

「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プロセスとして「TTプロセス」を開発し、中国清華大学においてテストプラントの建設を終え、試験データの取得をおこなった。典型的な実験結果として、Ca/S比1.5のとき、脱硫率65%を得ることができた。事前の東京大学における小規模実験装置では、同様の条件においては80%近い脱硫率を得ることが推測されていたが、予測よりは効率が悪い結果であった。その原因として脱硫剤の原材料・製造工程について課題があることが判明しており、この点の改善により、世界トップレベルの脱硫率を得られると期待される。

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。しかし、 HO_2 生成法として過酸化水素(H_2O_2)を用いる方法は、測定に関して様々な障害をもたらすことがわかり、新たな HO_2 生成法として水素放電によるHラジカルを用いる手法を取り入れた。その結果、大気圧近傍(700Torr)において、最大6%の脱硫率を得ることが出来た。この値は十分ではないが、多段によるラジカル吹き込みを行

うことで、実用レベルの脱硫率を得ることができる。ラジカル反応は、迅速に進行するため、多段にすることによる反応器容積の増加はほとんどなく、実用化への障害とはならない。

液相への吸収と放電プラズマを組み合わせた方法による新しい脱硫法を提案することができた。これは、排ガス中に含まれる NO_x から得られる硫酸イオン(NO₃⁻)を水中放電によりアンモニウムイオン(NH₄⁺)に変換することで、SO₂ の溶液吸収を大幅に高めるものである。脱硫においてアンモニアは有効であり、多くのプロセスに利用されているが、脱硫剤が高価であるという問題点があったが、本成果はこの点を改善できると期待される。

脱硫装置の普及予測モデルの成果としては、中国遼寧省での産業年鑑をとり入れることで、この地域でのエネルギー利用形態・排出形態を個々の産業間の相互関係を詳細に知ることができた。この結果、効果的な SO₂ 排出抑制には発電所の効率化・脱硫設備普及、鉄鋼業での脱硫装置普及、建築関係での長寿命化が有効であることが示された。

2. 研究実施内容

2.1 新規乾式脱硫プロセス(TT プロセス)

平成12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、この FLASH 脱硫剤を循環流動層反応器に組み入れた「TT プロセス」を提案した。本 TT プロセスでは FLASH 脱硫剤が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。本年度は、この TT プロセスのテストプラントスケール実験とし、中国清華大学において、200nm³/h 規模の建設し(図 3.1)、脱硫効率など基礎特性を測定した。図 3.2 は本プロセスで得られた脱硫特性を示す。実用的には Ca/S=1.5 程度が望ましいが、その条件での脱硫率は 65%程度であった。この結果は東京大学でのラボスケール実験の 80%に比べても低いため、装置の最適化をすることでさらなる脱硫率の向上は期待できる。図 3.3 に共存ガスとして NO_x の効果について結果を示す。NO_x の存在は脱硫率を向上させるが、これは脱硫剤表面で連鎖反応が進行していると考えられている。

このパイロットプラント装置から、以下にあげる結果を得ることができた。

- 1) 乾式でも高脱硫率を得られるのは、FLASH 脱硫剤のカルシウム利用率がよいことと、NO、炭化水素による連鎖反応に起因している。
- 2) 本テストプラントにおいて、Ca/S=3 の条件でカルシウム利用率 25.5%脱硫率 80%を得ることができた。この値は、工業規模ではさらに向上すると考えられる。
- 3) NO が 700 から 800ppm 存在することで脱硫率は10%向上した。
- 4) 脱硫剤の密度を 2 倍(差圧を 2 倍)にすることで、15~20%の脱硫率向上できる。
- 5) CO₂ が 10~15%存在すると、脱硫率が下がる。特に高温ではこの傾向が顕著である。
- 6) 昨年度東京大学で得られた小規模装置における、TT プロセスの性能についてパイロットプラント規模の装置でも、その性能を確認することができた。
- 7) 清華大学での TT プロセス・パイロットプラントは、障害なく長時間安定して運転することができた。

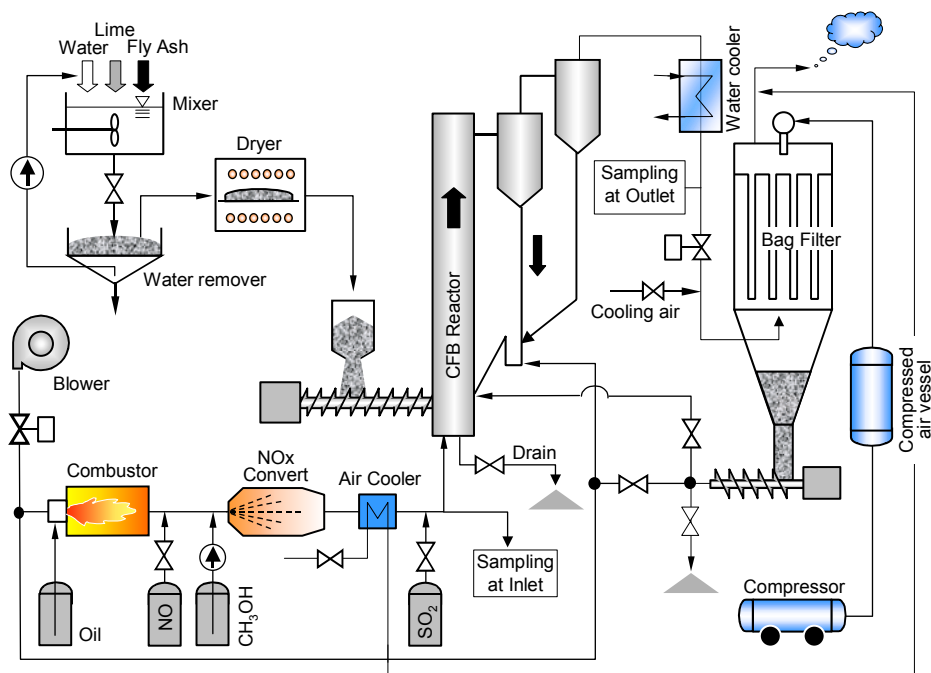


図 3.1 TTプロセスフロー (清華大学)

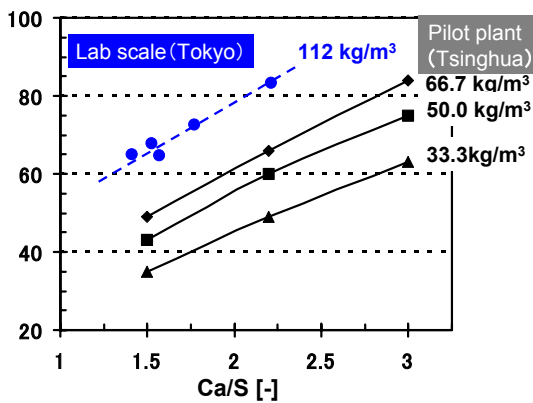


図 3.2 TTプロセスの脱硫特性

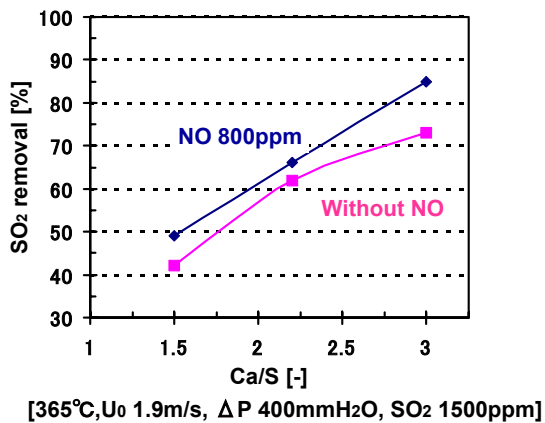


図 3.3 NOx の脱硫に及ぼす影響

2.2 ラジカル連鎖反応による脱硫

SO₂の酸化反応機構に関して、OH ラジカルによる連鎖反応を提案していたが、平成 12 年度まで研究から、OH ラジカルを用いるより HO₂ ラジカルを利用したほうが、再失活によるラジカルの消失が低減でき、5Torr の低圧の条件では20%の脱硫率を得ることが示されていた。本年度は、HO₂ ラジカルによる連鎖反応について、大気圧実現を目的として研究を進めてきた。特にラジカル生成法について(1) 過酸化水素(H₂O₂)の表面反応によるもの、(2) 炭化水素の熱分解によるもの

(3) 水素分子の放電による3種類について実験を行った。また、新しく O^- (酸素アニオンラジカル) による連鎖反応についても提案を行い、その生成特性を調べた。

2.2.1 H_2O_2 の表面分解から生成した HO_2 ラジカルによる連鎖反応

図 3.4 に示す反応により HO_2 ラジカルを気相中に放出し、それを開始剤とした連鎖反応を試みた。圧力 5torr~760Torr, 温度 室温~500K, 滞留時間 5ms~1sec の各種ガス組成について実験を行ったが、5torr での脱硫率 20%を超える結果を得ることが出来なかった。詳細な検討の結果、過酸化水素の表面反応においては、表面に吸着した残存の過酸化水素が、 HO_2 ラジカル放出に大きな影響を及ぼし、安定した HO_2 ラジカル放出が困難なことが判明した。脱硫連鎖反応において、実用的には過酸化水素の利用は経済的に有望であるが、基礎研究においては不適切であると判断し、過酸化水素を用いない HO_2 ラジカル生成について検討を行った。

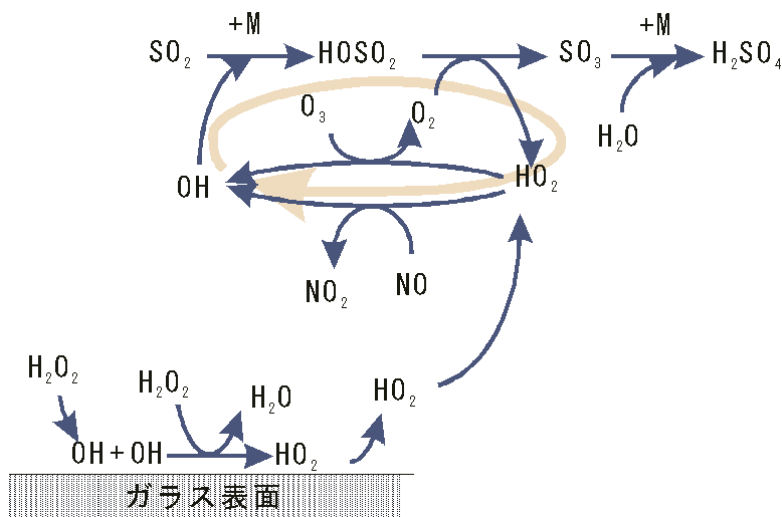


図 3.4 H_2O_2 の表面反応による HO_2 からの連鎖反応

2.2.2 炭化水素の熱分解から生成した HO_2 ラジカルによる連鎖反応

炭化水素の熱分解過程において HO_2 ラジカルが生成することが知られている。ただし、この反応は温度域が限られている。そこで、脱硫プロセスに用いられる温度域(400°C以下)において、 HO_2 ラジカルが生成され脱硫が可能であるか実験的に検討を行った。炭化水素としては、熱力学データなどの検討の結果、 $C_3H_8, n-C_4H_{10}, n-C_9H_{20}$, DTBP, TBHの5種類について実験を行ったが、DTBPを除いて、 HO_2 ラジカルが生成している様子は確認できなかった。また、DTBPの場合も NO は酸化され HO_2 ラジカルの生成は期待されるものの、 SO_2 の減少は確認できず、脱硫連鎖反応には不適當であるという結果となった。

2.2.3 水素放電により生成したHO₂ラジカルによる連鎖反応

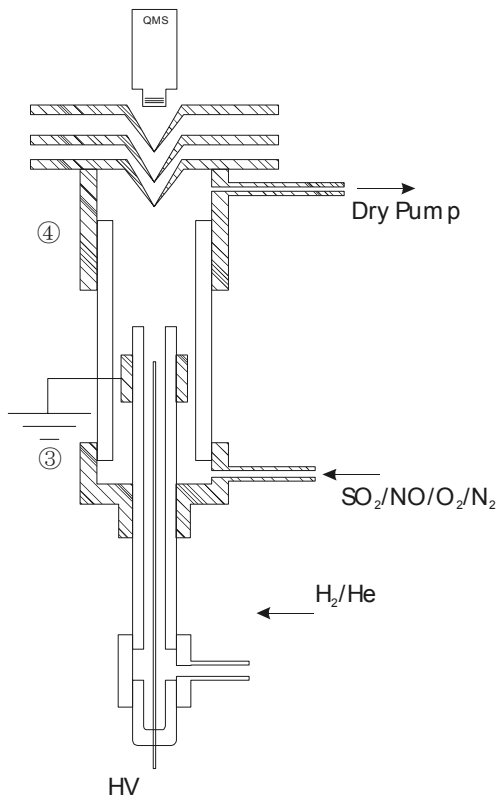


図 3.5 水素放電による連鎖装置図

水素分子を放電し生成した H ラジカルから $H+O_2 \rightarrow HO_2$ で示される反応により HO₂ ラジカルの生成を試みた。図 3.5 による実験装置により、5Torr～大気圧の条件において、脱硫反応を調べた。特に圧力を変化させた結果を図 3.6 に示す。これまで 5Torr の条件でしか実験的に確認できなかった連鎖反応が、690Torr においても僅かながら確認することができた。また、滞留時間・反応温度を検討することで、連鎖反応をより進めることが可能であることが示された。

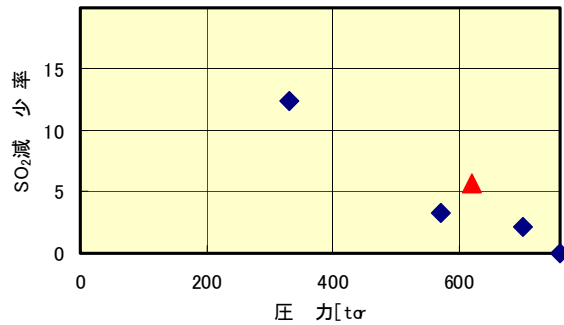


図 3.6 脱硫率の圧力依存

◆ 300K, ▲ 573K

2.2.4 O⁻ラジカルの生成とそれによる連鎖反応

O⁻ (酸素アニオンラジカル) は、酸化力の強いと言われているOHラジカルよりもさらに反応性が高いことが知られている。また電荷を有しているため、制御性にも優れており、O⁻を有効に利用することが出来れば、脱硫反応への適用も期待される。実際に、 $O^-+H_2O \rightarrow OH+OH^-$ の反応によりOHラジカルを生成するによる連鎖反応を構築することができる。本年度の成果として、このO⁻を効率的に生成できる技術を開発することが出来た。これは、安価で無害なアルミナセメントの一つの構造である $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (図 3.7) に電圧を印加することで、気相中にO⁻を生成するものである。そのとき、生成する物質は図 3.8 に示すように、純粋にO⁻のみであり、また図 3.9 に示すように生成量は電圧により簡単に制御することができることがわかった。また、これまでの技術 (YSZ: 燃料電池材料) を用いた場合の1000倍近い O⁻生成が確認された。

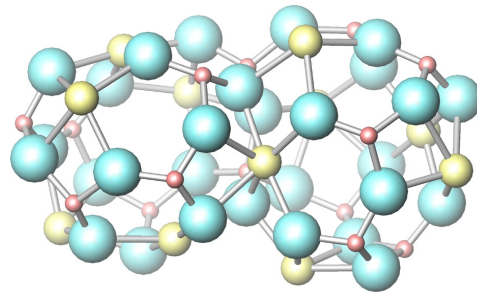


図 3.7 アルミナセメント C12A7 の結晶構造図

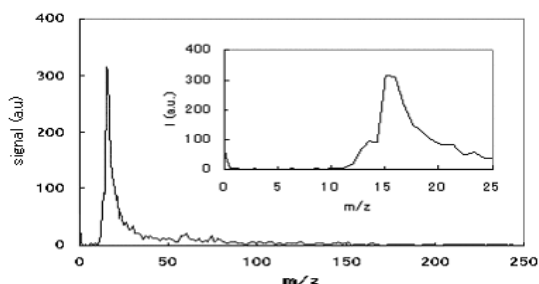


図 3.8 C12A7 からのラジカル放出特性

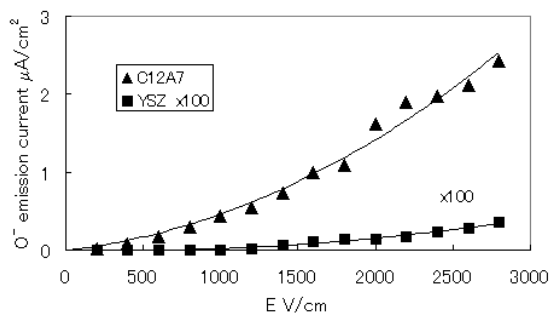


図 3.9 O⁻生成量の電界強度依存

2.3 プラズマ反応による脱硫

プラズマ反応を用いた脱硫プロセスとして、濡れ壁式の反応器の液面を電極とした、パルスコロナプラズマ脱硫装置について検討を行った。これは、図 3.10 に示すように、初期に少量のアンモニウムイオン(NH₄⁺)を溶かした溶液を用いる。これにより気相中のSO₂,NO は容易に液相にとりこまれる。液相に吸収されたSO_x,NO は、放電により液相で生成したOHラジカルにより酸化されSO₄²⁻(硫酸イオン),NO₃⁻(硝酸イオン)となる。そのままでは、初期のアンモニウムイオンに相当したSO₂しか除去できないが、電気分解により硝酸イオン(NO₃⁻)からアンモニウムイオン(NH₄⁺)を再生することができ、高価なアンモニアを追加投入することなく脱硫反応を進めることができる。

実験では吸収溶液(アンモニア濃度 600ppm,200mL)では、SO₂(400ppm, 4L/min)を 50 分にわたりほぼ100%吸収できることがわかり、放電をすることで液相中ではSO₄²⁻に酸化していることが確認できた。また、図 3.11 に示すようにアンモニア再生工程では電気分解のかわりに水中放電を用いることで、大幅な効率化が可能となった。

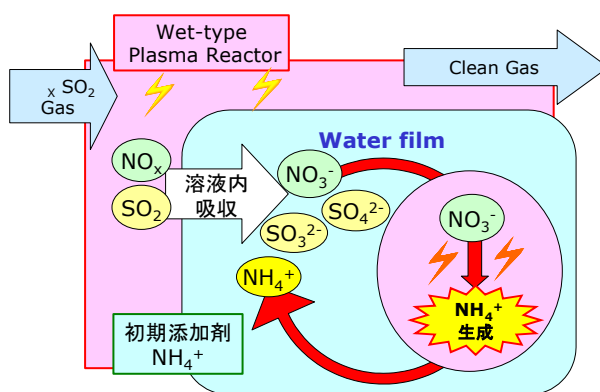


図 3.10

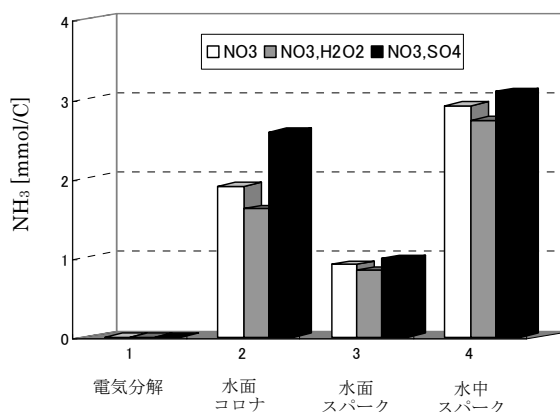


図 3.11 移動電荷量あたりの NH₃ 生成量 [mmol/C]

NH₃ 溶液循環型の液膜式プラズマ反応器を用いた SO₂ 除去、放電プラズマによる NO₃⁻ からの NH₄⁺ 生成、水蒸気雰囲気での放電を利用した SO₂ 酸化に関する実験的検討を行った。得られた主要な知見を以下に示す。

- ① 放電を行わない場合は吸収された SO₂ はほとんど酸化を受けず、大部分が SO₃²⁻ として存在したが、放電を行った場合には大部分が SO₄²⁻ へ酸化される。
- ② SO₃²⁻ から SO₄²⁻ への酸化反応の収率が初期 NH₃ 濃度の増加に伴い増加する。
- ④ 気相および気液界面での放電プラズマや水中放電を用いることによって電気分解をはるかに上回る収率で NO₃⁻ を NH₄⁺ に還元することができた。

2.4 脱硫プロセス普及モデル

これまで得られた THP (東京都における CO₂ 排出量半減プロジェクト) の手法を、中国遼寧省の SO₂ 排出へ適用を行った。中国遼寧省での産業年鑑を基礎データとして、各産業が直接的・間接的にどのようにエネルギーおよび SO₂ を排出しているか詳細に知ることができるモデルを構築することができた。この結果、遼寧省では地域内で消費されるエネルギーとほぼ同じ量が遼寧省内で産出されており、原材料の脱硫(事前脱硫)と消費段階での脱硫(排煙脱硫)共に効果的であることが導かれた。また、電力・鉄鋼・非鉄の3部門への脱硫装置普及・脱硫技術改善が効果的であることがわかった。さらにエネルギーの利用最終業種としては建設分野・機械分野が大きな割合を占めており、これらの分野の長寿命化、省エネルギー化が SO₂ 排出抑制に大きな影響を及ぼすことが示された。以上をまとめると、遼寧省の脱硫対策としては以下の施策が有効であることが示された。

- ① 電力：燃料転換、発電効率の向上、脱硫設備の普及・効率改善
- ② 鉄鋼：効率向上、脱硫設備の普及・効率改善
- ③ 建築：長寿命化、建設材料のリサイクル

3. 研究実施体制

研究グループ名 均相ラジカル反応グループ

- ① 研究者名
定方正毅(東大・工 教授) H9.10～
- ② 研究項目
均相ラジカル、イオン反応の実験を担当

研究グループ名 気液反応グループ

- ① 研究者名
原野安土(群大・工 講師) H9.10～
- ② 研究項目
静電微粒化、液相反応実験を担当

研究グループ名 固気相反応グループ

- ① 研究者名
金 熙濬(豊橋技科大・工 助教授)
- ② 研究項目
固気相反応実験を担当

研究グループ名 プロセス化グループ

- ① 究者名
徐 旭常(清華大学 教授)H11.10～
- ② 研究項目
プロセス化およびパイロットスケール実験を担当

研究グループ名 発見プログラムグループ

- ① 研究者名
山下晃一(東大・工 教授)H9.10～
- ② 研究項目
連鎖反応発見プログラムの開発と計算を担当

研究グループ名 予測モデルグループ

- ① 研究者名
石谷 久(東大・工 教授)H9.10～
- ② 研究項目
環境改善予測モデルの構築を担当

4. 戦略的基礎研究推進事業による主な研究成果

(1) 論文発表

- G. Senel, M. Sadakata, " Gas phase Removal of Nitrogen Oxide in Combustion Flue Gas using Di tert-Butyl Peroxide (DTB)" , Combustion and Flame, submitted.
- Q. X. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata: " Absolute emission current density of O from C12A7 crystal" , Applied Phys. Letts, 80(18), 1-3, (2002)
- Q. X. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Hosono, M. Hirano, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata: " Reproducibility of O Negative Ion Emission from C12A7 Crystal Surface" , Jpn. J. Applied Phys., in press (Vol. 41, L530-L532, 2002)
- Q. X. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata: " High-intensity atomic oxygen radical anion emission from $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal surface" Surface Science, in revision.
- Q. X. Li, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto , M. Sadakata: " Desorption of C2 anion from Au-C-deposited Y_2O_3 stabilized ZrO_2 Surface" , Journal of Physical Chemistry B, in

revision

- M. Nishioka, Y. Torimoto, H. Kashiwagi, Q. X. Li, M. Sadakata: " Features and Mechanism of Atomic Oxygen Radical Anion Emission from the Yttria-Stabilized -Zirconia Electrolyte" J. Catalyst, submitted
- Kim, H. J.; G. Q. Lu; I. Naruse; J. W. Yuan; K.. Ohtake: 'Modeling on Combustion Characteristics of Biocoal Briquette' 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, K Takashima, S Katsura and A Mizuno, " Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts" , Journal of Physics D: Applied Physics, in press
- H.H. Kim, C. Wu, Y. Kinoshita, K. Takashima and A. Mizuno, " The influence of reaction conditions on SO₂ oxidation in a discharge plasma reactor" , IEEE Trans. on IAS, in press
- H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, " Performance Evaluation of Discharge Plasma Process for Gaseous Pollutant Removal" , Journal of Electrostatics, in submission
- 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
- Steven Kraines, et al., " An Integrated Computational Infrastructure for a Virtual Tokyo: Concepts and Examples" , Journal of Industrial Ecology, submitted paper
- 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、(4)、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 NO_x 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
- (2) 特許出願件数 5件