

C-4 東アジアにおける酸性、酸化性物質の制御対策とその評価に関する研究
(2) 東アジアにおける酸性雨原因物質の排出抑制技術とその評価に関する研究

研究代表者 国立公衆衛生院 溝口次夫

通産省工業技術院 資源環境技術総合研究所

熱エネルギー利用技術部 燃焼システム研究室

城戸伸夫・守富 寛・幡野博之
鈴木善三・松田 聡

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ

村野健太郎・畠山史郎

平成3-5年度合計予算額 31,361千円
(平成5年度予算額 10,403千円)

[要旨] 東アジア地域における酸性雨原因物質の一つである、石炭燃焼に伴い発生するSO₂とNO_xの抑制法について研究した。SO₂抑制法については中国産石灰石の基本脱硫特性を調べるとともに、微粉炭燃焼装置内への脱硫剤の直接吹き込み法を検討した。中国産石灰石は日本産石灰石と比べて脱硫性能は同等であった。脱硫剤の直接吹き込みについては脱硫剤の吹き込み量が、Ca/S=4のとき、約80%の脱硫率が得られ、消石灰が最も高い脱硫率を示した。また、二段燃焼を行っても、脱硫効果は若干低下するがあまり大きな影響を受けないという結果が得られた。

NO_x抑制法については主として流動層燃焼について実験を行い、中国の代表的石炭を使用した場合、100ppm程度に抑制可能であった。

[キーワード] 酸性雨、石炭燃焼、脱硫

1. 序

発展途上国においても酸性雨被害が広がっているが、その大きな原因のひとつは石炭燃焼に伴うSO₂、NO_xの大量の排出である。特に中国においては経済の目覚ましい発展に伴うエネルギー需要が高まっているが、総エネルギーの76%(1988年)を石炭に依存しており、しかも発電用ボイラーでは中国で多く生産される高硫黄分炭を使用しているため、南西部を中心に酸性雨被害が顕在化しつつある。しかしながら、燃焼装置に日本で一般に普及している排煙脱硫装置を付加し、SO₂の排出抑制を図ることは、コスト的な制約及び維持管理の面から困難であり、簡易性、経済性、利便性に富んだ脱硫技術の開発が緊急の課題となっている。こうした発展途上国向けのプロセスとして最近簡易脱硫プロセスの開発、炉内脱硫が可能な流動層燃焼法の採用が進められている¹⁾。

本研究においては、石炭燃焼装置へ直接脱硫剤を吹き込み脱硫する方法により、中国産の高S分炭を低NO_x・低SO₂で燃焼させる方法と低NO_x燃焼・炉内脱硫が可能な循環流動層燃焼について研究した。

2. 研究目的

石炭燃焼に伴うSO₂を除去するための脱硫剤としてはコスト面から天然石灰石が使用される。石灰石の性状は産出地で大きく異なり、その脱硫剤としての特性も異なる事が予想される。した

がって、発展途上国向けの脱硫プロセスを考える場合、対象国における石灰石の脱硫特性に関するデータの蓄積が必要である。そこで本研究ではまず、中国産石灰石の基本的脱硫性能を調べた。

次にこれら石灰石を使用した脱硫技術について研究した。炉内直接脱硫技術とは、石炭燃焼炉の中に、石灰石等の脱硫剤を直接吹き込み、燃焼ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を固定する技術であり、簡易性、経済性、利便性に富んだ脱硫法である。この技術の最適操作条件を調べるため、脱硫剤の吹き込み量、粒度、種類及び吹き込み位置の、脱硫率への影響を検討した。さらに、NO_x低減技術の一つである二段燃焼を行った際の、本技術の脱硫効果についても検討した。

上記技術は既存の石炭燃焼装置に適応するものであるが、炉内脱硫を積極的に取り入れた新しい形式の石炭燃焼装置として流動層燃焼がある。流動層燃焼は、炉内に濃厚な脱硫剤の層を形成しその中で石炭を燃焼させる方式である。燃焼温度を脱硫反応の最適温度(約840℃)に制御可能なため脱硫効率が高い。また、燃焼温度が比較的低温なため、硫黄酸化物と並び酸性雨の原因物質である窒素酸化物の生成量が少ないことも特長である。本研究において中国炭を使用した場合の燃焼特性を調べた。

3. 中国産石灰石の脱硫特性

3.1 実験

脱硫剤用の石灰石として、中国遼寧省瀋陽近郊で産出される石灰石3種類(豆腐洞石灰石 Dou Fong Dong、南甸石灰石 Nang Dian、大明山石灰石 Da Ming San)を用いた。また、岡山県産の寒水石を比較試料として用いた。これら石灰石の化学組成をTable 1に示す。Dou Fong Dong石灰石、Nang Dian石灰石はCaの含有率が高く、Da Ming San石灰石はCaの含有率がやや低くMgを多く含む。

毎回の脱硫実験直前にこれら石灰石をか焼したが、か焼は電気炉を用い、空气中1273K、2時間の条件で行った。か焼後石灰石を粉碎、所定粒径に分級した。

脱硫実験に使用した測定系をFig. 1に示す。基本的には石炭の燃焼特性の測定に使用しているシステム^{3,4)}をそのまま用いた。焼結石英板付石英反応管(内径24mm、長さ600mm)内に0.125~0.250mmに分級したCaO粒子50mgと同粒径の石英砂3gを混合して約10mm高の層を形成した。この粒子層内にJIS K熱電対を設置し、この指示温度により層温度を所定の温度に保った。マスフローコントローラー(エステック・SECU-1)で所定濃度条件に調製したAr-O₂-SO₂混合ガスを通わせ、出口SO₂濃度を赤外分析計

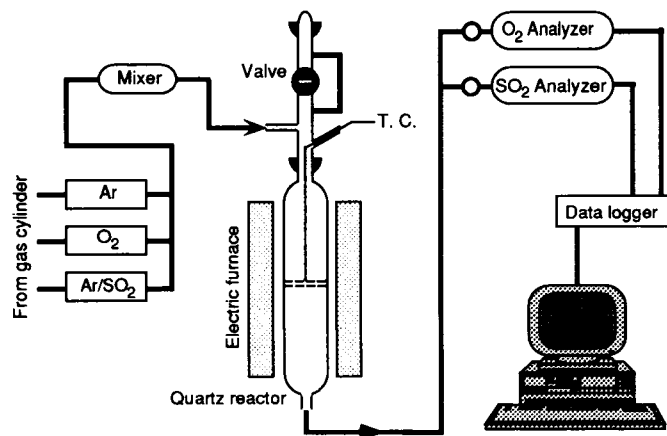


Fig 1 Experimental apparatus for desulfurization characteristics of Chinese limestone.

Table 1 Chemical composition of limestone

	Kansuiseki	Dou Fong Dong	Nang Dian	Da Ming San
CaCO ₃ (%)	97.44	96.63	98.38	85.65
Mg (%)	0.27	0.16	0.16	2.06
Ignition Loss (%)	43.52	43.27	43.46	41.56

(堀場・VIA-500)により連続分析した。測定データはデータロガー(江藤電気・CADAC 100)によりデジタル変換し、パソコン(HP310)により2秒毎に記録した。

3.2 実験結果及び考察

脱硫剤の基本的な性能評価を行うにあたっては

- (1) 脱硫反応速度
- (2) SO₂吸収量(反応容量)

の両面から評価する必要がある。反応速度の解析には適当な反応モデルを仮定し、速度定数を決定することが必要であるが、今回は脱硫速度については定性的な評価にとどめ、脱硫剤のSO₂吸収量について解析した。

Fig. 2にSO₂:1000ppm、O₂:10%とし、温度を1073~1173Kまで変化させたときのDou Fong Dong石灰石及びNang Dian石灰石の反応器出口SO₂濃度の経時変化を示す。測定開始後5minの時点でArをAr-O₂-SO₂に切り換えた。Dou Fong Dong石灰石では1073Kと1123Kとの比較では、初期の10min間の反応速度はほぼ等しいが、1073Kではその後の反応速度が低下している。1173Kでは初期の反応速度は1073,1123Kの場合に比べ小さいことが分かる。一方、Nang Dian石灰石では反応速度の温度依存性はDou Fong Dong石灰石に比べ小さかった。

SO₂吸収量は次式によって計算した。

$$Q = \frac{F}{v_M} \int_0^{\infty} (C_{in} - C_{out}) \cdot 10^{-6} dt$$

Q	: Captured SO ₂	[mol]
F	: Gas flow rate	[cm ³ /s]
v _M	: Molar volume (2.24 x 10 ⁴)	[cm ³ /mol]
C _{in}	: Inlet SO ₂ concentration	[ppm]
C _{out}	: Inlet SO ₂ concentration	[ppm]
t	: Time	[s]

反応完結時間は実験結果から60minとし、上記計算式の積分上限は3600sとした。

Fig. 3にDou Fong Dong石灰石の各温度におけるSO₂吸収量を示す。Fig. 3に示される破線はか焼後の石灰が全てCaOと仮定した場合の最大反応容量を示す。Dou Fong Dong石灰石の場合、最大でも破線で示される理論値に比べ約50%の反応率を示すにすぎない。また反応容量は1123Kよりも1173Kの場合の方が大きく、1110~1130K付近に脱硫反応の最適値があるという従来の実験

結果とは異なる傾向を示した。Dou Fong Dong石灰石以外の3種については1123Kでの反応量が最大となり、従来の実験結果と一致した。

Dou Fong Dong石灰石以外の石灰石において最大の反応量を示した1123KにおけるSO₂吸収量の比較をFig. 4に示す。反応温度1173KにおいてはDou Fong Dong石灰石のSO₂吸収量が最も大きく、次いで寒水石、Da Ming San石灰石、Nang Dian石灰石の順となった。いずれの場合も最大反応率は30~40%でかなり低いことが分かる。これは反応生成物であるCaSO₄のモル容積がCaOに比べかなり大きく、か焼後の石灰石に存在する細孔が反応の進行に伴って閉塞し、反応が停止するためと考えられる。

他の反応温度におけるSO₂吸収量についても吸収量の序列は1173Kの場合とほとんど同一であった。これから、中国産石灰石3種と日本産石灰石をSO₂吸収量の観点から性能評価すると、

Dou Fong Dong > Kansuiseki > Da Ming San > Nang Dian

の序列になる。寒水石とDa Ming San石灰石はほぼ同等の脱硫性能を示し、Dou Fong Dong石灰石は寒水石よりも良好なSO₂吸収量を示す。しかし、Nang Dian石灰石のSO₂吸収量は低く、脱硫剤としては不適であることが分かる。

次に、Table 1に示されるように、これら4種の石灰石の化学組成がほとんど同一にも関わらず、SO₂吸収量には大きな相違があることが明らかになったが、この理由を明らかにするため、か焼後の石灰石の細孔構造を比較した。水銀Porosimeter（カルロエルバ製）を用い、各石灰石のか焼後の試料について細孔容積、細孔径分布を測定した。最も良好なSO₂吸収量を示したDou Fong Dong石灰石と最も低いSO₂吸収量を示したNang Dian石灰石の細孔容積、細孔径分布をFig. 4に示

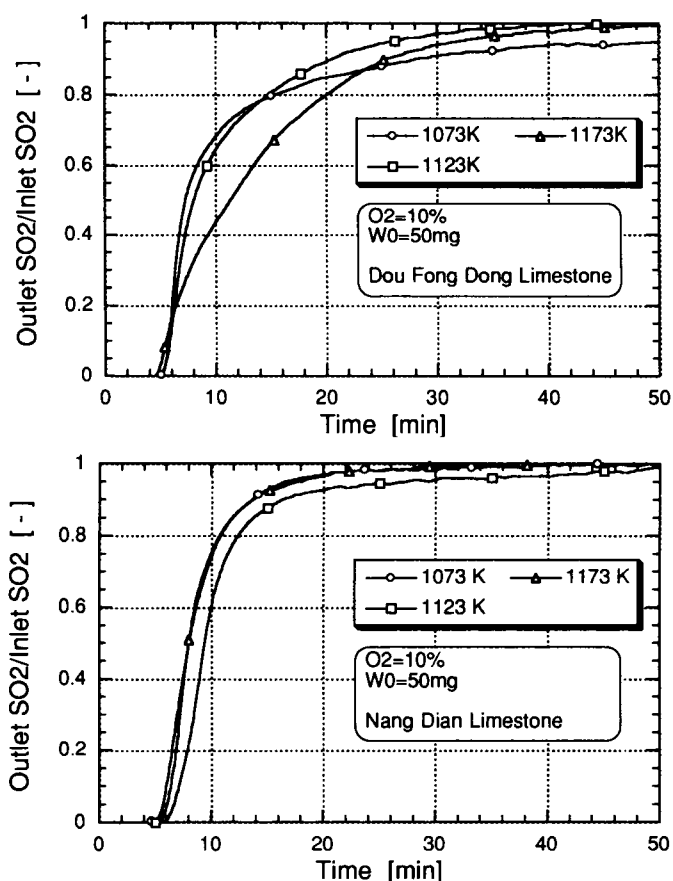


Fig. 2 Outlet SO₂ change with time for Dou Fong Dong and Nang Dian limestone

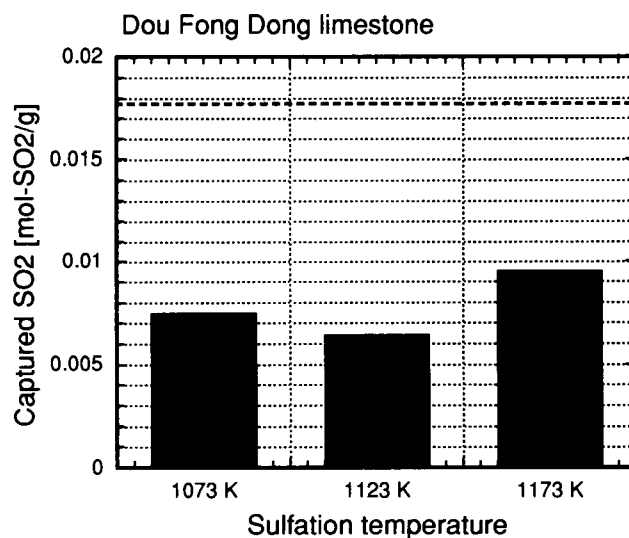


Fig. 3 Effect of sulfation temperature on captured SO₂ for Dou Fong Dong limestone

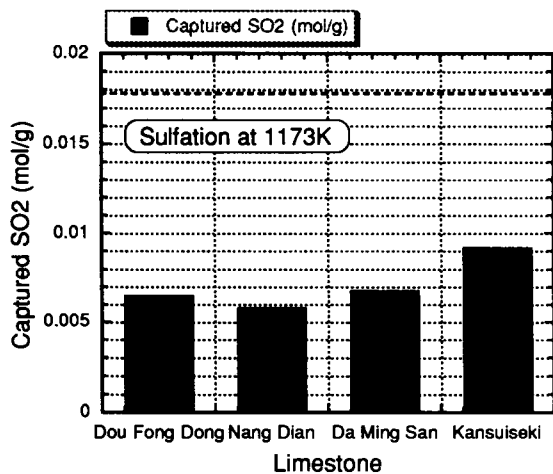


Fig. 4 Captured SO₂ at 1173K.

す。Dou Fong Dong石灰石では細孔径分布は0.2mmに最大値があり、細孔容積は0.36m³/gに達する。一方、Nang Dian石灰石では細孔容積そのものがDou Fong Dong石灰石に比べ1/2以下の0.16m³/gしかない。さらに、細孔径そのものもDou Fong Dong石灰石に比べかなり小さく細孔径分布は0.1mm付近に最大値をもつ。

同様に他の2種類の石灰石についての分析結果を、細孔容積についてFig. 6に、細孔容積と細孔径分布から計算した細孔表面積をFig. 7に示す。細孔容積ではDa Ming San石灰石が最大値を示し、細孔表面積では寒水石が最大値を示す。SO₂吸収量の最も少なかったNang Dian石灰石は4種類の石灰石の中では細孔容積、細孔表面積共に最小値を示した。Fig. 6及びFig. 7に示された指標と、SO₂吸収量とはよく対応し、細孔容積・細孔表面積が大きく細孔構造がよく発達している石灰石ほどSO₂吸収能力も大きいことが分かる。

か焼後の石灰石の細孔構造が、SO₂吸収量と密接に関係することは脱硫反応が気固反応であることから当然と考えられるが、この細孔構造は石灰石の化学組成、か焼の履歴等に関係すると考えられる。しかし、Table 1に示されるように細孔構造の発達の悪いNang Dian石灰石の化学組成に特に大きな特長はない。今後は細孔構造に及ぼす因子の検討と、データの蓄積が必要

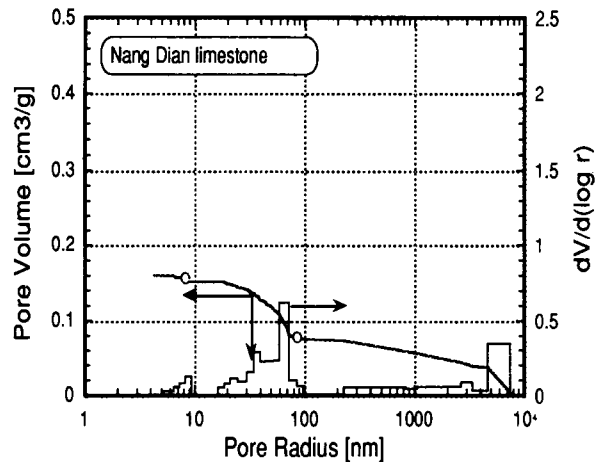
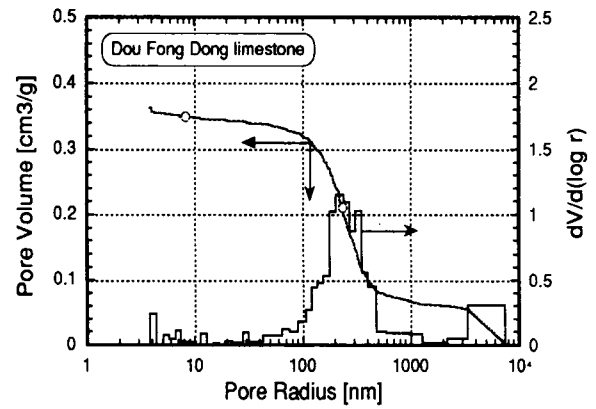


Fig. 5 Pore volume and pore radius distribution for Dou Fong Dong and Nang Dian limestone.

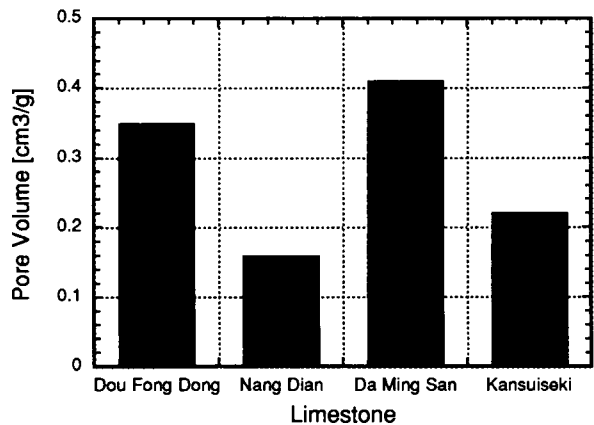


Fig. 6 Pore volume of calcined limestone.

である。

産出地に近い、中国産石灰石3種と岡山産石灰石の脱硫剤としての特性をSO₂吸収量について測定し、その脱硫特性がかなり異なることを明らかにした。この差異を明らかにするため、か焼後の石灰石の細孔構造を調べた。細孔容積と細孔表面積の序列がSO₂吸収量と対応することが示され、これら石灰石の脱硫特性の差異は、か焼後の細孔構造と密接な関係があることが分かった。

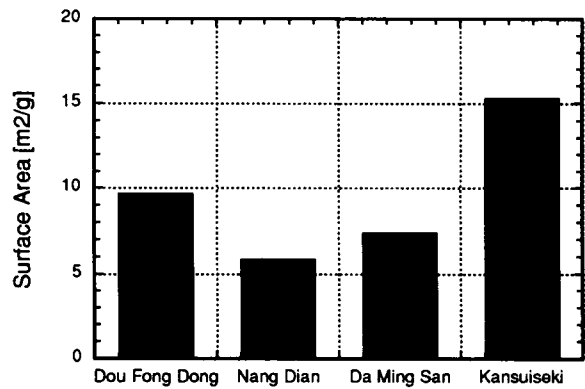


Fig. 7 Surface area of calcined limestone.

4. 微粉炭燃焼における脱硫剤の直接吹き込みによる炉内脱硫

4.1 実験装置

炉内直接脱硫技術の実験対象として、微粉炭燃焼実験システムを用いた。Fig. 8に実験システムの概略図を示す。この装置は、内径0.4m、高さ4mの燃焼室を有し、微粉炭を1時間あたり10kg供給できる。燃焼炉の高さ方向には、8ヶ所の覗き窓があり、これらの接合部を取り替えることによって、脱硫剤吹き込み口にしたり、二段燃焼用空気吹き込み口にしたりすることができる。

4.2 測定系

燃焼炉の底部近辺にサンプリングポートを取り付け、そこから燃焼ガスを、連続分析装置で測定した。測定したのは、O₂、NO、CO₂及びSO₂である。

4.3 使用した石炭及び脱硫剤

実際に中国で発電用ボイラーに使用されている石炭に模するため、燃焼用微粉炭として、高硫黄分炭である三池炭(燃料中の硫黄含有率：1.7%)を使用した。脱硫剤は、入手の容易さから実用的には、石灰石を中心に考えているが、ここでは脱硫剤の種類による比較を検討するため、他に消石灰とドロマイトを用意した。使用した石炭及び脱硫剤の粒径分布をFig. 9に示す。

4.4 実験結果及び考察

(1) 脱硫剤の吹き込み量

Fig. 10は、横軸にCa/S (モル比)、縦軸に燃焼ガス中のSO₂濃度をとったものである。これによりCa/S=4で、約80%の脱硫率が得られた。

(2) 脱硫剤の種類

石灰石、ドロマイト及び消石灰の脱硫効果を調べた結果を、Fig. 11に示す。消石灰が最も脱硫率が高いことがわかった。

(3) 脱硫剤の吹き込み位置

脱硫剤の吹き込み位置の効果は、吹き込み位置の温度との関連が深いことが考えられるため、Fig. 12は、横軸に吹き込み位置番号を

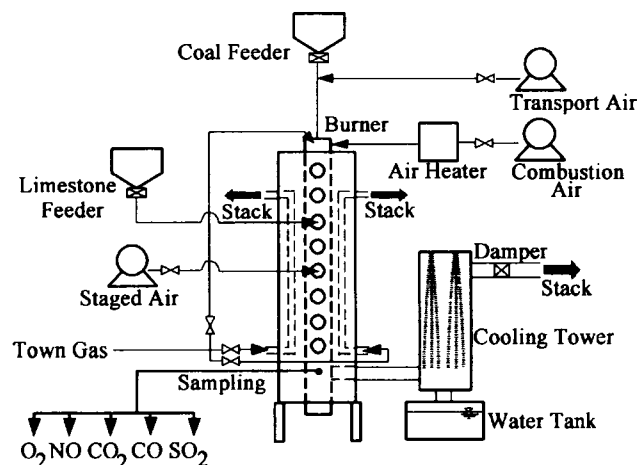


Fig. 8 Schematic diagram of Experimental pulverized coal combustor.

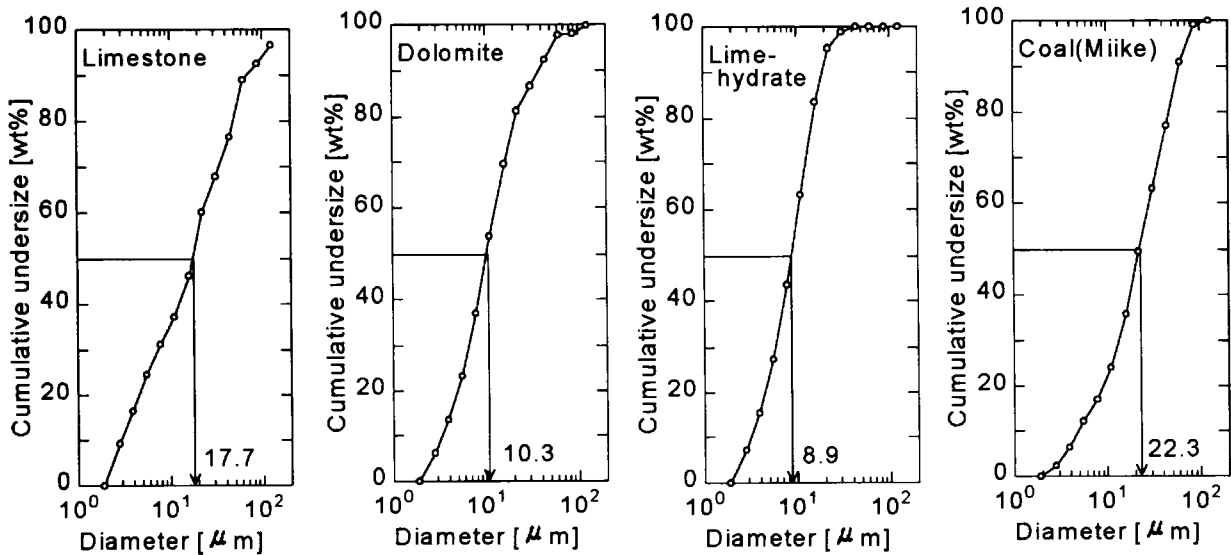


Fig. 9 Size distribution of coal and absorbents.

とり、それぞれの吹込み位置温度と燃焼ガスのSO₂濃度を縦軸に示している。本装置では、吹込み位置の温度が約1100°Cの箇所に吹き込むのが、最も脱硫率が高かった。

(4) 二段燃焼

二段燃焼を行った結果をFig. 13, 14に示す。横軸は、全供給空気量に対する二次空気の割合で、縦軸は、燃焼排ガス中のSO₂及びNO濃度である。これにより、二段燃焼を行うと、NO_xはかなり低減されることがわかった。また、本技術による脱硫効果は、二段燃焼を行うと若干低下するが、あまり大きな影響を受けなかった。

本研究を通して、炉内直接脱硫技術に関しては、次のような結論を得た。

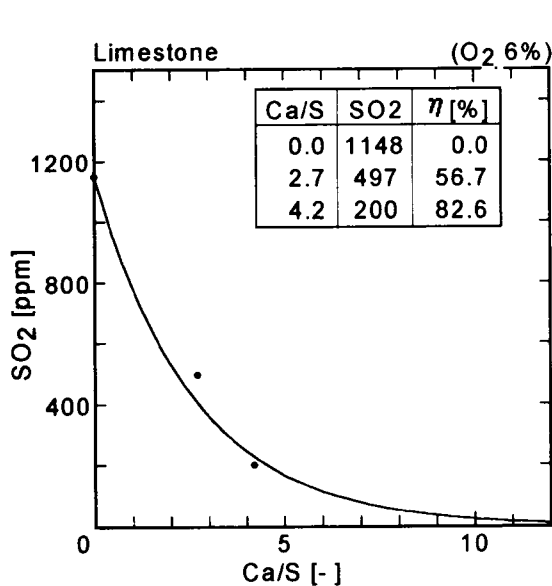


Fig. 10 Effect of limestone injection.

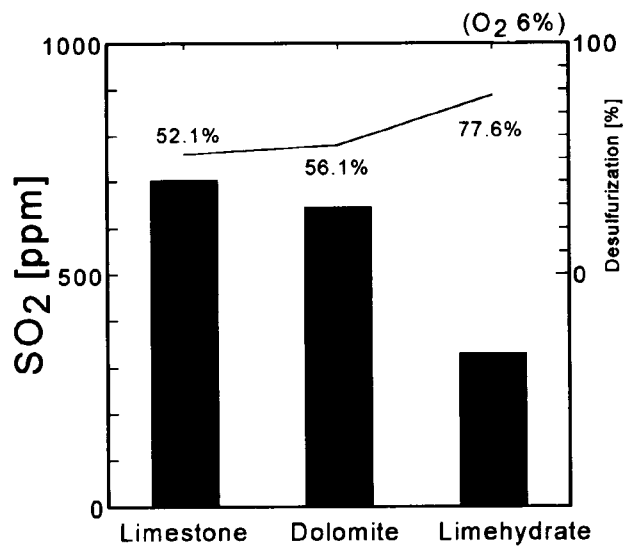


Fig. 11 Comparison among absorbents.

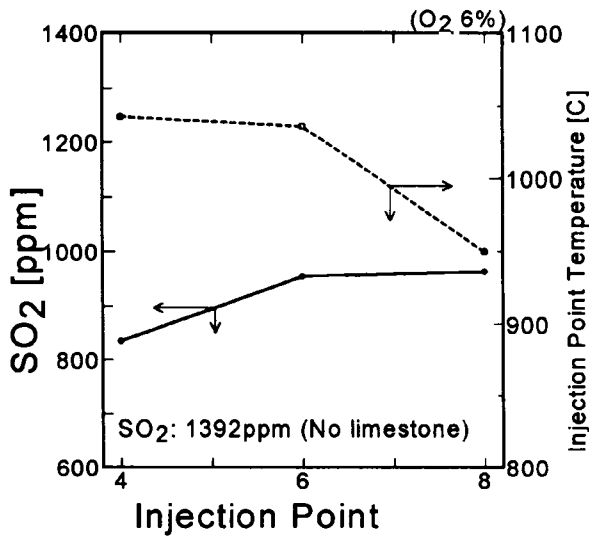


Fig. 12 Effect of injection points on SO₂ removal.

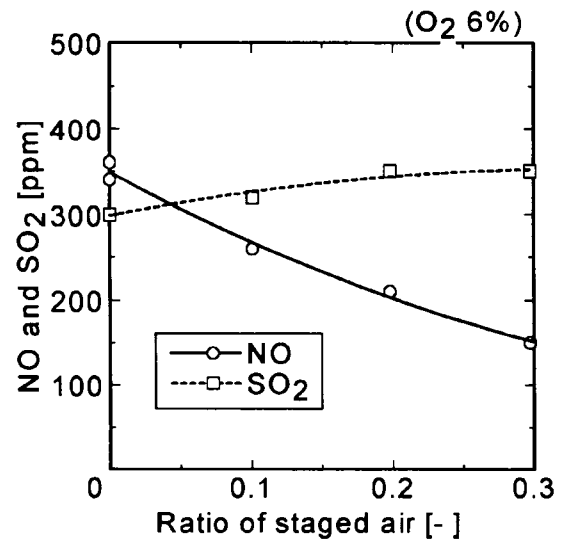


Fig. 13 NO and SO₂ emissions during staged combustion

- 1) 脱硫剤の吹込み量が、Ca/S=4のとき、約80%の脱硫率が得られた。
- 2) 実用的には、石灰石を中心に考えているが、脱硫剤の種類をかえてみると、消石灰が最も脱硫率が高かった。
- 3) 脱硫剤吹込み位置は、使用した実験装置の場合は、吹込み位置の温度が約1100℃であった箇所が最も脱硫率が高かった。
- 4) 本技術は、二段燃焼を行っても、脱硫効果は若低下するがあまり大きな影響を受けなかった。

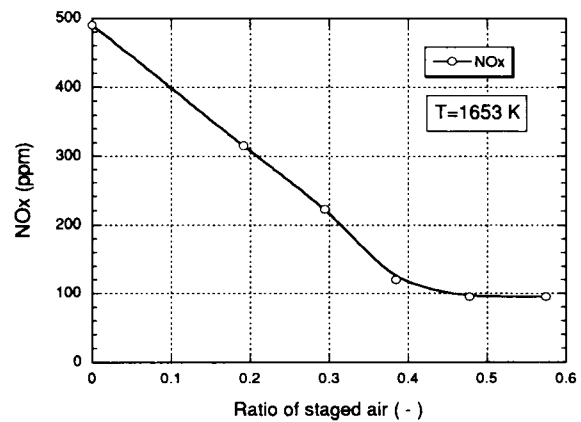


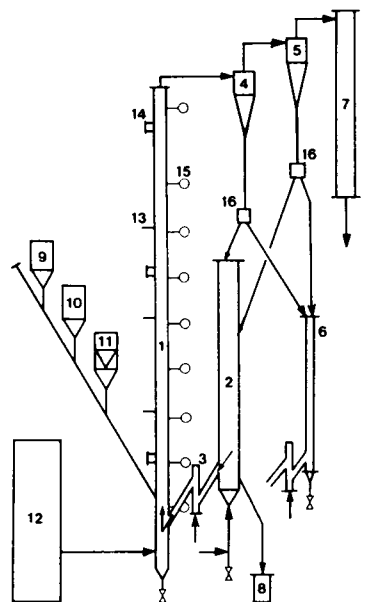
Fig. 14 Effect of staged combustion on NO_x emission.

5. 循環流動層燃焼によるNO_x・SO₂の抑制

5.1 実験装置

Fig. 15にベンチスケール循環流動層燃焼装置の概略を示す。本装置は直径100mm、高さ5000mmで燃焼量は約5kg/hである。また、このベンチスケール循環流動層燃焼装置とは別の実験室規模の循環流動層燃焼の概略をFig. 16に示す。実験装置はFig.16に示すように内径22mm φ、高さ2350mmの石英製である。ライザー及びダウンカマ下部は電気炉で加熱し、均一な温度場を形成できるように制御した。

ガスサンプリングについては両装置とも、ライザー内部からの粒子が同時に吸引されるため、小型ガラス製のサイクロンを用いて粒子を分離した後、ペーパーフィルターで除塵、除湿後、ガス分析した。排ガスはNO_x (化学発光式)、酸素 (磁気式)、COとSO₂ (赤外連続分析) を分析した。



- 1 riser
- 2 downcomer
- 3 N-shaped pneumatic valve
- 4 primary cyclone
- 5 secondary cyclone
- 6 secondary downcomer
- 7 gas cooler
- 8 ash pod
- 9 limestone feeder
- 10 sand hopper
- 11 coal feeder
- 12 air preheater
- 13 air injection port
- 14 view port
- 15 thermocouples & pressure transducer
- 16 switching valve

Fig. 15 Bench scale CFBC

5.2 結果及び考察

Fig. 17にベンチスケール循環流動層燃焼において大同炭を使用した場合の結果を示す。大同炭の場合1000から1150Kの燃焼温度において、NOを60~100ppmとすることが可能であった。脱硫実験については、3.で試料とした中国産石灰石が少量しか入手できなかったため、このベンチスケール循環流動層燃焼装置における実験はできなかった。しかし、3.で述べたように中国産石灰石の基本的脱硫特性が日本産石灰石と同等であることから、中国産石灰石を循環流動層燃焼における炉内脱硫剤として使用した場合でも、日本産石灰石の場合と同等の脱硫効果が期待できる。

ベンチスケール循環流動層燃焼装置と同様の燃焼実験を実験室規模の循環流動層燃焼装置を用いて行った。その結果、NOに関してはFig. 17とほとんど同等の結果であった。これから燃焼排ガスの特性は、実験室規模の循環流動層燃焼装置とベンチスケール循環流動層燃焼装置で変わらないことが確かめられた。また、中国産石炭（大同炭）と中国産石灰石（Dou Fong Don）を使用した燃焼実験を行った結果、温度1120K、Ca/S=2.5において脱硫率95%を確認した。この結果と前述の燃焼排ガスの特性における相似性から、実機規模においても十分な脱硫性能が期待できる。しかし、実験データが十分でなく今後さらにデータを取得する必要がある。

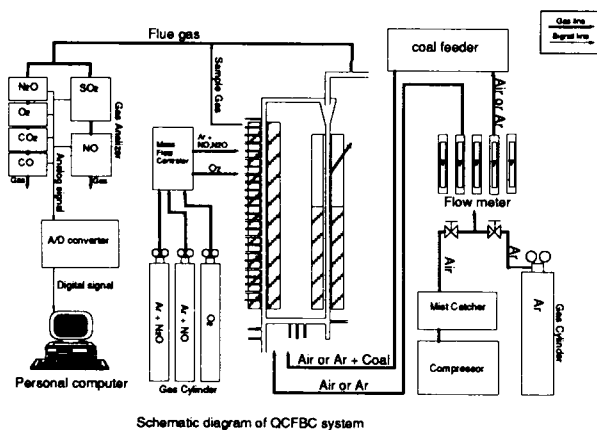


Fig. 16 Lab-scale CFBC system.

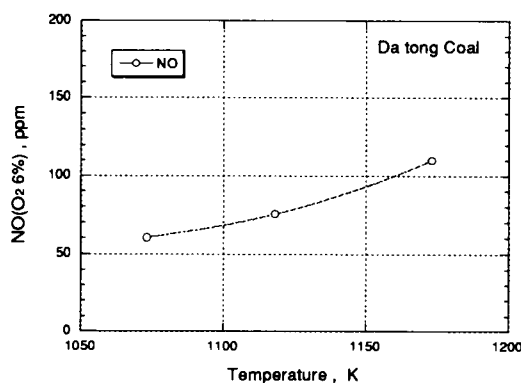


Fig. 17 NO emission from bench scale CFBC for Datong coal.

6. まとめ

本研究により次の成果が得られた。

- 1) 中国産石灰石の脱硫特性は、かなり幅広く脱硫性能に差があるものの、石灰石の種類を適切に選択すれば日本産石灰石と同等もしくはそれ以上の脱硫性能が得られる。
- 2) 脱硫剤の炉内直接吹き込みでは、Ca/S=4程度に吹き込めば、80%以上の脱硫率が得られる。また、NO_xの同時抑制のために二段燃焼を行っても、脱硫性能の著しい低下は見られず、NO_xとSO₂を同時に抑制可能である。脱硫剤としては消石灰が有効である。
- 3) 循環流動層燃焼を用いれば代表的な中国炭で100ppm程度の低NO_x燃焼が可能であり、石灰石を脱硫剤として投入すれば95%程度の脱硫効率が期待できる。

3年間の研究の結果、中国における酸性雨防止技術としてはストーカーボイラを対象としたブリケットによる簡易脱硫、循環流動層ボイラ、微粉炭ボイラを対象とした炉内直接脱硫の普及が重要であると評価された。これらの技術についての実用化研究を新しいテーマで実施する予定である。

7. 参考文献

- 1) 吉川、他：化工第56年会講演予稿集、H205(1991).
- 2) 西村、他：同上、H206(1991).
- 3) 鈴木、他：化工第24回秋季大会予稿集、O306(1991).
- 4) 鈴木、他：化工第25回秋季大会予稿集、E113(1991).

[研究発表の状況]

(誌上発表)

- 1) 鈴木、守富、城戸、李、赫：“中国産石灰石の脱硫特性”、資源と素材、No.9 (1993).
- 2) 李、赫、郭、城戸、鈴木：“The Study on Low-Polluting Combustion of Pulverized Coal of China”, Proc. Sino-American Int. Tech. Transfer Symp. (1993).
- 3) 李、赫、郭、鈴木、守富、城戸：“中国石灰石脱硫特性的初步研究”、中国工程熱物理学会燃焼学学術会議論文集、36 (1993).
- 4) 城戸：“酸性雨の防止技術”、電子情報通信学会研究報告、S-93-17、7 (1994).
- 5) 溝口：“酸性雨の防止技術”、環境と測定技術、20, (9), (1993).
- 6) 溝口、他：“中国向けの脱硫、脱硝技術の検討”、環境衛生工学研究、8, (1994).
- 7) 溝口、偏：“酸性雨の科学と対策”、丸善(1994).

(口頭発表)

- 1) 城戸：“石炭の低公害燃焼技術の現状”、資源素材学会平成3年度秋季大会 (1991).
- 2) 鈴木、守富、城戸、赫、李：“中国産石灰石の脱硫特性”、化学工学会第25回秋季大会 (1992).
- 3) 城戸：“石炭燃焼における排煙対策技術(中国)”、資環研第3回研究講演会 (1992).
- 4) 城戸、幡野、松田、杜、坂本：“炉内直接脱硫技術に関する研究”、化学工学会第26回秋季大会(1993).
- 5) 鈴木：“東アジア酸性雨対策への技術援助”、東アジアにおける環境問題国際シンポジウム (1994).