「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

１．１　目的

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、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。そのため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、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。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ている。

１．２　成果概略

計算機シミュレーションから推測された連鎖反応スキームを元に、気相・気固・気液・放電プラズマに分担し反応実験を行ってきた。このうち、気固反応をベースにする脱硫法についてプロセス化の検討をはじめている。これは、本研究で開発された新規脱硫剤（FLASHと命名）を循環流動層において排ガスと接触・反応させ、石膏（$CaSO_4$）として回収するものである。この脱硫反応プロセスは、反応生成物である石膏が未反応物と容易に分離できるという利点を有している。本年度はガス流量1m^3/hrの処理能力をもつベンチスケールプロセスによる試験を行い、100gのFLASH脱硫剤において、脱硫率100％（18分間）、50％（50分間）を達成することができた。現在、処理能力200m^3/hrを有するテストプラントを中国・清華大学内に建設中であり平成13年４月からの実験に向けて準備を進めている。

気相による脱硫反応実験においても、HO_2をキーにした連鎖反応を計算機シミュレーションにより提案することができた。シミュレーションに基づき減圧下（10torr）において実験を行い、数ppmのHO_2添加において20％の脱

硫率を得ることができた。今後、大気圧においての実験を行っていく。

2．研究実施内容

【新規脱硫剤FLASHによる脱硫プロセス】

平成11年度までの研究で、フライアッシュと生石灰から乾式脱硫プロセスに適合する安価で生成しやすい新規脱硫剤FLASHを開発した。この脱硫剤を循環流動層に適用した場合、流動層反応器中で激しく衝突を繰り返すため、反応生成物はフライアッシュから剥離し数μm程度の粉体として得ることができると考えられる。剥離した反応生成物はサイクロンなどにより容易にFLASH脱硫剤と分離することができる。内径30mm、高さ1450mm(Pyrex製)で、電気ヒータにより400℃まで昇温することができる循環流動層装置において、実験を行った。石炭火力ボイラーの排ガス構成比(SO_2 1500ppm, NO_x 1000ppm, O_2 8% , CO_2 12% , N_2 balance, 15L/min)を模擬した条件において、脱硫特性を調べた結果を図3.1に示す。脱硫率は開始後18分間では100%脱硫、50分間では50%脱硫を得ている。また脱硫反応の進行時にはNO_2→NOの転化が確認でき、脱硫反応との相互作用が示唆された。分離した副生物の分析をFTIRにて行ったが、脱硫での副生成物として未反応の$Ca(OH)_2$以外の$CaSO_3$, $CaCO_3$は見られず$CaSO_4$のみが回収できた。

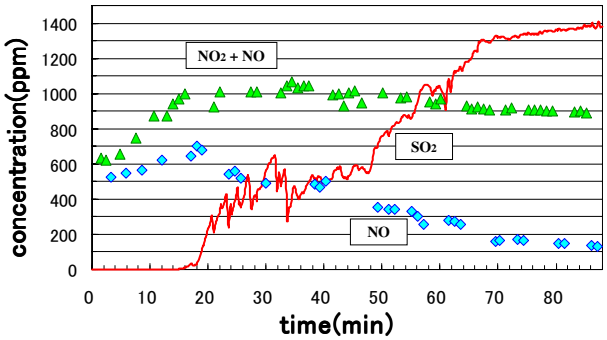

Fig. 3. 1　出口ガス濃度の時間的変化
(250℃, NO_2 1000ppm)

これらの結果をベースにして、現在中国清華大学においてFig. 3. 2示すTTプロセス(university of Tokyo-Tsinghua univeristy Process)を建設中である。平成13年度は実用化に向けたデータを取得するとともに、問題点・改良点の検討を行う予定である。

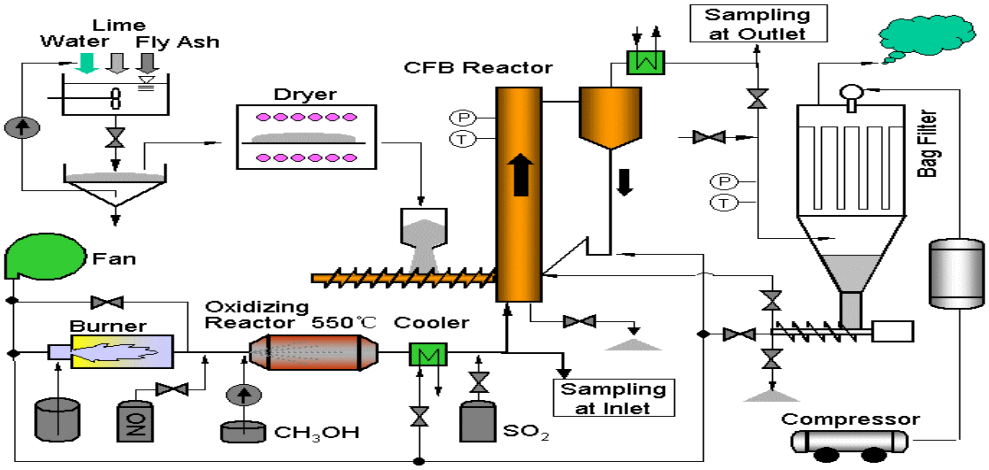

図3.2　精華大学で建設中のTTプロセス外略図

【HO_2を開始剤とした連鎖反応による脱硫】

SO_2の酸化反応機構に関して、OHラジカルによる連鎖反応が提案されているが、OHラジカル濃度を上昇させると、再結合反応が進み結果として脱硫が進まないことが平成11年度までの研究で明らかにされた。そこで、OHに代わる連鎖反応媒体によるSO_2酸化の検討を目的としてシミュレーションを行なった。その結果OHより安定なHO_2が連鎖反応の開始剤として有望であることがわかり、再結合による阻害が抑制されたことにより、25%程度のSO_2が酸化される可能性が示された。HO_2、OHの測定を容易にするため、減圧条件(10Torr)において実験を行った。OH、SO_2、NOに関してはレーザ誘起蛍光法(LIF)により測定し、HO_2についてはHO_2+NO→OH+NO_2の反応から、間接的に濃度を推定した。HO_2はH_2O_2の触媒による表面反応を利用した。触媒には当初白金を用いたが、ガラス表面の方が生成量が多いことがわかった。SO_2: 1500ppm、NO: 1500ppm、H_2O_2: 80ppm、O_2: 0.6%の条件における脱硫率を図3.3に示す。少量のH_2O_2の添加により、連鎖反応が進行し25%もののSO_2が除去されていることがわかる。

H_2O_2の分解からHO_2が生成し、これとOHを担体とする連鎖反応によりSO_2がSO_3に酸化されているものと推察される。反応機構の解明と、圧力依存性を調べることが今後の課題となる。さらにより効率の良い反応条件の探索、H_2O_2より取り扱いが容易で安価な添加物によるSO_2酸化についても検討する予定である。

【その他の成果】

気液反応、放電プラズマによる脱硫反応についても研究を進めている。特に、放電プラズマと液相反応の組み合わせにより、脱硫・脱硝に有効なアンモニアを排ガス中のNOxから同時に生成させ、そのアンモニアによる排ガス浄化に関するプロセスを提案することができた。

また、普及モデルの構築においては、東京都におけるCO_2削減シミュレーションモデルを、中国の遼寧省のSO_2削減への適用を試みている。

３．主な研究成果の発表（論文発表）

○Kim, H. J. ; G. Q. Lu ; I. Naruse ; J. W. Yuan ; K.. Ohtake : 'Modeling on Combustion Characteristics of Biocoalbriquette' Journal of Energy Resource Technology, ASME, 123, 1-5(2001)

○Y. Torimoto, K. Shimada, M. Nishioka, M. Sadakata, "Continuous Emission of O-Radical Anions from Solid Electrolyte Surface", J. of Chme. Engin. of Jpn, Vol. 33, No.3,(2000)

○S. Noda, A. Harano, M. Hashimoto, M. Sadakata, "Development of Selective Noncatalytic Reduction by Ammonia the Presence of Phenol", Combustion and Flame, Vol. 122, No.4,(2000)

○H. J. Kim, G. Q. Lu and M. Satakata : 'Experimental Study on Combustion and Pollution Control of Biobriquette' Energy & Fuel, 14, 1133-1138(2000)

○Q. Y. Wang, G. Q. Lu and H. J. Kim: 'Studies on Combustion and Sulfur Fixation Characteristics of Coal-Biomass Briquette' J. Aerosol Res., Jpn., 15, 364-371(2000)

○H. H. Kim, I. Yamamoto, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Incinerator Flue gas Cleaning using Wet-Type Electrostatic Precipitator", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.33, pp.669-674, 2000

○K. Yamada, H. Fukunaga, K. Tanaka, A. Endo and C. Wen : Design/Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell System and Electrode Reaction Modeling, 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, 355-364(2000)

○K. Tanaka, C. Wen and K. Yamada : Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine, Fuel, 79, 1493-1507(2000)

○K. Kato, H. Fukunaga and K. Yamada : Life-cycle Evaluation of solar Home System and Small Engine System in Rural Areas, Journal of Arid Land Studies, 9, 175-180(1999).

○加藤和彦，温慶茹，岡島敬一、山田興一：住宅用太陽光発電システムのライフサイクル分析とCO2排出削減効果の経済性、エネルギー・資源学会誌、20、⑷、78-84(1999).

○H. H. Kim, K. Tsunoda, K. Shimizu, S. Tanaka, T. Yamamoto, and A. Mizuno, "Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning", Journal of Advanced Oxidation Technology, Vol.4, No.3, pp347-351, 1999

○H.H. Kim, K. Tsunoda, .S Katsura, and A. Mizuno, "A Novel Plasma Reactor for

NOx Control using Photocatalyst and Hydrogen Peroxide Injection", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol.35, No.6, pp1306-1310, 1999

○工藤祐揮, 石谷久, 松橋隆治, 吉田好邦, 盛田幸治, 香月伸一, 小林紀,「動的交通流モデルを用いた電気自動車導入の環境影響評価」, エネルギー・資源, 21巻, 3号 (2000), 259-265

○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