A New Estimation Method for the Powder Yield Locus of the Deposited
Dust Layer in Electrostatic Precipitators and in Bag Filters

by

Kazutaka MAKINO, Masaharu YAMADA, Masayoshi KAWAHARA
and Kohtaro KURAMITSU

(Dept. of Chem. Eng. for Resources, Mining College, Akita University)

The fuel change from oil to coal in industry has made coal combustion fly ash pollution and handling one of the most urgent problems requiring solution. In this paper which concerns coal combustion fly ash pollution, the problem of the design of electrostatic precipitators and bag filters is fundamentally and systematically discussed. Wherein, in order to fill the gap between powder properties under consideration and the design of electrostatic precipitators and bag filters, a new concept of the compression operating line is introduced and applied in combination with the statistical powder yield model presented by the authors, which has been experimentally checked using about 30 kinds of industrial powders.

The new estimation method for the powder yield locus of the deposited dust layer in electrostatic precipitators and bag filters is illustrated by example to the design of these units. The features of this design problem are considered to be similar to that of other chemical engineering plants such as distillation and absorption towers.

研究報告

有機シリル塩化物で表面処理したシリカゲルの毛管構造*

The Pore Structure of Silica Gels Surface-treated with Organosilyl Chlorides

宇津木 弘**
Hiroshi UTSUGI

遠藤 敦**
Atsushi ENDO

鈴木 昇**
Noboru SUZUKI

矢挽 忠雄**
Tadao YABIKI

小野 智明**
Tomoaki ONO

1. 緒言

無孔性粉体への N_2 または Ar 吸着等温線を基準として多孔性粉体への吸着等温線を比較し, micropore あるいは mesopore についての見解を得ようとする試みは α_s -プロット法として Sing らにより提出されている^{1,2)}。 α_s 法とは無孔性粉体への吸着等温線を標準等温線としてその比圧 0.4 での吸着量 $n_{0.4}$ を基準として比圧 x の吸

着量 n との比を $\alpha_s = n/n_{0.4}$ として各 x について求め検討試料の等温線の比圧を α_s に置き換えてプロットし標準等温線と比較する方法である。これらの基本的な考え方は, 多孔性粉体への等温線は micropore への吸着等温線と平滑表面への吸着等温線と毛管凝縮による吸着等温線を合成したものから成ると考えていることである。この考えに従えば micropore と macropore とから成る粉体への吸着等温線は図 1 (A) の (a) で示される。図中 (b) は Sing らが基準等温線とした無孔性シリカゲルへの 77°K Ar 吸着等温線³⁾ で (c) は micropore への吸着等温線である。特に (c) は吸着熱がきわめて大きな場合を想定

昭和59年1月19日受付

*昭和59年度粉体工学会春期研究会にて発表 (1989.5)

**宇都宮大学工学部環境化学科 (〒321 宇都宮市石井町2753)

TEL 0286-61-3401

Fig. 1 Adsorption isotherm for micropore, for plane surface in macropore and their composite adsorption isotherm and their α_s -plots
(A) Adsorption isotherm (a) Composite adsorption isotherm (b) Adsorption isotherm for plane surface in macropore
(B) α_s -plots for (a) and (b)

している。(b)はそれぞれの比圧 x に対する α_s 値を求める際に用いられた等温線であるが、吸着量は mg/g 単位で示した。等温線(A)は各比圧での(b)および(c)の吸着量を加えたものである。図1(B)にはこれら等温線の α_s -プロットを併示した。傾斜 b から表面積は $A(\text{m}^2/\text{g}) = 1.396(\text{mg}/\text{g})$ で求められ、これは多孔性粉体の外部表面積に相当し、また切片 Δ は micropore 容量に相当する。このような等温線に固体の平滑表面への多重層吸着理論である BET 式を適応して求められる表面積とはどのような関係を示すのかを検討することは興味深い。

有機シリル塩化物で表面処理した mesopore の発達していないシリカゲルの毛管構造は未処理のそれとは異なる特徴を示す。そこでこれに対する 77°K アルゴン吸着等温線を α_s -プロット法でその毛管構造を検討することは興味深い。これらの観点からこれらの検討を行い、二、三の結果を得たので報告する。

2. 実験方法

測定に用いた試料は市販クロマト用シリカゲル SK11 およびこれをフェニルトリクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシランおよびトリメチルクロロシランで処理した PTCS-SK11-2, PMDCS-SK11-3, DPMCS-SK11-2 および TMCS-SK11-1 である。表面処理方法並びに処理程度は前報⁴⁾に報告した。吸着平衡は石英スプリング秤で吸着量を、水銀柱差圧力計で平衡圧を測定する静置重量法で行なわれた。吸着質はアルゴン、測定温度は 77°K である。赤外線吸収スペクトルは日立 295 型赤外線分光光度計により KBr 錠剤法で測定された。

3. 実験結果

表面処理シリカゲル PTCS-SK11-2, PMDCS-SK11-3, DPMCS-SK11-2 および TMCS-SK11-1 の元素

Fig. 2 Adsorption isotherms at 77°K for the surface-treated silica gels treated thermally at 130°, 250°, 350° and 450°C

Table 1 Microanalysis and number of surface group of the surface-treated silica gels

Sample	Microanalysis Nos. of surface group		
	C(%)	$\times 10^{-21}(\text{g})$	$\times 10^{-14}(\text{cm}^{-2})$
PTCS-SK11-2	9.12	1.25	11.57
PMDCS-SK11-3	9.83	0.70	2.92
DPMCS-SK11-2	6.92	0.26	0.72
TMCS-SK11-1	3.68	0.61	1.74

Fig. 3 The α_s -plots for absorption isotherms at 77°K over the surface treated silica gels treated thermally at 130°, 250°, 350°, and 450°C

分析およびこれから求められる付着基数を 表 1 に示した。単位表面積当りの付着基数を求めるのには後述する BET 表面積値を用いた。これら表面処理シリカゲルを

Fig. 4 Infrared spectra of the surface-treated silica gels and of those treated thermally at 450°C (1) PTCS-SK11-2, (2) PTCS-SK11-2 after heating at 450°C, (3) PMDCS-SK11-3 after heating at 450°C, (5) DPMCS-SK11-2, (6) DPMCS-SK11-2 after heating at 450°C, (7) TMCS-SK11-1, (8) TMCS-SK11-1 after heating at 450°C

130°, 250°, 350° および 450°C で加熱した試料の Ar 吸着等温線を図 2 に、 α_s -プロットを図 3 に示した。これから BET 式に適用して求められる表面積および BET 定数並びに α_s -プロットの傾斜 $b(\text{mg/g})$ および $A(\text{m}^2/\text{g})=1.396b$ から求められる表面積および切片 $d(\text{mg/g})$ を各温度で真空加熱した表面処理シリカゲルにつき求め表 2 に示した。同表には 130°C 加熱処理した表面処理シリカゲルを基準とした減量 $\Delta W(\%)$ を併示した。表面処理シリカゲルとこれらを 450°C で真空加熱した試料の赤外線吸収スペクトルを図 4 に示した。

4. 結果の検討

4.1 BET 式による複合等温線の検討

吸着等温線には micropore と macropore の平滑表

Table 2 BET surface area, BET constant, slope b and the intercept d of α_s -plot of the adsorption isotherms for the surface-treated silica gels treated thermally at 130°, 250°, 350° and 450°C

Heat-treatment temp. (°C)	130	250	350	450	Heat-treatment temp. (°C)	130	250	350	450
(C ₆ H ₅) ₃ SiCl ₃ -SK11-2					(C ₆ H ₅)CH ₃ SiCl ₂ -SK11-2				
decreased amount (%)		2.5	5.4	7.5	decreased amount (%)		2.1	6.3	11.1
$\Sigma_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	108	163	256	396	$\Sigma_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	239	277	340	426
C'	75	173	273	444	C'	94	114	222	206
$b(\text{mg}/\text{g})$	50	50	50	60	$b(\text{mg}/\text{g})$	95	95	95	135
$A(\text{m}^2/\text{g})$	70	70	70	84	$A(\text{m}^2/\text{g})$	133	133	133	188
$d(\text{mg}/\text{g})$	20	55	105	180	$d(\text{mg}/\text{g})$	60	80	115	140
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiCl-SK11-2					(CH ₃) ₃ SiCl-SK11-1				
decreased amount (%)		2.7	5.7	8.5	decreased amount (%)		2.6	5.7	7.6
$\Sigma_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	359	391	434	465	$\Sigma_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	352	394	443	471
C'	72	118	122	143	C'	81	99	132	162
$b(\text{mg}/\text{g})$	140	150	150	160	$b(\text{mg}/\text{g})$	167	165	160	167
$A(\text{m}^2/\text{g})$	195	209	209	237	$A(\text{m}^2/\text{g})$	233	230	223	233
$d(\text{mg}/\text{g})$	90	105	130	145	$d(\text{mg}/\text{g})$	80	95	125	140

面への吸着から成るとして図1(b), (c)のような成分等温線から成る複合等温線を考える。micropore への吸着には吸着熱が著しく高く、極低比圧で飽和に達する等温線を、平滑表面への吸着には BET 吸着等温線 ($C=35, 100, 500$) を適応した。BET 吸着等温線 ($C=35$) は Singらの標準等温線⁹⁾で比圧 0.05~0.3 の範囲で適応する。複合等温線のある比圧 x での吸着量 N は

$$N = \frac{BCx}{(1-x)(1-x+Cx)} + N_0 \quad \dots\dots(1)$$

で表わされる。ここに B は平滑表面への吸着に関する単分子吸着量、 C は同表面への吸着熱の関与する定数、BET 定数および N_0 は micropore への吸着量を表わす。このような複合吸着等温線を BET 式に適用すると次式が得られる。

$$\frac{x(1-x+Cx)}{Cx+N_0(1-x)(1-x+Cx)/B} = \frac{B}{B'C'} + \frac{B(C'-1)}{B'C'}x \quad \dots\dots(2)$$

ここに B' および C' は複合等温線から求められる見掛けの単分子吸着量並びに BET 定数である。通常吸着等温線を BET 式に適用した場合の BET 定数は $15 < C < 500$ であるので標準等温線の適応例として $C=35$ につき $N_0/B=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3$ および 1.5 ; $C=100$ につき $N_0/B=0.2, 0.6, 0.9, 1.2$ および 1.4 ; $C=500$ につき $N_0/B=0.1, 0.4, 0.8, 1.1$ および 1.6 の場合の B'/B および C' を求め、 $B'/B-1$ および C' を N_0/B に対しプロットすると図5のように示される。図示される様に $(B'-B)/B$ はそれぞれの C につき N_0/B に対

Fig. 5 $(B'-B)/B$ and C' against N_0/B

して原点を通る直線となり、 C' は N_0/B に対しそれぞれの C 値を切片とする直線となることが認められた。これらは次式で示される。

$$C=35(B'-B)/B=0.81N_0/B \quad C'=35+105N_0/B \quad \dots\dots(3)$$

$$C=100(B'-B)/B=0.93N_0/B \quad C'=100+120N_0/B \quad \dots\dots(4)$$

$$C=500(B'-B)/B=1.02N_0/B \quad C'=500+430N_0/B \quad \dots\dots(5)$$

これらのことから実験的等温線が上記のような複合等温線であり、平滑表面への吸着等温線の C 値がわかっている時には複合等温線への BET 式への適応で求められる B' および C' を(3), (4)および(5)式に適用すること

により B および N_0 を求めることが可能となる。

4.2 シリル塩化物処理シリカゲルの加熱による毛管構造の変化

前報⁴⁾に示した熱分解曲線から 700°C 迄は付着水などの水の発生が認められ、付着基の熱分解は 450°C で起き始め 800°C で終り、550~600°C で極大を示すことが認められるから、450°C 加熱では付着基は左程熱分解の影響を受けないと考えられる。図 4 に示されるように 450°C 加熱シリカゲルの赤外線吸収スペクトルは何れもベンゼン環 CH 横揺れの振動に帰属される 740, 700 cm⁻¹ の吸収が認められ、130°C 加熱シリカゲルのそれと同等の吸収強度を示す。700 cm⁻¹ のピーク吸収強度と基本シリカゲルの吸収 800 cm⁻¹ のそれとの比はシリカゲル単位質量当りの付着基数に比例するが、これは PTC S-SK11-2 につき 130°C 加熱のもので 0.8, 450°C のもので 0.75 であり、PMDCS-SK11-3 につき 0.4 および 0.33, DPMCS-SK11-2 につき 0.24 および 0.21 とほぼ一致する。また TMCS-SK11-1 についても -Si(CH₃)₃ の CH₃ 横揺れ振動に帰属される 840 cm⁻¹ の吸収強度と 800 cm⁻¹ の吸収強度も 130°C 加熱のもので 0.88, 450°C 加熱のもので 0.90 とほぼ一致する。これらのことも 450°C 迄の温度での加熱では付着基は影響されないことを示していると考えられる。

未処理シリカゲルの 77°KAr 吸着等温線は 130~450°C の加熱ではほぼ一致するから、BET 表面積、毛管構造には変化のないことが認められた⁵⁾。これを表面処理すると吸着量は全比圧範囲にわたり減少し、等温線の形も未処理のそれとは異なり高比圧部での吸着量の漸増は著しくない。このことは付着基がマイクロ空孔を掩いアルゴンの吸着点とはなり得なくなることによるとして説明された⁶⁾。このような表面処理シリカゲル付着基の脱離しない 250°, 350° および 450°C で加熱処理すると吸着量

Fig.6 The volume of micropore, Δ against the amount decreased by dehydration ΔIV

は処理温度に応じて著しく回復するが、等温線の形は変化せず、未処理シリカゲルのそれとは異なっている。熱分解曲線によるとこの温度領域での分解生成物は主として水である⁴⁾。これらは付着基で掩われた未反応シラノールの脱水を示唆しており、これらがアルゴン吸着可能なマイクロ空孔を形成することを示唆している。

標準等温線と見做されている無孔性シリカへの 77°KAr 吸着等温線を BET 式に適用すると $\Sigma_{BET}=127$ m²/g で $C=35$ と求められた。BET 単分子吸着量で吸着量を割って求められる平均吸着分子率で表わした吸着等温線は種々な無孔性粉体につきほぼ一致する。またこれら処理シリカゲルの吸着等温線はマイクロ空孔への吸着等温線と macropore の平滑表面への吸着等温線との複合吸着等温線とすると、シリカゲルの macropore の平滑表面への吸着熱は無孔性シリカゲルへのそれとほぼ等しいと考えられる。BET 定数は吸着熱に関する定数であるから、シリカゲルへの 77°KAr 吸着等温平衡での macropore 平滑表面への吸着に対し $C=35$ を用いて検討することは妥当であろう。そこでこれらの等温線を BET 式に適用して求められる表面積 $\Sigma'(\Sigma'=\sigma B, \sigma$ はアルゴン分子断面積, 14.4 Å²) とし、BET 定数を C' として(3)式で σB および N_0 を求めると表 3 のようになる。次にこれらの等温線についての α_s -プロットは図 3

Table 3 The surface-areas of plane macropore and micropore volume analyzed by using eq. (3)

Heat-treatment temp. (°C)	130	250	350	450	Heat-treatment temp. (°C)	130	250	350	450
$(C_6H_5)_3SiCl_3$ -SK11-2					$(C_6H_5)_3CH_3SiCl_2$ -SK11-3				
N_0/B	0.83	1.31	2.28	3.90	N_0/B	0.56	0.75	1.78	1.56
B'/B	1.31	2.06	2.85	4.16	B'/B	1.46	1.61	2.44	2.26
$B\sigma$ (m ² /g)	82	80	90	95	$B\sigma$ (m ² /g)	164	172	139	188
N_0 (mg/g)	19	50	97	175	N_0 (mg/g)	44	61	117	139
$(C_6H_5)_2CH_3SiCl$ -SK11-2					$(CH_3)_3SiCl$ -SK11-1				
N_0/B	0.50	0.79	0.82	1.08	N_0/B	0.44	0.61	0.92	1.21
B'/B	1.41	1.64	1.66	1.87	B'/B	1.36	1.49	1.75	1.98
$B\sigma$ (m ² /g)	255	238	260	248	$B\sigma$ (m ² /g)	260	264	254	238
N_0 (mg/g)	60	89	101	127	N_0 (mg/g)	54	76	111	137

に示されるように直線関係が認められ、この傾斜 b から micropore を除いた macropore の平滑表面についての表面積 A を $A=1.396b$ から求めると表2のようになる。同表には α_s -プロットの切片から求められる micropore volume も示した。これらは(3)式から求められるものとはほぼ20%の範囲で一致する。しれがって図2に示される等温線は図1のような micropore への等温線と macropore の平滑表面への等温線との複合等温線から成ると認めうるであろうし、このような等温線を α_s -プロットで検討することも妥当なものと認めうるであろう。

表2および表3に示されるように macropore の平滑表面の表面積は各試料につき加熱温度にかかわらずほぼ一定である。これは付着基数の変らないことと共に macropore の構造に変化のないことを示していることによると考えられる。これに反し micropore は加熱温度増加に伴ない増加しているのであるから、加熱温度を高めるに伴ない吸着量の増加回復するのは micropore の増加発達することによると認められる。130°C 加熱試料を基準とした脱水減量に対する micropore volume は図6に示されるように 130°C の micropore volume を切片とする直線関係が成立すると認められる。このことはこれらの micropore は表面処理では付着基に掩われアルゴン吸着点にはなり得ないが、加熱により micropore 中の未反応シラノールが脱水することによりアルゴン吸着可能な micropore を形成することを示している。未処理シリカゲルでは 130°C 加熱でも 450°C 加熱でも micropore の未反応シラノールは脱水してアルゴン吸着点となり得るが、付着基で掩われた micropore の未反応シラノールはアルゴンの吸着点となり得るのには、より高温の脱水を必要とすることを示していると考えられる。

図6に示されるように $(C_6H_5)_3SiCl_3$ -SK11-2 を除く3試料ではこれらの直線はほぼ平行である。このことはこれらの試料の micropore の構造は類似であることを示していると考えられる。これらの直線の傾斜は 0.65 (g of Ar/g of H_2O) と求められ、これは3ケの分子の H_2O の脱離で1ケ分子の Ar の吸着が可能となるこ

とを示している。表面シラノール2ケの結合で1ケ分子の H_2O の脱離を示すのであるから、隣接未反応シラノール6ケの縮合で1ケ分子の Ar の吸着可能な micropore を形成していることになる。6ケのシラノールの縮合で形成される空孔は micropore とはいえないから知れないが、この入口を掩う付着基の存在を考慮すればなお micropore と考えることも妥当であろう。これら試料の micropore volume は未処理シリカゲルの micropore volume 140 mg/g に近づくことを示しているから、これら micropore の回復は脱水に伴ない基体シリカゲルの micropore の形成回復を示していると考え得であろう。

脱水減量に伴ない $(C_6H_5)_3SiCl_3$ -SK-2 の micropore volume の挙動は他の処理シリカゲルのそれとは異なる。前報⁴⁾にも指摘したように、この試料の付着基数は通常のシリカゲル表面シラノール数に比し倍程度大きい。これは付着基中の未反応の塩素がシリカゲル付着水と脱塩酸反応して水酸基に置換し、これが $(C_6H_5)_3SiCl_3$ と脱塩酸縮合しているとして説明された。またこれら付着基中の未反応塩素は試料の空気中での放置で空気中の水分と脱塩酸反応し、水酸基と置換していることが認められた。したがってこの試料の脱水で生成される micropore は基体に既存の micropore の他に付着基水酸基の脱水により新たに生成した micropore を含むものと考えられる。図6の直線の傾斜は 2.10(g of Ar/g of H_2O) であり、これは1ケ分子の H_2O の脱離で1ケ分子の Ar が吸着することを示している。この傾向も前述の見解を支持するものである。

これらの結果は表面処理で micropore 中の未反応シラノールは付着基

$$\text{—Si—O—Si—} \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)_3$$
 で掩われて Ar の吸着点となり得ないが、これを加熱脱水すると Ar 吸着可能な micropore を形成することを示しており、付着基中に水酸基を含むもので縮合脱水可能なものは脱水により Ar 吸着可能な micropore を形成すると認めることができた。

引用文献

- 1) Sing, K.S.W.: "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp. (1969) (eds. D.H. Everett, R.H. Ottewill), Butterworths, London (1970), p. 25
- 2) Gregg, S.J. and K.S.W. Sing: "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Acad. Press, New York (1982). p.98
- 3) Pyne, D.A., K.S.W. Sing and D.H. Tark: *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 287(1973)
- 4) 宇津木弘, 鈴木昇: 粉体工学会誌, **20**, 744(1983)
- 5) 宇津木弘, 遠藤敦, 柏木敏子, 市村嘉郎: 粉体及び粉末

Authors' Abstract

The Pore Structure of Silica Gels Surface-treated with Organosilyl Chlorides

by

Hiroshi UTSUGI, Atsushi ENDO, Noboru SUZUKI,

Tadao YABIKI, Tomoaki ONO

(Department of Environmental Chemistry, Faculty of Engineering,
Utsunomiya University, Utsunomiya)

The pore structure of silica gels surface-treated with phenyl trichlorosilane, phenyl-methyldichlorosilane, diphenylmethylchlorosilane and trimethylchlorosilane, was investigated through 77°K Ar adsorption isotherms over these silica gels treated thermally at 130°, 250°, 350° and 450°C, respectively. The relationship of the apparent surface area $B'\sigma$ to the micropore volume N_0 and the surface area $B\sigma$ of the plane surface in macropores and the relationship of the apparent BET constant C' against the micropore volume N_0 , were determined through the use of the B' and C' -value obtained by applying the composite adsorption isotherm composed of the isotherm for the micropore, and that for the macropore, to the BET equation. The values of B and N_0 obtained by applying the BET apparent surface area $B'\sigma$ and apparent BET constant C' for Ar adsorption isotherms over surface-treated silica gels to these relationships agreed with those obtained by the α_s -plot for the respective isotherms. Accordingly, these Ar adsorption isotherms were ascertained to be composite isotherms. It is possible to detect these Ar isotherms by the α_s -plot method. Although the numbers of surface groups were unchanged by heating these surface-treated silica gels at 130°, 250°, 350° and 450°C, the adsorbed amount on each sample increased throughout the whole pressure range, increasing the temperature of thermal treatment. The surface area of the plane surface for the macropore was unchanged, while the micropore volume increased. The volume of the micropore increased in proportion to the amount of dehydration due to thermal treatment.