

アルミナ製品による環境負荷低減

住友化学工業(株) アルミナ製品・複合材料部
友 政 敬 雄
杉 本 昭 治
基礎化学品研究所
山 西 修
新 葉 智
(株)イージーエス 蘆 谷 俊 夫

Alumina Products to Reduce Environmental Impact

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Alumina Products & Composite Materials Department
Yoshio TOMOMASA
Shoji SUGIMOTO
Basic Chemicals Research Laboratory
Osamu YAMANISHI
Satoru NIPPA
EGS Co. Ltd. Toshio ASHITANI

Rising consciousness on environment has urged to develop various technologies that reduce environmental impact. The situation applies to alumina products and there are growing number of the applications that improve environment. In water the activated alumina is being used to reduce toxic chemicals such as arsenic and fluorine because it catches ions and hydrophilic compounds on its surface. The activated alumina is also effective to suppress generation and emission of dioxins in an incinerator. Here we introduce the applications of alumina products along with the other environment-conscious products such as honeycomb and halogen-free flame-retardant.

はじめに

地球環境意識の高まりの中、当社は経営方針に研究開発、製造、物流、廃棄の各段階で環境保護に努めることを宣言し、地球環境への貢献に取り組んでいる。また、技術的に環境規制の強化に対応する環境負荷低減が求められ、負荷低減効果を持つ材料、プロセスの検討開発が進んでいる。その中でアルミナ製品は、吸着特性等優れた機能を活かして環境負荷低減に関する種々の技術に応用されている。本報では、アルミナ製品を環境負荷低減に応用したプロセスや材料を紹介する。アルミナ製品は、水酸化アルミニウム、それを加熱して得られるアルミナとその成形体および酸、アルカリとの反応で得られるアルミニウム塩で構成される。

アルミナ製品の特徴について

水酸化アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:ギブサイト)は、単斜晶系の $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の白色粉末で、加熱により

210 付近から300 にかけて結晶中に約35%含まれている結晶水を急激に放出し熱分解する。この熱分解反応は吸熱反応であり、かつ多量の結晶水(水蒸気)を急速に放出するため、水酸化アルミニウムは樹脂やゴムに難燃性を付与する充填剤として使用されている。

活性アルミナ(Al_2O_3)は、スピネルまたは、スピネル類似構造を持つ、表面積の大きな白色粉末である¹⁾。水酸化アルミニウムの加熱によって活性アルミナが生成する時には、結晶水の脱離による収縮亀裂が粒子内に発生し、直径20~30 のメソ細孔を作る。また、粒子の間隙に起因するマクロ細孔をもつ。細孔分布は加熱条件、水酸化アルミニウム粒子の大きさを定めることにより制御できる²⁾。活性アルミナの結晶表面はOH基で覆われているため極性が高く、水等の吸着や微量不純物により活性の高い酸点、塩基点を生成する。また、上記細孔を持つため、BET比表面積は $100 \sim 350 \text{m}^2/\text{g}$ と大きい。活性アルミナの高表面積を利用して、触媒金属を細孔に微細に分散担持でき、細孔分布の制御も容易であるため、広く工業用触媒の担体に用いられている。乾燥剤、吸着剤、

第1表 アルミニウム化合物の環境用途への応用例

製品 : 水酸化アルミニウム : アルミナ : 活性アルミナ : アルミニウム塩

環境分野	発生源	物質	対策	アルミナ製品応用例	使用製品
水質汚濁浄化	工業排水	P、N、F、As 濁質	凝集沈殿法 吸着法	As、F等吸着 濁度低減	、
	浄水、飲料水	F、As 濁質	凝集沈殿法 吸着法	As、F等吸着 濁度低減	、
大気汚染浄化	クリーンエネルギー	水素	水素発生触媒	触媒担体	、
		SOx	燃料脱硫	触媒	、
	自動車等排ガス (移動発生源)	CO ₂	燃費向上	グリーンタイヤ 高強度Al用フィラー 耐圧プラグ センサー	
		PM(粒子状物質)	除塵	セラミック フィルター原料	
		水素	燃料電池	触媒担体	、
	工場、発電所等排ガス	PM	高温除塵	セラミックバグ フィルター原料	アルミナ ファイバー
		NOx HC・CO	脱硝触媒(移動発生源も同様) 酸化触媒	触媒担体	ハニカム
		SOx	排煙脱硫	吸着剤	赤泥
		水素	燃料電池	触媒担体 電池隔壁材料	、
	焼却炉等排ガス	ダイオキシン類 (SOx、NOxは 工場排ガスと同様)	ダイオキシン類発生抑制・飛散防止 高温炉 ハロゲン含有量の低減	焼却炉に噴霧 吸着床壁材 ノンハロ難燃剤	家庭用ゴミ袋 (スリアルパワー)
ゴミ焼却量削減		生ごみ処理 廃油再生	バイオ担体 吸着剤	、	
住居/建築材料	シックハウス 物質等	VOC吸着	吸着剤		

担体等には用途に応じて、球形、ハニカム等に成形して用いることが多い。

アルミナは、0.2 ~ 50 μm の六方晶白色粉末で、高温安定性に優れるため耐火物の主原料であり、高耐食性、高絶縁性、高硬度といった機能を利用し、セラミックス原料、研磨剤等に広く使用されている³⁾。

硫酸アルミニウム、PAC等のアルミニウム塩は、通常水溶液として使用される。例えば、硫酸アルミニウム液滴(pH2)は、水(pH6 ~ 8)に添加されると加水分解が進行しアコ錯体モノマーを経由して水酸化アルミニウムモノマーになる。アコ錯体モノマーは水素結合による架橋でポリマー化し、微細な水酸化アルミニウムの凝集体に成長する。生成する微細水酸化アルミニウム表面は、pHにより種々のイオンを吸着する。このためアルミニウム塩は凝集沈殿による濁質、微量有害イオンの除去に広く使用されている。

環境負荷低減用途への応用例

アルミナ製品を使用する「環境負荷低減」用途例は多岐にわたっている。ここでは、大気汚染浄化、水

質浄化の分野で対策に用いられているアルミナ製品の環境負荷低減用途の例を第1表に示す。

水質浄化用途では、凝集剤としてアルミニウム塩の凝集・沈殿機能を活用し大規模水処理設備における、浄水、工業排水の処理に使用されている。また、規模の小さい上水浄化設備では、活性アルミナの吸着能力を活かし低コストで、F、As等の微量有害元素の除去が行われている。

大気汚染浄化用途では、燃料の改質、燃焼排ガス浄化や削減等に用いられる。

燃焼炉用燃料としては化石燃料が主として用いられるが、酸性雨の原因の一つである硫酸酸化物は、原油等の化石燃料に含まれる硫黄に起因する。石油精製プラントでの、重油からの脱硫に、アルミナが触媒担体として使われている。次世代の究極のクリーンエネルギーとして「水素」が注目されているが、水素の合成(水素気改質)にも、アルミナが触媒担体として用いられる。水素気改質反応は高温水熱条件であり、担体にとって厳しい反応条件であるため改良が進められ、当社でも好適な担体を見出しつつある。

燃焼排ガスの発生源としては、自動車等の移動発生源と、発電所等の化石燃料を用いる固定発生源、ゴミ焼却炉等の廃棄物焼却処理を目的とする固定発生源に大別できる。

移動発生源の排出ガス総量削減はCO₂削減につながる。これには自動車の燃費の向上が効果がある。自動車走行において、空気抵抗とともに転がり抵抗によるエネルギーロスが大きい。タイヤに、シリカ、水酸化アルミニウムなどの微粒子を添加すると、タイヤの転がり摩擦が下がり燃費が向上することが見出されている。乗り物全体の軽量化のためにアルミニウム金属にアルミナ等の微粒子を添加して強度を上げた軽量部品が開発されている。また、燃焼効率の良い希薄燃焼システムでは、繊細な燃焼制御のための燃焼状態検知センサーや着火プラグにアルミナセラミックが用いられ、着火効率改善のためにプラグの高耐電圧化等の改良が進められている。

移動発生源から排ガスを浄化するために、貴金属の排ガス浄化触媒が用いられている。優れた排ガス浄化機構が開発され、アルミナはコージライトハニカムに塗布されて、貴金属を担持する触媒担体として用いられる。ディーゼルエンジンより発生する粒子状固体の除去用セラミックスフィルター、触媒担持ハニカムにはコージライトが用いられる。

発電所のような固定発生源では、排ガス総量削減のための効率向上を目指して種々の技術開発がされている。その一つとして高温排ガスの利用を目的として、その中に含まれる燃焼飛灰を除去するためにアルミナファイバーを使った高温バグフィルター/フィルターが検討されている。また、クリーンエネルギーである水素を燃料とする燃料電池(熔融炭酸塩型)の開発が進められており、リチウムアルミネート等のアルミニウム化合物が、電池部材(隔壁)に用いられる。

廃棄物の焼却炉から出る排ガスの負荷低減のためには、通常の排気ガス処理に加えて、ハロゲンを含む廃棄物の燃焼ガスから発生するダイオキシン類対策が必要である。その一つとして、水酸化アルミニウム/活性アルミナが炉内でのダイオキシン類発生抑制、飛散防止に効果があることを確認し実用化されつつある。一方、ダイオキシン生成を減少させるためには廃棄物中のハロゲンを減らすことも重要である。現在、樹脂用難燃剤はハロゲン化合物とアンチモン化合物の組合せが中心であるが、最近はノンハロ(ノンハロゲン)を目指して水酸化マグネシウムと共に水酸化アルミニウムが環境負荷の低い難燃剤として注目され、オレフィン系樹脂への適用が鋭意検討されている。

以上のようにアルミナ製品は、環境負荷低減に幅広く使われているが、本報ではアルミナ製品の吸着性、凝集性を利用した応用例として、凝集剤の改良、ダ

イオキシソ類対策、アルミナハニカム応用、ノンハロ難燃材開発について紹介する。

水質浄化用途について

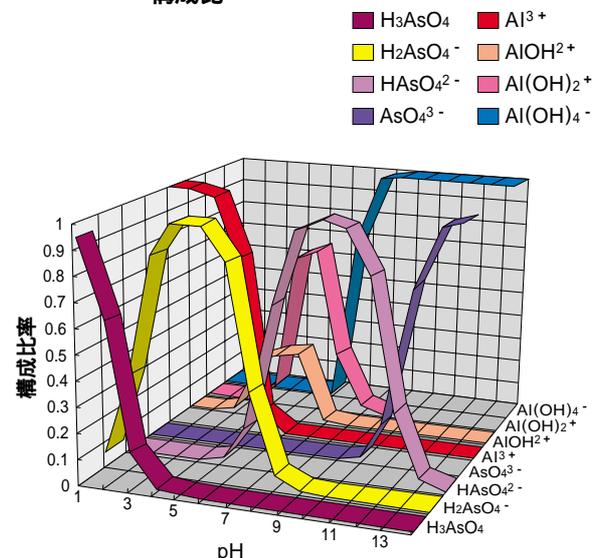
河川水を浄化して水道水を得る上水処理及び工業排水を排水基準に適合させる排水処理には凝集沈殿法が一般的で、通常活性炭吸着とアルミニウム塩による凝集沈殿を併用している。比較的規模が小さく、特定の微量有害イオン(砒素、フッ素、リン等)の除去が求められる浄化設備では、活性アルミナを用いた微量有害イオン除去が行われている。活性アルミナを用いた固定床による吸着法を適用すると設備がコンパクトにできるので処理費を低減できる場合が多い。

1. 大規模処理場での浄水処理機構

大規模浄水場で用いられる凝集沈殿方式は通常塩素による酸化・滅菌作用凝集剤による濁質や砒素などの有害イオン性物質の共沈作用、活性炭による脱色、脱臭作用によって浄化するものである。凝集剤は原水中の濁質(主に珪酸コロイド)除去を目的に添加するが、実質的には凝集剤の添加によって生成する水酸化アルミニウムの沈殿に砒素、フッ素等の有害イオンの大部分とフミン酸の一部が吸着されており、濁質除去工程が有害元素やフミン酸除去工程を兼ねる役割を果たしている。

砒素化合物は溶解度が大きいため最も除去し難い元素である²⁾。凝集沈殿法は水酸化アルミニウム表面に砒素を吸着して共沈させ濾過分離する方法である。第1図に水溶液のpHと砒酸種及びアルミニウム種の間接関係を示す。アルミニウムイオンの加水分解過程で

第1図 砒酸イオン及びアルミニウムイオン種の構成比

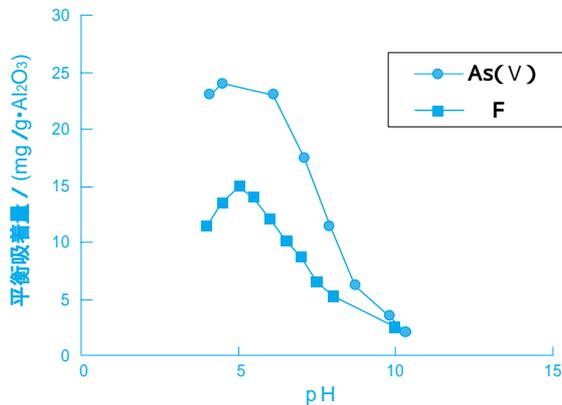


アルミニウム成分は硫酸アルミニウムを生成し、ポリマー鎖の残部は水酸化アルミニウム沈殿に成長するので硫酸アルミニウムが水酸化アルミニウム沈殿表面に吸着共沈する形でとりこまれ水溶液中の砒素はほぼ完全に沈殿する。

2. 吸着法による微量有害元素の除去について

水中で活性アルミナの表面は、水和により水酸化アルミニウムの表面の吸着機能と同等の機能を発現する。これを利用した固定床による飲料水中の砒素(As)、弗素(F)の除去は米国で実用化され、我が国でも普及し始めている。活性アルミナによる吸着では、第2図に示すように平衡吸着量の大きいpH = 5 ~ 6に原水pHを調整すると最大の吸着量が得られる。活性アルミナの物性改良による吸着量向上と、実際の使用を仮定したAs、F共存下でのテスト結果について紹介する⁴⁾。

第2図 活性アルミナの平衡吸着量 対 pH



(1) 実験方法

愛媛県新居浜市の地下水(As = 0, F < 0.1, Si = 4.5mg/l)に所定量の硫酸ナトリウム又は弗化ナトリウムを添加し、塩酸又は苛性ソーダでpH5.5又はpH7.5に調製し、第2表に示す5種の原水を調製した。次に内径5cmのカラムに第3表に示す活性アルミナを充填し、第2表に示す条件で5種の原水を通水し吸着テストを行った。ここでアルミナpHは、活性アルミナを水に浸漬した時の浸漬水のpHを示している。

第2表 供試原水と通水条件

区分	項目	原水1	原水2	原水3	原水4	原水5
原水の水質	pH	5.5	7.5	5.5	7.5	5.5
	As (mg/l)	0	0	0.05	0.05	0.05
	F (mg/l)	1.5	1.5	<0.1	<0.1	3.0
通水条件	SV (h ⁻¹)	10	5	10	5	10
	充填厚(cm)	5	5	5	5	100

第3表 活性アルミナ物性

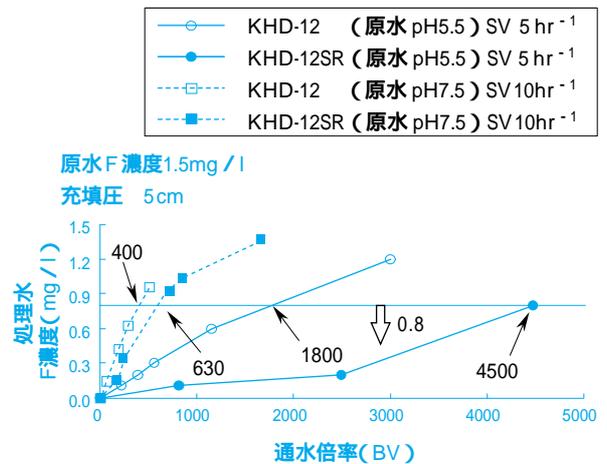
物性項目	アルミナ pH	中心粒径 (mm)	BET比表面積 (m ² /g)	充填密度 (g/cm ³)
サンプル名				
活性アルミナKHD-12	9.8	1.7	306	0.85
活性アルミナKHD-12SR	6.1	1.7	319	0.86

(2) テスト結果

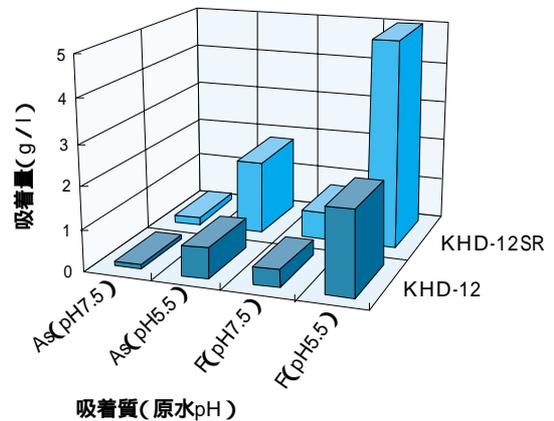
< アルミナ pH の吸着量への影響 >

Fの活性アルミナによる吸着結果を第3図に示す。Fでは原水pH5.5の吸着量は原水pH7.5の場合より多かった。また、アルミナpHを中性に改良したKHD-12SRの方が高い吸着性能を示した。Asについても同様の傾向であった。破過までの積算した吸着量と比較すると、第4図に示す如くKHD-12SRは、従来品の約2倍のAs及びFを吸着する。アルミナpHは、原水との界面における粒子側のpHに該当すると考えられる。従って原水のpHを変えると同様に、アルミナ自体のpHをアルカリ性から中性に変えると吸着量が向上することがわかった。

第3図 F吸着試験 処理水F濃度 対 通水倍



第4図 破過するまでの吸着量

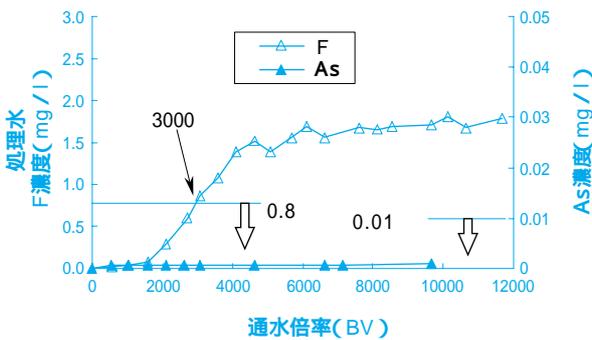


< As、F 共存下での挙動 >

現実の地下水ではAs とF は共存するため、As、F 共存下での吸着挙動を調べた。As はF より優先的に吸着するのでF が共存してもAs の吸着量は殆ど減少しないことを第5図は示している。従って、通常低As 濃度・高F 濃度の共存系では、一般的に高濃度であるF によって活性アルミナのライフが決まることがわかった。

第5図 As・F 共存系の吸着試験結果

原水 F 濃度1.5mg/l、原水 As = 0.05mg/l、原水 pH = 5.5



以上より、本来弱アルカリ性の活性アルミナを中性に改良すると、As 及びF の吸着量が約2倍に増加すること、地下水中に含まれる程度のF はAs 吸着を殆ど妨害しないことがわかり、As、F 共存下で有効に使用出来ることが確認できた。

大気浄化用途

酸性雨、地球温暖化、ダイオキシン類問題と大気浄化に関する課題は多く、大気汚染防止のために排出ガス基準は厳しく管理されている。化石燃料を用いる自動車、発電所関係は触媒等で排ガス浄化対策している。廃棄物焼却施設では、規制強化により規模毎の管理が必要となった。さらに、ダイオキシン類対策特別措置法によりダイオキシンに対しては総合対策が必要となった。ダイオキシン類は、生成を防ぐことが最も重要であるが、既存設備を規制に適合させることも急がれている。また、ダイオキシンの原因であるハロゲンを使わない材料の開発の動きも顕著である。

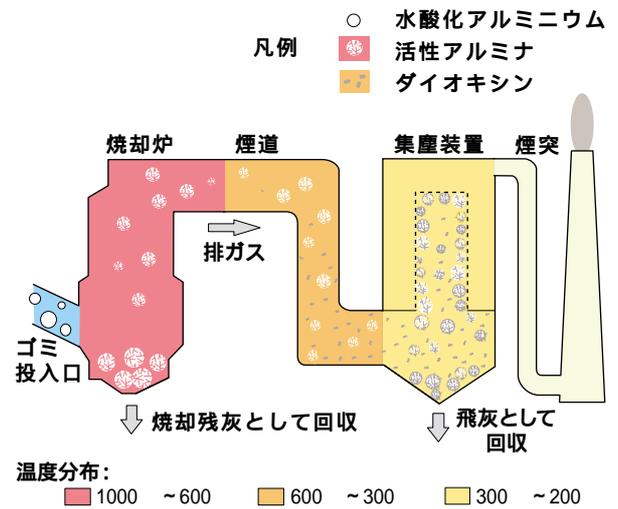
1. 排ガス浄化用途について

既存の焼却炉に使用でき、ダイオキシン類発生抑制・飛散防止効果を持つ水酸化アルミニウム/活性アルミナについて紹介する。また、小型焼却炉等、被毒物質が発生しやすい炉の排ガス処理に用いられる活性アルミナ八ニカムについて紹介する⁵⁾。

(1) 焼却炉でのダイオキシン発生抑制・飛散防止

ダイオキシン類特別措置法では、従来型の炉においても集塵装置の改良、ダイオキシン類吸着材や分解触媒など対策が求められている。その中で筆者らは焼却炉のダイオキシン発生抑制・飛散防止に水酸化アルミニウムが効果を持つことを見出した。(吸着プロセスモデル: 第6図)さらに、特殊水酸化アルミニウムを樹脂と複合化してゴミ袋とすることで、特に設備を必要とせずに水酸化アルミニウムを炉内に投入できるなど応用範囲が広がった。

第6図 水酸化アルミニウムによるダイオキシン吸着プロセス



① 基礎テスト結果

カラムテストによってモデル的にダイオキシン類等排ガス中有毒物質発生抑制効果、飛散防止効果について確認した。

< ダイオキシン類等発生抑制効果 >

ダイオキシン類は焼却炉排ガス中に含有される未燃焼生成物が前駆体となって発生するため未燃焼生成物を低減することでダイオキシン類の発生が抑制されることが報告されている。CO を未燃焼生成物モデルとし活性アルミナによる燃焼促進効果をカラムテストで調べた結果を第7図に示す。CO:100ppm 含有高純度Air を600 に加熱した活性アルミナ充填カラムに流入した結果、30分経過後のカラム出口でCO₂のみが検出されCO が検出されず、その後も継続してCO は検出できなかった。これらのことから活性アルミナの存在で燃焼が促進されCO を酸化したと考えられ、燃焼時、活性アルミナが焼却炉内で可燃物と共存することによって燃焼が促進され、未燃焼生成物の発生を抑制することが予想できる。

< 排ガス中ダイオキシン類等の吸着効果 >

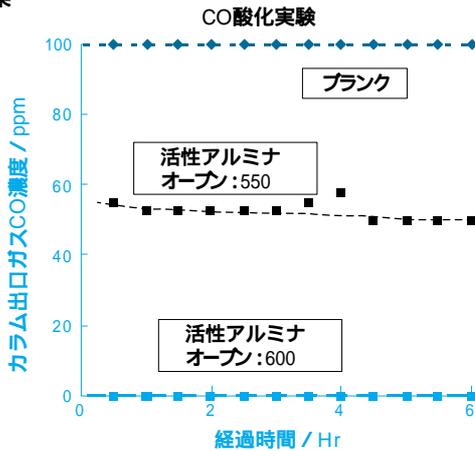
活性アルミナのダイオキシン類吸着能を調べるため、第8図に示したカラムテストを行った。活性アルミナは

第7図 燃焼促進効果実験結果

実験条件

ガラス製カラムに吸着剤を所定量充填。
550 ~600 のオープンにカラムを設置、CO : 100ppm
含有 Air を400cm³/min で流入。
30 min 経過時点での排ガス中HCl 濃度を検知管にて測定。

実験結果

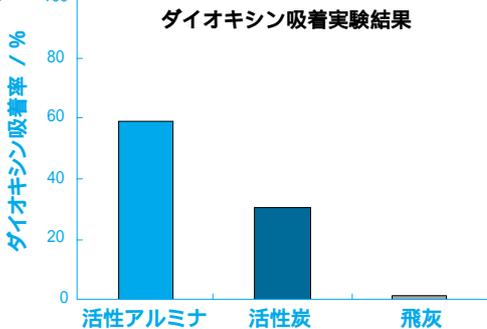


第8図 ダイオキシン吸着効果実験結果

実験条件

ガラス製カラムに吸着剤を所定量充填。
200 のオープンにカラムを設置、キャリアガスを流し
ダイオキシン/n-ヘキサン溶液を注入。
供試ダイオキシンは1,3,6,8, -TCDD、1,2,4,7,8, -PeCDD、
1,2,6,7, -TCDF、1,3,4,7,8, -PeCDFを等量混合したもの。
5 min 経過後オープンを冷却し、吸着剤に付着した
ダイオキシン量を分析。

実験結果



活性炭や飛灰と比較して吸着率が約2倍になっており、優れたダイオキシン類吸着能を示す。テストした活性アルミナ、活性炭の細孔径分布の極大値が活性炭は5、活性アルミナは30で、飛灰は細孔を持たない。BET比表面積はそれぞれ1200m²/g、120m²/g、1m²/gであった。このことから、活性炭は高比表面積を有するものの細孔径が小さいため分子サイズの大きなダイオキシン類分子に対し十分に吸着能力を発揮できないが、活性アルミナは細孔径が大きく、比較的大きな比表面積を有するため高い吸着能を示すと考えられる。

② 焼却炉での実証テスト

カラムテストで効果を確認した活性アルミナのダイオキシン類吸着能、燃焼促進効果を実証するため、実稼動しているごみ焼却施設にてテストを行った。

テストの手順を第9図実験概要に示した。水酸化アルミニウムをごみホッパーから投入して排ガス及び灰の分析を行い、水酸化アルミニウムを添加しない場合の分析値と比較した。

< 排気ガス及び灰分析結果 >

排ガス分析結果を第9図に挙げた。水酸化アルミニウム添加時は無添加時と比較してダイオキシン濃度、CO濃度、HCl濃度が低減していることが分かった。飛灰に含まれていたダイオキシン濃度も水酸化アルミニウム添加時は低くなっていることが分かった。活性アルミナによるHCl吸着効果、燃焼促進によるダイオキシン類発生抑制効果、ダイオキシン類吸着効果が実炉テストにおいても確認できた。

第9図 A清掃組合での水酸化アルミ投入実験結果

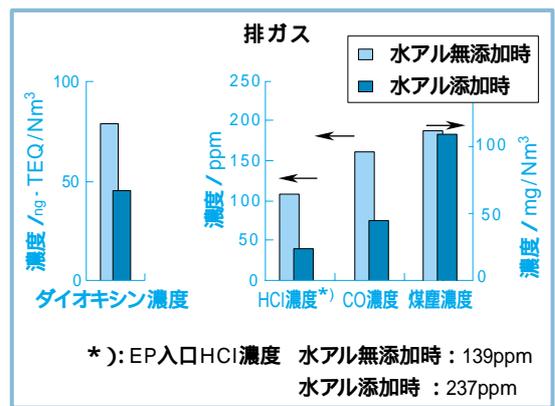
実験概要

ごみ3.7t / Hr に対し水酸化アルミニウムを37kg / Hr の割合で焼却炉に投入し、排ガス中および灰中ダイオキシン濃度を測定した。

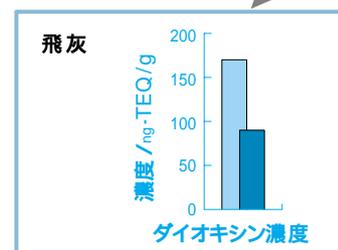
・焼却施設概要 焼却炉：全連続型ストーカー式炉 90t / 24h 処理
集塵装置：マルチサイクロン、電気集塵機

結果

・排ガス分析結果



・灰分析結果



<排気システムへの応用>

水酸化アルミニウムの炉内への投入だけでなく、活性アルミナ固定床を用いて排ガス中からダイオキシン類の吸着除去を試みた。テスト結果を第4表に示す。活性アルミナを固定床吸着剤に用いることで、処理後の排ガスのダイオキシン類の濃度が3.8ng-TEQ / Nm³ から、0.042ng-TEQ / Nm³ に減少することが分かった。この値は廃棄物処理法に基づく省令に定めた処理能力4t / Hrの新設焼却炉の維持管理基準である排ガス中ダイオキシン濃度0.1ng / Nm³ 以下の値であり、活性アルミナが優れたダイオキシン吸着能を示すことがわかった。また、活性炭より吸着効果が大きいことが確認できた。

第4表 固定床吸着剤の比較

測定方法：焼却炉煙道ガスを濾紙により粒子状ダイオキシンを除きテストに用いた。
ガス状ダイオキシンを含む上記ガスを吸着塔に通し、出口濃度測定を行った。

測定条件：固定床体積 1000cm³
ガス流量 0.8Nm³/Hr SV 800Hr⁻¹

測定結果

測定項目		固定床吸着剤			
項目	単位	吸着剤なし	活性アルミナ	活性炭	
吸着剤物性	BET比表面積	m ² /g	-	143	850
	充填量	g	-	789	540
測定値	排ガス中ダイオキシン(等価濃度)	ng-TEQ/Nm ³	3.8	0.042	0.21
	排ガス中酸素濃度	%	13.4	13.4	13.4
	比表面積換算吸着量	ng-TEQ/m ²	-	0.0704	0.0113

複合材への応用

粒度分布、熱分解特性を制御した特殊な水酸化アルミニウムを用い、成形・加工条件を工夫することで、発泡などのトラブルなしに、水酸化アルミニウム高充填樹脂成形体を製造する技術を確認した。同時に、その熱分解機構を検討し、加熱時の脱水反応により得られる活性アルミナが吸着材として非常に有効に機能することを見出した。応用製品として水酸化アルミニウムを充填したごみ袋「スイアルパワー®」を上市した。ごみ袋に水酸化アルミニウムを含有させることで、ごみ量に対応した水酸化アルミニウムを焼却施設に特別な投入装置を取り付けることなく投入できる。

また、ポリプロピレン製中空合成樹脂板や発泡樹脂板は曲げ剛性が高く、軽量で、防水耐水性に優れた広い分野で使用されている。水酸化アルミニウムを含有させることにより、これらポリプロピレン製中空

樹脂板や発泡樹脂板は、焼却時に有害物質を発生しない特性に加え、吸着効果により環境負荷物質低減に貢献できると考えている。

(2) 活性アルミナハニカム

通常、気相で用いられる触媒の形状としては、ガス流に対する圧力損失が少ないことがあげられ、これにはハニカム構造が最も適している。

触媒担体として活性アルミナハニカム(第5表)は、ハニカム全体が担持可能な物質であるという特長を生かし、耐被毒性触媒、耐熱性触媒、重金属担持触媒等の担体として展開が期待される^{6,7,8}。

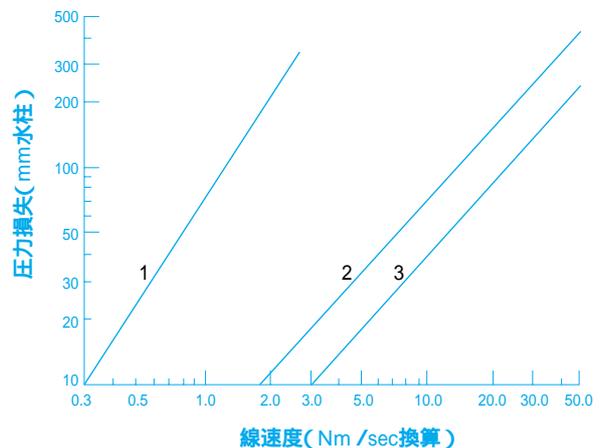
第5表 活性アルミナハニカムの物性

活性アルミナハニカム	
BET比表面積 /m ² g ⁻¹	130
細孔容積 /cm ³ g ⁻¹	0.4
圧壊強度 /kg・cm ⁻²	100
耐熱衝撃性 /	300

<ハニカム担体と球状担体の比較>

第10図にハニカム担体(当社製造SAH)と市販球状担体の圧力損失を示した。ハニカムは、球状担体とくらべ圧力損失が非常に小さく、高流量条件下でも触媒層高を大きくすることが可能である。通常球状、ペレット状触媒のSV値は20,000hr⁻¹であるが、ハニカム状自動車触媒の場合SV値が100,000hr⁻¹以上の高い領域でも使用出来る。

第10図 ハニカム担体と球状担体の圧力損失

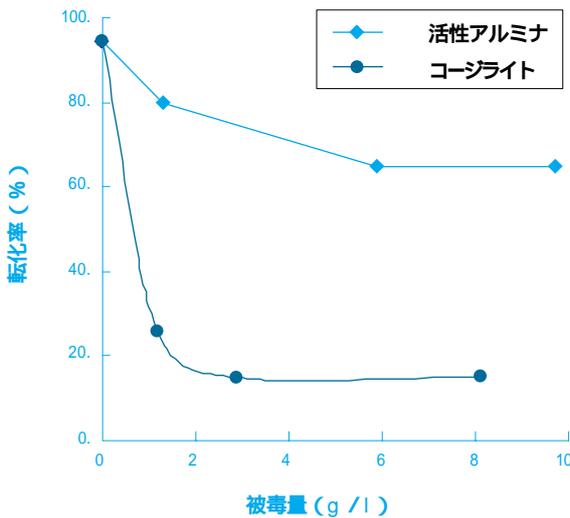


担体	触媒層の高さ
1. 球状(2~4mm)	10cm
2. ハニカム(2mm孔径)	10cm
3. ハニカム(2mm孔径)	5cm

<ウォッシュコートタイプ触媒との比較>

コーゼライトなど表面積の小さいハニカムを触媒化する場合、高表面積のアルミナ等をハニカム表面に塗布(ウォッシュコート)し、塗布したアルミナ層に触媒金属を担持する。活性アルミナハニカムおよび市販コーゼライトハニカム(活性アルミナをウォッシュコートされたもの)にPtを担持した完全酸化反応触媒として被毒性を比較した。触媒活性(転化率)試験結果を第11図に示す。

第11図 被毒性に対する触媒担体の効果



活性アルミナハニカムより得た触媒は、コーゼライトハニカムより得た触媒に比較して、被毒耐性が著しく大きかった。排ガスより飛来する毒物は、触媒表面の約20 μ mに析出していた。活性アルミナハニカム触媒ではPtが触媒表面から150 μ m深さまで存在するようPtの分布を制御しているのに対し、コーゼライトハニカム触媒では、ウォッシュコート層(約10 μ m)のみにしかPtが存在しない。そのため、短時間で触媒が被毒されてしまったと考えられる。以上のテスト結果より、活性アルミナハニカムでは触媒成分を表面から深い部分まで担持でき耐被毒性を向上できることがわかる。

その他、活性アルミナハニカムは、ダストを伴う排気ガスの触媒担体、吸着材等にも優れた特性を示すと考えられる。

2. ハロゲンの削減について

水酸化アルミニウム、アルミナは、樹脂、メタルなどのマトリックスに充填することで、硬度、強度、難燃性、透明感等の物理的性質、化学的性質を付与する用途に用いられる。

水酸化アルミニウムは、従来のハロゲン化合物に変わり低コストでかつノンハロゲンの環境に優しい添

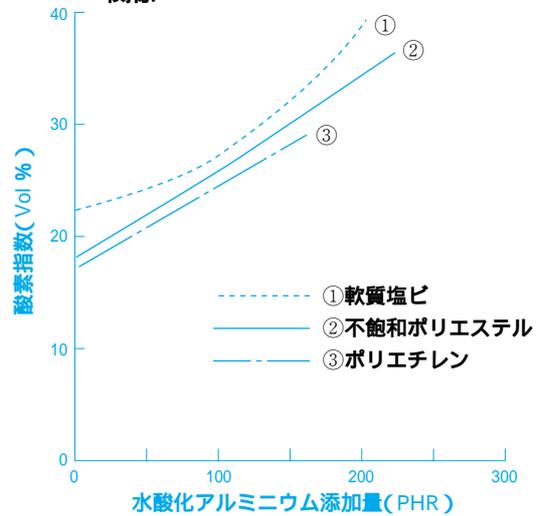
加型難燃剤として注目されている。用途につき紹介する。今後は難燃効果の向上に加え低発煙性、高充填性、高耐熱性、複合化等の技術開発を進めて行く必要があると考える。

(1) プラスチック用難燃剤用途

建材、内装材およびケーブル被覆材等は法規制や業界自主規制により厳しい難燃性が要求されており、規制はさらに発煙性や発生ガスの成分にまで及びつつある。

プラスチックの難燃化指標として、充填部数と酸素指数との関係を第12図に示す。水酸化アルミニウムの配合によって酸素指数が上昇し難燃性を高めていることがわかる。

第12図 水酸化アルミニウム添加量と酸素指数の関係



同じ充填部数でも微粒子ほど難燃効果がある。しかし微粒子化により樹脂との混合分散性に問題が生じる場合がある。この対策として、粒子の形状を改良し樹脂/水酸化アルミニウム混合粘度を下げたり、粒度分布を操作して粒子が密に充填できるよう工夫する方法がとられる。析出法により粒径制御された角のない丸い形状の水酸化アルミニウムは低粘度化に効果的である。一般的には粒子表面を各種カップリング剤、脂肪酸誘導体等で処理して樹脂との親和性を向上させることが実施されている。

(2) 電子・電気部品分野用途

電子・電気分野では、水酸化アルミニウムは主にプリント配線板、昇圧トランスのコイル含浸樹脂等に配合されている。この分野での要求物性は、難燃性に加え、電気絶縁性、耐熱性等である。特に、プリント配線板(エポキシ系積層板)では、電子部品実

装時に溶融したハンダで基板に充填した水酸化アルミニウムが熱分解し基板に割れや膨れが生じる可能性がある。そのためハンダ溶融温度まで熱分解を起こさない耐熱性が要求される。水酸化アルミニウムの耐熱性を上げる手法として、含有不純物であるNaを通常の1/4以下にコントロールして脱水開始温度を高温にシフトさせる方法や、粒子の粉砕度を制御する方法等が実施されている。

おわりに

以上、アルミナ製品の環境負荷低減への応用例を紹介した。今回は、既存設備に機能を付加する技術が中心である。今後、規制強化が進むと、既存設備の排出物を低減・除去するプロセスから、本質的に排出物を発生させない新規プロセス設備への転換が必要となる。その用途においても、セラミックス材料として、アルミナ製品に対しニーズが広がっている。排出物発生量を減らすことのできる焼却炉の高温化には、セラミックス技術の進歩が不可欠である。また、焼却炉、内燃機関の管理には、各種セラミックセンサーを使用している。また、触媒開発においても担体への要求が高まっている。これらセラミックス材料としてプロセス・制御技術ニーズに答えることで、環境負荷低減にさらに貢献できると考えている。

また、本報では触れなかったが、当社経営方針に

もあるように、化学メーカーにとって、製品のライフサイクル全体にわたるマネジメントは重要である。ここに紹介した製品についてもライフサイクル全体を見渡し環境負荷を考えた技術開発(使用済み材料の処理方法等)が為されている。

応用例からわかるようにアルミナ製品は装置・プロセスの一部として用いられるため、製品開発にはユーザーニーズの的確な把握が重要である。ニーズにあわせた製品を開発していくことで地球環境問題に貢献していきたいと考えている。

最後に、本報執筆に、助言、協力いただいた、明星化工株式会社 浜野様には、この場を借りてお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 山西 修ら：住友化学II, 22(1993)
- 2) 最新吸着便覧, p636
- 3) 堀ノ内 和夫ら：住友化学II(1998)
- 4) 芦谷 俊夫ら：第48回全国水道研究発表会要旨集 pp.114(平成9年6月)
- 5) 新葉 智ら：工業材料, 47(5) 95(1999)
- 6) 山田 興一ら：日本化学会誌 No9 1486(1981)
- 7) 山田 興一ら：住友化学 I 41(1979)
- 8) 浜野 誠一ら：日本工業技術振興協会 新無機材料部会 第64回定例会講演資料 pp.13

PROFILE



友政 敬雄

Yoshio TOMOMASA

住友化学工業株式会社
無機工業事業部 アルミナ製品・複合材料部
主席部員



新葉 智

Satoru NIPPA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主任研究員



杉本 昭治

Shoji SUGIMOTO

住友化学工業株式会社
無機工業事業部 アルミナ製品・複合材料部
主任部員



蘆谷 俊夫

Toshio ASHITANI

株式会社イージーエス
開発センター
上級専門職



山西 修

Osamu YAMANISHI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主席研究員