

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

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科 定方 正毅

Development of Dry Desulfurization Process Using Chain Reaction For Developing Countries.
Masayoshi Sadakata, Research Direction of CREST, School of Engineering, University of Tokyo

1. 研究の概要

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 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ 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 $160^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 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 $1/3 \sim 1/5$ 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 SO_2 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、 H_2O_2 を混入させることにより、液相での SO_2 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 SO_2 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 m^3/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. 現在までの中間成果報告

2.1 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 H₂O, 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。

続いて、Fig.2 に示す反応実験装置を用いて以下に示す成果を得た。

- (1) 温度 500°C、滞留時間 0.7sec で初期濃度 NO:1000ppm、SO₂:1000ppm の時、H₂O 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。
- (2) 温度 600°C、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。(Fig.3)
- (3) 温度 200°C、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。

● 反応機構

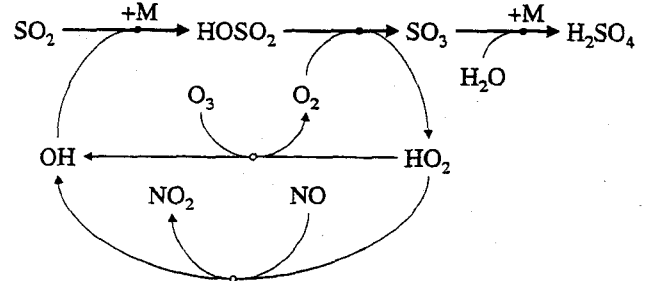


Fig.1 連鎖反応 (Howard et.al.(1987-88))

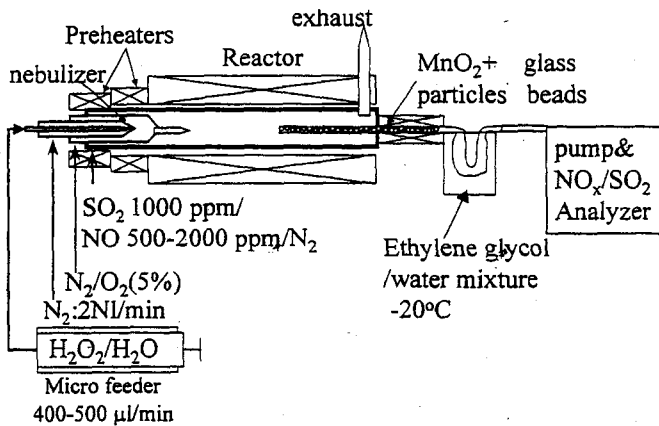


Fig.2 気相反応実験装置

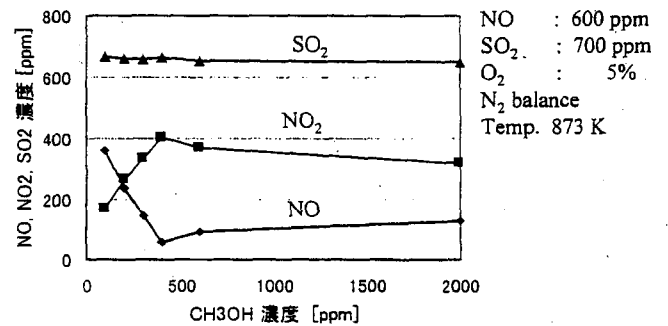


Fig.3 メタノールの効果

2.2 固気相反応グループの研究成果

まず、350°C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°C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。(Fig.4)

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 (Fig.5) を用いて実験を行った。その結果

- (1) 初期濃度 SO₂: 500ppm, NO₂:500ppm, O₂:5%, H₂O:5%, 温度 300°C の時、Al₂O₃ 触媒上で、SO₂ が

70%酸化された。

(2) 新脱硫剤粒子 New Solvent の流動層を用いて初期濃度 SO_2 :1500ppm, NO_2 :1000ppm, O_2 :8%, H_2O :10%, CO_2 :12%, 温度 350°C の条件下で脱硫反応を行わせたところ、 CO_2 の存在下にもかかわらず、 SO_2 の大部分がアルカリ土壌改良に有効な $CaSO_4$ に転化した。

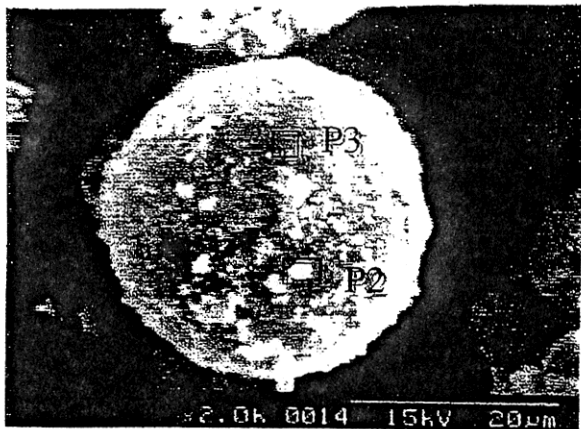


Fig. 4 New Solvent

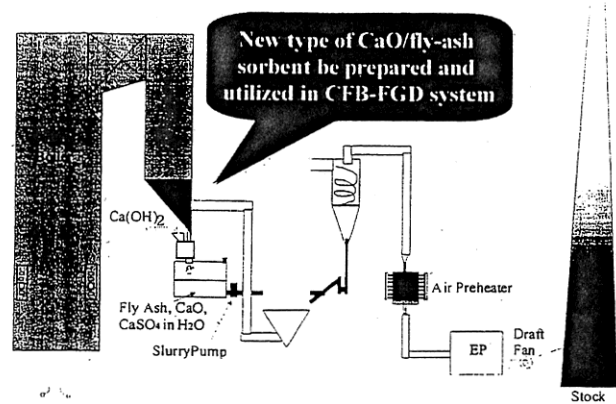


Fig. 5 流動層

2.3 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、Fig.6 に示すような装置を用いて液相内の SO_2 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 H_2O_2 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 SO_2 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 5×10^{-4} 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、 SO_2 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。

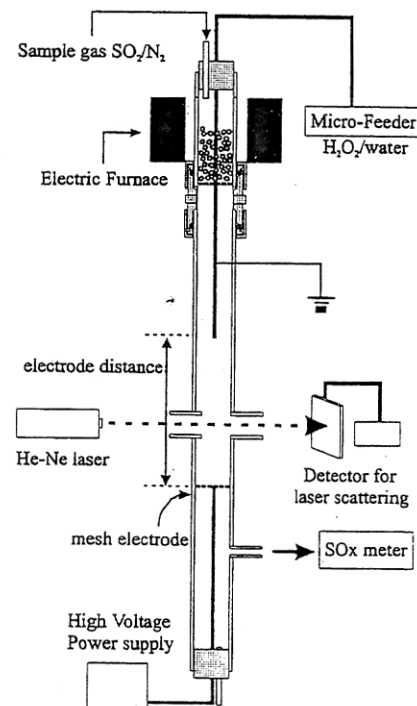


Fig. 6 液相反応装置

2.4 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 (Fig.7) のモデルプラントを建設した。本年 (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.8)。本プロセスは本年 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。

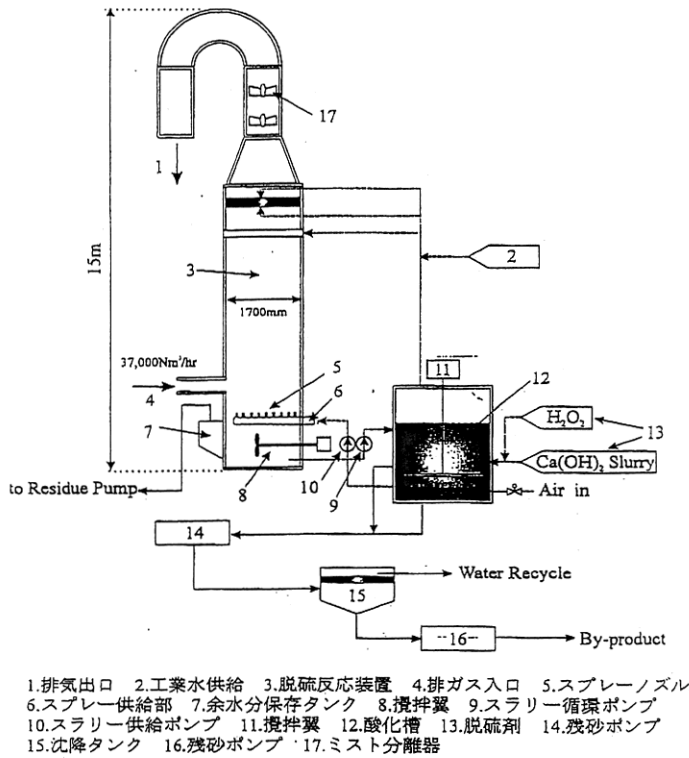
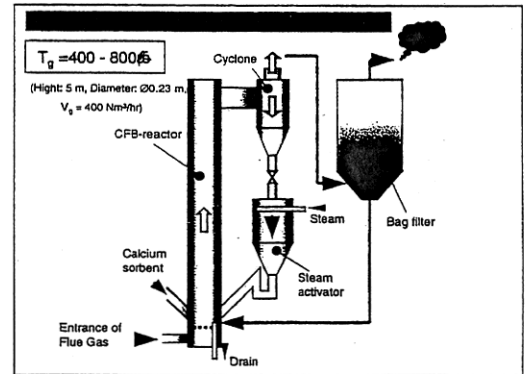


Fig. 7. 水膜法による脱硫プロセス



Second Generation of Research Pilot Plant Of Dry-FGD at 200 - 800°C

Fig. 8. 循環流動層

2. 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関わっている。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。実際に産業関連のモデル、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。

2. 6 発表論文などの記載：主な発表論文

平成9年度 (1997年)

提出先：日本エネルギー学会誌 76

論文名：脱硫装置からの石膏と石炭灰を用いたアルカリ土壌の改良

アブストラクト：中国北部に広く存在するアルカリ土壌の改良、および高付加価値な脱硫副産物の利用により、中国国内での脱硫装置自体の普及を目的とし、脱硫石膏のアルカリ土壌における小麦の育成に及ぼす影響について調べた。脱硫装置から排出された石膏は、中国瀋陽市郊外のアルカリ土壌に対する改良効果を持ち、その混合比が 0.5wt%で耕作可能になることがわかった。この結果をもとに、中国内モンゴル・包頭（バオトゥ）地区の発電所への脱硫装置の設置、排出物の土壌改良への利用を仮定し試算すると、およそ農民 13 万人分の土地の耕地化が可能となることが示唆された。

平成 10 年度 (1998 年)

提出先：Journal of Arid Land Studies 7S

論文名：Improvement of Sodic Soil by Flue Gas Desulfurization Gypsum

アブストラクト：脱硫石膏を施用したアルカリ土壌における小麦栽培実験が、ポット試験および中国北部でのフィールド試験の両方について行われた。その結果、0.15wt%の脱硫石膏の使用により、施用を行わない場合に比べ、小麦の収穫量が増加することがわかった。半乾式脱硫プロセスから生じた石膏の効果についても調べられた。

提出先：Journal of Physical Chemistry B 102

論文名：Gas-phase hydroxyl radical generation by the surface reactions over basic metal oxides

アブストラクト： H_2O と O_2 、および H_2 と O_2 の不均一触媒反応による、気相ヒドロキシルラジカル (OH) 脱離が、 Al_2O_3 に担持されたPt、 Al_2O_3 、塩基性金属酸化物 (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) 触媒上、圧力0.1～10torr、温度1100～1300Kの範囲で調べられた。 H_2O からのOH生成の場合、Ptおよび Al_2O_3 を除くすべての金属酸化物の触媒活性は高く、OH濃度は滞留時間4msの間で平衡値に達した。 H_2 酸化の場合、 H_2O の場合と触媒プロファイルは異なることが観察された。

平成 11 年度 (1999 年)

提出先：Journal of Physical Chemistry B 103

論文名：Gas-Phase Hydroxyl Radical Emission in the Thermal Decomposition of Lithium Hydroxide

アブストラクト：真空流通式反応器中、2torr 付近での水酸化リチウム ($LiOH$) 熱分解において、気相ヒドロキシルラジカル (OH) 放出が観察された。500K-1300K における温度制御反応 (TPR) 試験では、レーザー誘起蛍光法による OH の TPR スペクトルは 1100-1200K にピークをもち、その生成量は気相熱力学平衡を大幅に上回ることがわかった。このことは、リチウム化合物の循環反応 $LiOH + 1/4O_2 \rightleftharpoons 1/2Li_2O + OH$ の部分平衡による、と考察された。また上記反応は H_2O と O_2 からの OH 生成の新しいルートとして有望であることが示された。

提出先：Energy & Fuels 13

論文名：High Calcium Utilization and Gypsum Formation for Dry Desulfurization Process

アブストラクト：フライアッシュと CaO 粒子を室温下、水中で混合することにより、高活性な SO_2 吸収剤を開発した。450℃、90分間の脱硫反応後、 CaO 粒子のみの場合のCa利用率が21%余りであるのに対し、調製した吸収剤中でのCa利用率は60%にまで達した。吸収剤活性化の機構については、SEM、EDX、BET試験による表面分析の結果から、調製過程の水中で CaO 粒子が主として $Ca(OH)_2$ の小粒子に分離し、乾燥過程で $Ca(OH)_2$ の小粒子がフライアッシュ粒子の表面を覆うため、フライアッシュ表面での SO_2 と $Ca(OH)_2$ の効率よい反応が可能となるものと思われた。

提出先：Fuel 78

論文名：Study of Gypsum Formation for Appropriate Dry Desulfurization Process of Flue Gas

アブストラクト：温度範囲300–600°Cで、排煙ガスの乾式脱硫プロセスにおける脱硫石膏の生成機構を調べた。IRによる反応生成物の分析から、以下のような反応プロセスが推定された： $2\text{SO}_2(\text{g})+2\text{CaO}\rightarrow\text{CaSO}_3$ 、 $2\text{CaSO}_3\rightarrow\text{SO}_2(\text{g})\rightarrow2\text{CaSO}_4+1/2\text{S}_2(\text{g})$ 。また、脱硫反応における Al_2O_3 の影響について調べるため、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸収剤を調製し反応を行ったところ、主な反応生成物は CaSO_4 であり CaSO_3 の生成は抑制されることがわかった。 CaO のみと調製された $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸収剤おのおのについて、 SO_2-CaO 反応の初速度と見かけの活性化エネルギーを比較したところ、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は脱硫反応に対し活性が高いことが示された。

3. 今後の研究の方向

1. 水膜式および Gas-In のパイロットプラント実験を行い、実機へのスケールアップのためのデータを取得する。
2. 気相反応グループの今後の研究の方向として、 NO と SO_2 の同時酸化が可能な安価な添加物を検索する。
3. 気液反応グループの今後の研究の方向として、溶存酸素による液相酸化の促進が可能な触媒を検索する。
4. 統合モデルを用いて中国瀋陽市から発生する SO_2 の量を半減させるための方法を示す。