造方法」
- 33) 特開平 10-152352 「微粒子状消石灰及びその製造方法」
- 34) T. Iwashita, K. Choh, Y. Gotoh, M. Kubota, H. Matsuda, 生石灰の消化過程における消石灰細孔形成とSO<sub>2</sub>吸収率に及ぼすジエチレングリコール添加の影響, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **16**, 145-151 (2009).

- 35) T. Iwashita , K. Choh , Y. Gotoh , M. Kubota , H. Matsuda 生石灰の消化で得られる消石灰の細孔特性の  $\text{SO}_2$  吸収率に及ぼす影響, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, in print (2010).