

「環境低負荷型の社会システム」
平成9年度採択研究代表者

定方 正毅

(東京大学大学院工学系研究科 教授)

「途上国に適合する連鎖反応を利用した乾式脱硫プロセスの開発」

1. 研究実施の概要

年々、深刻化する中国はじめ途上国の酸性雨問題を解決するために、わが国をはじめとする先進諸国がこれまで開発した脱硫技術の途上国への技術移転が試みられているが、高コストと水を大量に使用する湿式プロセスが主流であるため、ほとんど成功していない。

途上国に適合する脱硫技術として安価で有価な副生成物を生み、水の消費量の少ない省水型脱硫プロセスの開発が求められている。

本研究では、まず上記条件を満足する脱硫プロセスとして連鎖反応を利用した乾式脱硫プロセスの開発を目指す。すなわちこれまで電子ビーム脱硫、脱硝反応(および硫酸イオン溶液中内反応)で示唆されている SO_2 - SO_3 の連鎖反応サイクルを抽出してイオン、ラジカルを吹き込むことにより、これを積極的に生ぜしめ排ガス温度160 ~ 110 の範囲で、 SO_2 の迅速な硫酸化をはかるもので、従来プロセスに比べて

- 1) 脱硫剤および設備が不要のためコストが1/3 ~ 1/5で済む
- 2) 水を使用しない
- 3) 有価副産物が得られる
- 4) 運転が簡単
- 5) 省エネルギー型

などの特徴を有する。さらに、新脱硫プロセスの導入と総合的なエネルギー利用効率向上の施策による環境改善効果の予測モデルを作成することも目的とした。

研究の第一段階として、計算機シミュレーションの手法を用いて、気相および液相連鎖反応による SO_2 および NO の酸化の可能性を調べた。その結果、気相中では、 H_2O_2 および OH の添加により SO_2 と NO の同時酸化および CH_3OH 添加による NO の酸化が予想された。次に実験的による検討を行い H_2O_2 の添加により SO_2 と NO の同時酸化が可能なることを確認した。さらに、 CH_3OH の添加により、 NO が迅速に酸化することを見出した。また NO_2 存在下で SO_2 を迅速に CaSO_4 に転化する新しい

脱硫剤New Solventを開発した。次に、液相反応でのSO₂の酸化の可能性を理論的、実験的に検討した。その結果、気相反応と同様、H₂O₂を混入させることにより、液相でのSO₂の酸化が迅速に進むことがわかった。さらに、Mnの添加により、溶存酸素によるSO₂の酸化が迅速に進行することを見出した。

以上の基礎実験結果に基づいて、脱硫のパイロットスケールの実験を行うために中国瀋陽市の化学肥料工場で排ガス処理量2.2万m³/hrのパイロットプラントを建設した。また循環流動層を用いた乾式脱硫プロセスを設計した。

さらに脱硫の研究と並行して、新脱硫プロセスの導入と総合的なエネルギー利用効率向上の施策によるSO_x削減効果の予測と評価のための統合モデルを構築した。

2. 研究実施内容

(1). 気相反応グループの研究成果

まず、気相中に於ける連鎖反応の可能性を調べるために、反応計算プログラムCHEMKINを用いてNO/SO₂/H₂O/O₂混合ガス中に種々の温度条件下でH₂O₂, OH, CH₃OHを添加した時の反応シミュレーションを行った。その結果、Fig.1に示すような連鎖反応により、NOとSO₂との同時酸化の可能性が示された。

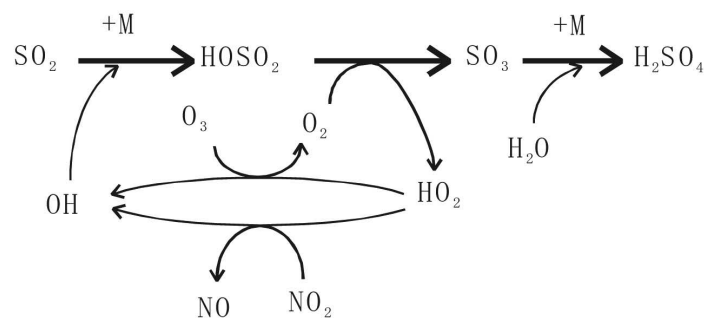


Fig.1 連鎖反応スキーム

続いて、流通型反応実験装置を用いて以下に示す成果を得た。 温度500 、滞留時間0.7secで初期濃度NO:1000ppm、SO₂:1000ppmの時、H₂O₂を2000ppm添加することにより、NOの60%、SO₂の20%の同時酸化が観測された。 温度600 、滞留時間2secでCH₃OHを400ppm添加することにより、初期濃度600ppmのNOの90%気相酸化が実現できた。 温度200 、滞留時間2secでTBP (t-Butyl Peoxide) を400ppm添加することにより、初期濃度1000ppmのNOの66%気相酸化が実現できた。

(2) . 固気相反応グループの研究成果

まず、350 以下に於けるCaOおよびCa(OH)₂による脱硫反応速度および脱硫反応生成物を調べた。その結果、300 以上では排ガス中のCO₂が脱硫反応の妨害成分になること、脱硫生成物としてはCaSO₃/CaSO₄の混合物が得られることがわかった。

次に、高性能脱硫剤の開発を試みたところ、従来のCa系粒子の2倍以上の脱硫速度を示すFly AshとCa(OH)₂の複合体粒子の合成に成功し、これをNew Solvent (N.S) と名付けた。

さらに、気相反応で、NOから酸化したNO₂によるSO₂の酸化の可能性を調べるための実験を、熱天秤および流動層反応装置を用いて実験を行った。その結果初期濃度SO₂: 500ppm, NO₂:500ppm, O₂:5%, H₂O:5%, 温度300 の時、Al₂O₃触媒上で、SO₂が70%酸化された。新脱硫剤粒子New Solventの流動層を用いて初期濃度SO₂:1500ppm, NO₂:1000ppm, O₂:8%, H₂O: 10%. CO₂:12%, 温度350 の条件下で脱硫反応を行わせたところ、CO₂の存在下にもかかわらず、SO₂の大部分がアルカリ土壌改良に有効なCaSO₄に転化した (Fig.2)

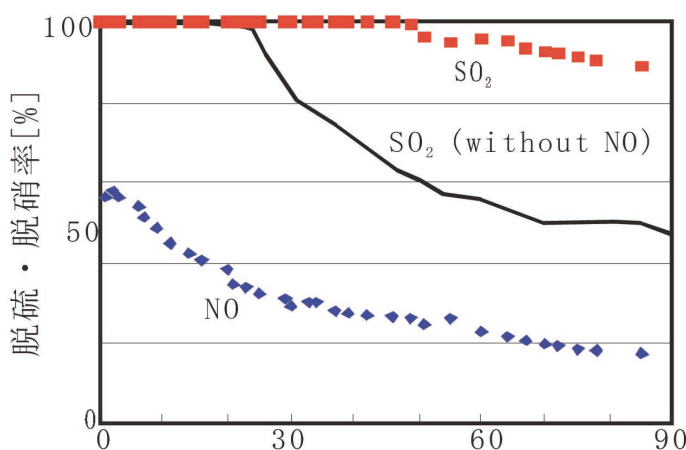


Fig.2 新規脱硫剤による脱硫・脱硝効果

初期濃度 SO₂:1480ppm, NO:1000ppm O₂8%.CO₂:12%

(3) . 気液反応グループの研究成果

本研究グループでは、中小規模ボイラー用の安価で省水型で且つ脱塵の可能な気液接触型脱硫プロセスの開発を目的として研究を行っている。

まず、液相内のSO₂の酸化反応の可能性を調べた。その結果、液滴径150-180 μm、液中H₂O₂濃度1mol/l、滞留時間0.4秒で約80%の脱硫率が得られることがわかった。

次に、液中溶存酸素によるSO₂の酸化反応促進のために、液中への金属イオン

の添加効果を調べた。Mnイオンを $5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 添加することにより、脱硫量はMnイオンを添加しない場合に比べて2.3倍になることが明らかになった。また、金属イオンを添加しない時、脱硫率に及ぼすpHの影響を調べたところ、pHが高くなるほど、脱硫率も上昇することがわかり、SO₂の吸収、酸化過程で初期pH > 12を維持することが重要であることが示された。さらに、既往のスプレー式脱硫プロセスでは、液滴径が1mm以上となっており、脱硫反応が液相内拡散律速になっているところから、液滴を400 μmまで減少させることにより、脱硫率を改善できることがわかった。

(4) . プロセス開発グループ

気液反応グループの研究成果に基づき、中国瀋陽市の化学肥料工場に排ガス処理量23000Nm³/h（スチーム15t/h相当）の水膜式脱硫プロセスのモデルプラントを建設した。平成12年12月より定常運転を開始する予定である。さらに、気相反応グループおよび固気相反応グループの成果に基づき、循環流動層方式の新しい乾式脱硫プロセス（GAS-IN）を設計した（Fig.3）。本プロセスは平成12年10月よりパイロットプラントを中国清華大学構内に建設する予定である。

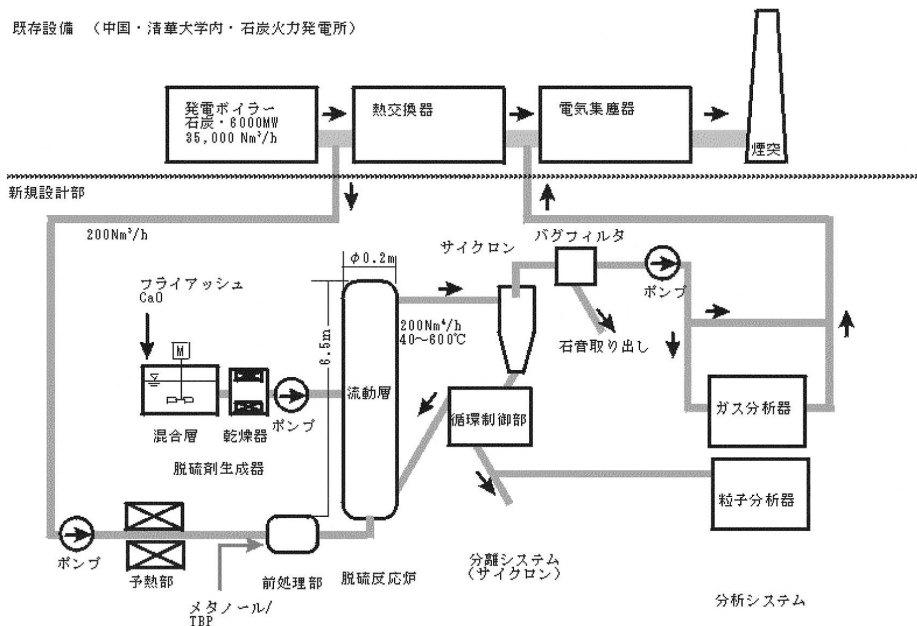


Fig. 3 GasInプロセスによる脱硫

(5) . 予測モデルグループの研究成果

硫黄酸化物をはじめとした大気汚染物質の都市からの発生を抑制するためには、都市へのエネルギー供給部門での改善、電力を含むエネルギー消費の都市での削減が必要になる。これらの改善には発電所における汚染物質の発生原単位の

低減、効率改善、あるいは都市側での分散型発電の導入、再生可能型エネルギーの利用、交通部門の改善、都市構造の改善など多くの技術と対策が係わっている。これらの技術はお互いに影響を及ぼし合う。また、都市内での様々な資材の消費は都市外での汚染物質の発生を誘発する。これら、お互いに関連を持つ技術を統合的に評価するためには、個別技術のモデルをベースとして、それらを統合的に解析するモデル化システムが必要になる。そこで、本研究ではこのような統合的な解析の枠組みを形成する研究を進めている。具体的には、大規模発電部門、分散型発電など、それぞれの技術に対してモデル化を行い、それらを連結するに際してのシステムの検討を行っている。本研究では、それぞれの技術のモデルの内容が異なり、またそれを担当する研究者が同一研究室内に存在するとは限らないため、コンピューターネットワークを介してお互いのモデルの入出力を行うシステムを検討している。実際に産業連関のモデル、発電部門のモデルなどの間で入出力の相互のやりとりが可能であることを確かめた。

3 . 主な研究成果の発表（論文発表）

Hyun Ha Kim, Kazuhiko Tsunoda, Shinji Katsura and Akira Mizuno, "A Novel Plasma Reactor for NOx Control Using Photocatalyst and Hydrogen Peroxide Injection", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 35. NO.6, November/December 1999 pp.1306-1310

H.H. Kim, K. Tsunoda, K. Shimizu, S. Tanaka, T. Yamamoto, A. Mizuno, "Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning" J. Adv. Oxid. Technol. Vol.4, No.3, 1999, pp. 347-351

S. NODA, M. NISHIOKA, M.SADAKATA: Gas:Phase Hydroxyl Radical Emission in the Thermal Decomposition of Lithium Hydroxide, J. Phys. Chem. B Volume 103, Number 11, P. 1954-1959, 1999

Y. Li, M.SADAKATA: Study of Gypsum Formation for Appropriate Dry Desulfurization Process of Flue Gas, Fuel, 78/9,1089-1095, 1999

Y. Li, M. NISHIOKA, M.SADAKATA: High Calcium Utilization and Gypsum Formation for Dry Desulfurization Process, Energy and Fuel, Volume 13, Number 5, 1015-1020, 1999

A. HARANO, K. MURATA, K. TAKAMIZAWA and M. SADAKATA: "Oxidation of Carbonaceous Particles in Silent Discharge Reactor", J. Chem. Eng. Jpn.,vol.30 No.5 (1998)