

## B-16 地球温暖化抑制のためのCH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oの対策技術開発と評価に関する研究

### (1) 固定燃焼装置におけるN<sub>2</sub>O 排出抑制法に関する研究

研究代表者 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 鈴木善三

(委託先) 岐阜大学工学部応用精密化学科 守富 寛

平成10-11年度合計予算額 9,040 千円  
(平成11年度予算額 4,309 千円)

#### [要旨]

温室効果ガスの一つである亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)について、固定燃焼装置からの発生量抑制技術の研究を行った。燃焼装置の形式としてはN<sub>2</sub>O発生量の大きい流動層燃焼方式を対象とした。N<sub>2</sub>O抑制法として流動層燃焼炉内へのN<sub>2</sub>O分解粒子の添加による低減法を試みた。分解粒子としては、強度の高いアルミナ(γ-アルミナ)粒子を使用し、循環流動層燃焼の炉内媒体である珪砂との混合率を変化させて、石炭の燃焼実験を行いN<sub>2</sub>Oの低減率を検討した。その結果、アルミナ粒子は実際の流動層燃焼装置の燃焼温度である800-900℃で充分N<sub>2</sub>O分解能を発揮し、流動媒体全体の35%の混合率でN<sub>2</sub>Oは1/3程度まで減少させることが可能であった。この混合率ではNOへの影響は無かった。混合率が高い場合はN<sub>2</sub>O低減率はさらに高いものの、NOは通常の珪砂を流動媒体とする場合に比べて増加した。これは、石炭中のN分の窒素酸化物への転換反応でアルミナ粒子はN<sub>2</sub>Oへの転換は抑制するものの、NOへの転換を促進するためと考えられる。

前述の方法を補完するために、安価な粒子を積極的に利用し、さらに同時N<sub>2</sub>O、NO抑制の方法を検討した。方法はチャー、石灰石、セメント等の種々の粒子によるN<sub>2</sub>O分解を利用するもので、分解試験を固定層反応装置により行った。その結果、チャー粒子によるN<sub>2</sub>O分解機構は従来提唱されてきた、表面での接触反応による分解ではなく、N<sub>2</sub>OとCとの直接反応であることを実験的に明らかにした。また、石灰石のN<sub>2</sub>O分解効果は還元雰囲気特に大きく、充分実用的な速度であることも分かった。Ca量がN<sub>2</sub>O分解には重要なパラメーターであり、Caを多く含むほどN<sub>2</sub>Oの分解高価は高くなることが確認できた。これらの粒子によるN<sub>2</sub>O分解を利用するためには、今回明らかとなった反応条件を実現する装置を実際の固定燃焼装置に組み込むことが今後の課題である。

[キーワード] 固定燃焼装置、亜酸化窒素、排出抑制技術

#### 1. 序

亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)は温暖化ガスであると同時にオゾン層破壊ガスであり近年注目されている。N<sub>2</sub>Oの人為的発生源は各種想定されているが、燃焼プロセスもその一つと考えられている。当所ではこれまで石炭の循環流動層燃焼におけるNO、N<sub>2</sub>O生成挙動の解明、生成抑制及び対策技術の可能性について検討を進めてきた<sup>1,2)</sup>。IPCCによる最新の見積によれば、固定発生源から発生するN<sub>2</sub>Oの寄与は、人為的発生源全体の約7%程度と見積もられ比較的小さいとされている。しかしながら、燃焼プロセスは比較的容易にN<sub>2</sub>Oの排出を抑制することが可能な分野であり、全体に対する寄与は小さいものの実効ある部分である。

固定発生源では、廃棄物の燃焼に伴い発生するN<sub>2</sub>Oが最近問題となっている。特に、窒素含有量の多い下水汚泥の焼却プロセスでは、高濃度のN<sub>2</sub>Oの発生があるため、放出量も大きくなると推定されており、下水汚泥焼却プロセスからは石炭燃焼プロセスと同程度のN<sub>2</sub>O発生があると推定されている。今までに実施されたフィールド調査から、固定燃焼装置のうちN<sub>2</sub>Oの発生量の大きな装置形式は事実

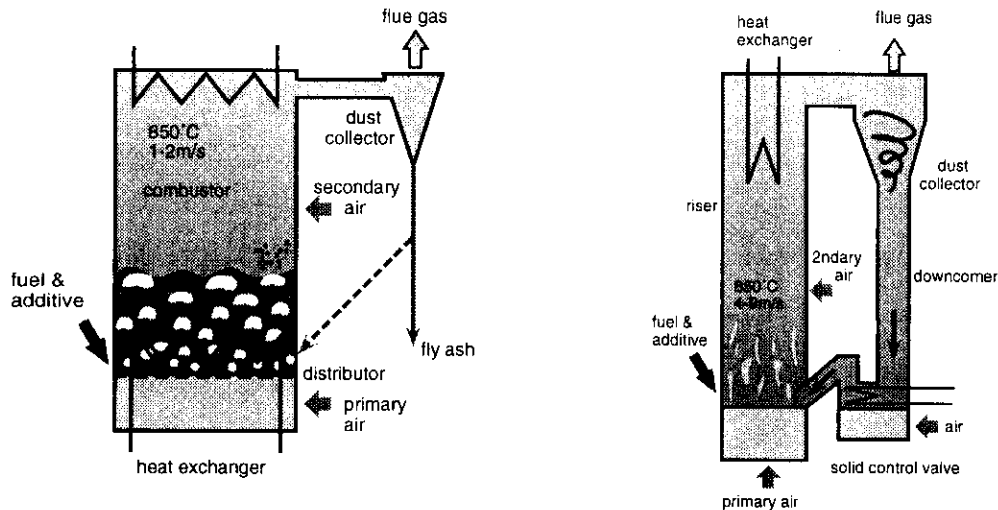


Fig. 1 流動層燃焼装置の概念図（左図はバブリング型、右図は循環型）

上、Fig. 1 に示される窒素酸化物の発生を抑制する目的で低温燃焼を特徴とする流動層燃焼形式 (Fluidized Bed Combustion, FBC) のみと考えると良い。流動層燃焼では熱容量の大きな珪砂を空気流動化し、その中で主として固体燃料を  $800\sim 900^{\circ}\text{C}$  の比較的低い温度で安定的に燃焼させる方式で、低温のため燃料中の N 分の窒素酸化物への転換反応が抑制されることと、未燃の炭素分が窒素酸化物を分解する働きを有するため、窒素酸化物の排出が低いレベルとなる。また、層内に脱硫剤を加えることにより炉内脱硫が行えることも大きな特徴となっている。特に下水汚泥の焼却では高含水率の可燃分の焼却も可能であることから、最近流動層焼却炉の普及がめざましく、今後こうした下水汚泥焼却炉からの  $\text{N}_2\text{O}$  発生量がますます増大するものと予想され、その効果的な抑制法が求められている<sup>3)</sup>。こうした状況から、 $\text{N}_2\text{O}$  排出低減のため、今後普及が予想される流動層燃焼技術を対象とした抑制技術の開発が求められている。

これまで、(1) 触媒による排ガス処理、(2) 活性炭による吸着、(3) 補助燃料吹き込みによる部分高温化、(4) 燃料の低温乾留による揮発分の分離、について検討を行ってきた。本研究ではこれまでの成果をふまえてこれらに加え、流動層燃焼方式に普遍的に応用可能な  $\text{N}_2\text{O}$  低減方法として、流動媒体 (通常珪砂や脱硫剤の石灰石) に  $\text{N}_2\text{O}$  を分解する効果のある粒子を添加し燃焼装置内で  $\text{N}_2\text{O}$  を抑制する方法を検討した。ただ、本方式による  $\text{N}_2\text{O}$  抑制法では  $\text{N}_2\text{O}$  分解粒子の繰り返し使用が前提となるが、灰との混合が避けられず、場合によっては使い捨て方式を採らざるを得ない場合も想定される。この場合、価格が決定的に問題であり安価な  $\text{N}_2\text{O}$  分解粒子の使用が求められる。そのため安価な粒子を積極的に利用し、さらに同時に  $\text{N}_2\text{O}$ 、NO 抑制するためチャー、石灰石、セメント等の種々の粒子による  $\text{N}_2\text{O}$  分解試験を固定層反応装置により行った。

## 2. $\text{N}_2\text{O}$ 分解粒子による炉内処理

### 2.1 実験装置および方法

Fig. 2 に実験に用いた小型循環流動層燃焼装置の概略図を示す。主燃焼部 (Riser) は透明石英製で内径は 22mm、高さは 2350mm で、各種目的のために側面に 10cm 間隔で枝管を設けてある。ライザー上部には石英製のサイクロンを設置し、流動媒体粒子を排ガスから分離し、下降管 (Downcomer) を経て、ライザー下部へ循環させる。サイクロンで捕集できない微細な未燃粒子と灰分は排ガスラインに設けた別の捕集装置により分離回収した。装置内の温度測定は、枝管より K 熱電対をライザー中央部まで挿入し、層内の温度を測定した。装置は電気炉を用い所定温度に加熱し、装置内を一定温度に

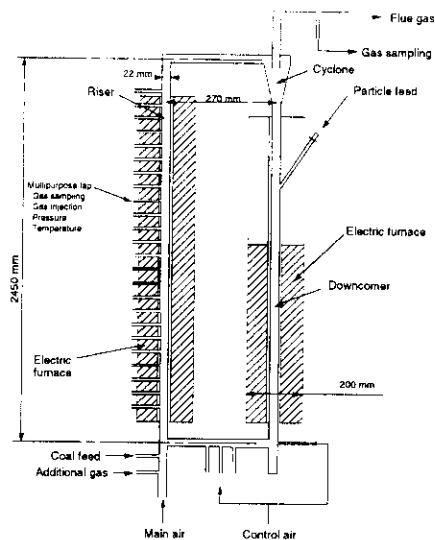


Fig. 2 実験室規模循環流動層燃焼装置本体

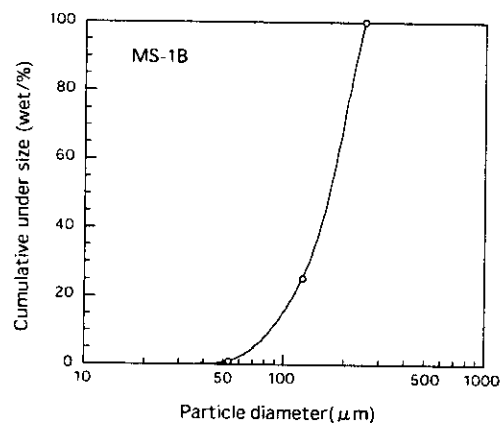


Fig. 3 アルミナ粒子の粒径分布

制御した。燃焼状態では、ライザー内の温度はほぼ均一に制御可能であり、ライザー下部と上部の温度差は15K以内であった。装置の運転のための空気はコンプレッサーから送られ、途中に設けられたレギュレーターにより2気圧に減圧して使用した。石炭供給にはスクリーフィーダーを使用した。スクリーフィーダーはメインエアーの供給管にT字管で直結しており、石炭をそのT字管に落下させ、ライザー下部に吹き込む空気で搬送する方法を採用した。流動媒体としては珪砂(JIS6号)を使用した。

## 2.2 ガス分析

排ガスのサンプリングについてはサイクロン後部から行った。サイクロンにより粒子(砂、未燃の石炭)を分離した後の煙道部よりガスサンプリングを行い、トラップやペーパーフィルターにより除塵した後ガス分析を行った。また、ライザー内のガス分析も枝管よりサンプリングチューブを挿入しサンプリングし、同様の手順で行った。排ガス分析は $O_2$ 、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO_2$ について行い、 $O_2$ 計は磁気式連続分析計、 $N_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $SO_2$ は赤外連続分析計、 $NO$ は化学発光式連続分析計により連続分析した。分析計からの出力はデータロガーによりA/D変換後2秒毎にパーソナルコンピュータに記録した。

## 2.3 実験試料

使用した燃料はジェリンバーイースト(Jellinbah East、豪州産)炭で、天日乾燥し充分乾燥させた後に粗粉碎器にかけ、5mm程度の粒径まで粉碎する。これをさらに微粉碎器、電動ふるいにかけて最終的に177~1000  $\mu m$ のオーダーに粒径をそろえ実験に供した。

$N_2O$ 分解粒子として使用したのは各種触媒の担体として使用されるアルミナ粒子MS1B( $\gamma$ -アルミナ $Al_2O_3$ を主成分とする、水沢化学製)で、平均粒径はFig. 3に示されるように160  $\mu m$ である。

## 2.4 実験結果および考察

Fig. 4にアルミナ粒子MS1Bのみを流動媒体とした場合、Fig. 5にアルミナ粒子MS1Bを35%(重量比)珪砂に添加した場合の $N_2O$ と $NO$ の排出濃度を排ガス中酸素濃度の関数として示す。Fig. 5に示されるようにMS1B粒子を100%流動媒体とした場合は $N_2O$ の低減は顕著で例えば流動媒体が珪砂のみの場合、酸素濃度3%で200ppmの濃度であった $N_2O$ 排出量は100%MS1B粒子の場合は20ppmまで約90%低減される。しかし、この場合は $N_2O$ 低減とのトレードオフとして $NO$ 濃度が100ppmから200ppmへ

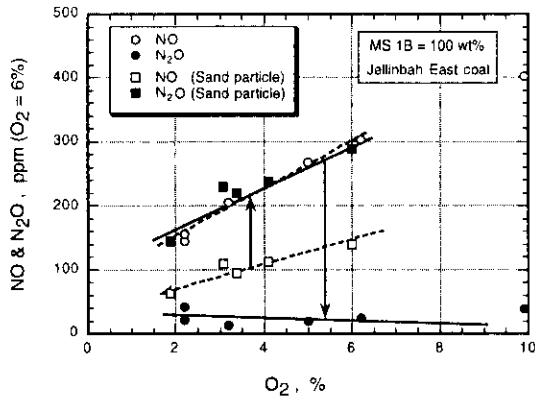


Fig. 4 アルミナ粒子100%の場合のN<sub>2</sub>OとNO濃度

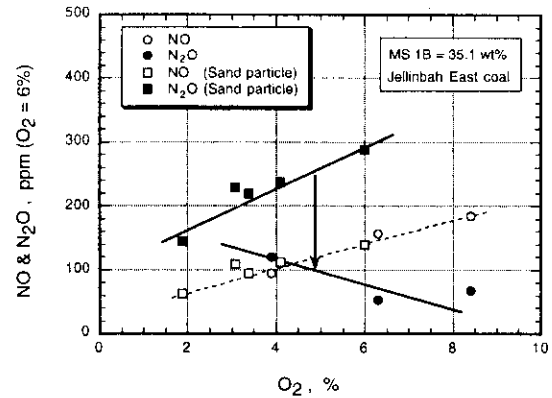


Fig. 5 アルミナ粒子35%の場合のN<sub>2</sub>OとNO濃度

と2倍にまで増加してしまふ。これに対して、Fig. 5に示すようにMS1B粒子を重量比で35%流動媒体に添加した場合は、酸素濃度3%でN<sub>2</sub>O濃度は120ppmを示し珪砂の場合に比べ2/3の値となったが、100%添加時の様な大幅なNO濃度の増加は見られず、ほぼN<sub>2</sub>Oのみを選択的に抑制可能であった。

MS1BによるN<sub>2</sub>O低減効果はFig. 5に示されるように排ガス中酸素濃度（過剰空気率）に強く依存し、排ガス中酸素濃度が高いほど低減効果が高くなった。これは、アルミナが酸化触媒として機能し、N<sub>2</sub>Oへの前駆体（CHN, NH<sub>3</sub>等）を酸化しているためと考えられる。Fig. 4に示す35%添加の場合には少なくとも2%以上の排ガス中酸素濃度でなければN<sub>2</sub>O低減効果は期待できないことが分かる。通常燃焼装置は排ガス中酸素濃度3%以上が典型的な運転状態であり今回の実験結果からは30%程度の添加率は運転上問題はないと考えられる。

N<sub>2</sub>Oを効果的に抑制するためにはNOとのトレードオフを起こさず、N<sub>2</sub>Oのみを選択的に抑制することが求められる。この条件を満たす操作範囲を把握するため、添加量を変えた実験を行った。結果をFig. 6に示す。アルミナ粒子の混合率が35%以上では徐々にNO濃度が上昇する結果が得られた。このことことから、実用的には30%程度のMS1B添加量が妥当と考えられる。この場合、Fig. 5に示されるように33%（O<sub>2</sub>=3%）から75%（O<sub>2</sub>=6%）のN<sub>2</sub>Oの低減が期待できる。

実用上は添加量の外に操作上の問題として粉化があるが、MS1B粒子は完全な球形であり、かつ機械的強度が高く粉化は特に認められなかった。また、本実験の通算実験時間の15時間では活性の低下も特になかった。従って、MS1B粒子を流動媒体中に添加する方法は有望なN<sub>2</sub>O低減法と考えられる。

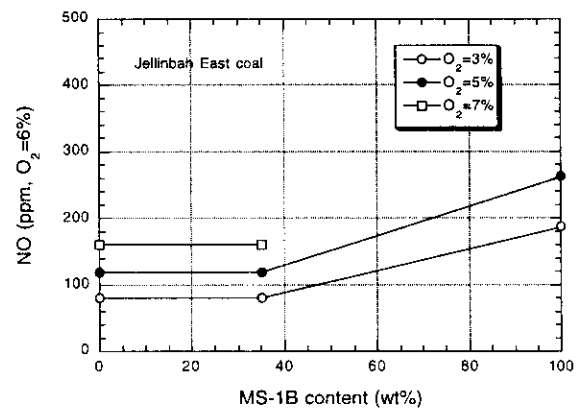
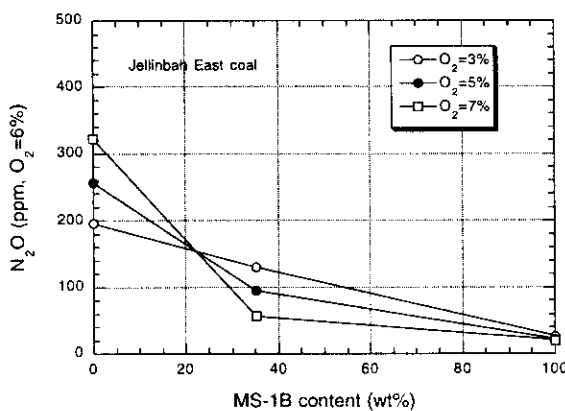


Fig. 6 アルミナ粒子と珪砂の混合率とN<sub>2</sub>OとNO濃度（左図：N<sub>2</sub>O、右図：NO）

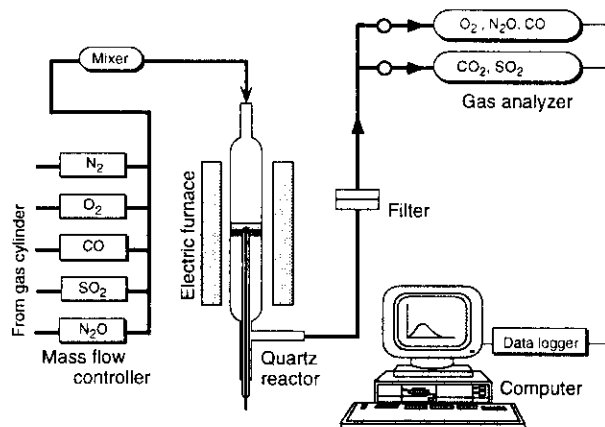


Fig. 7 N<sub>2</sub>O分解率測定装置の概略

Table 1 実験条件

Temperature, °C	850
Flow rate, cm <sup>3</sup> /min	1200
Inlet SO <sub>2</sub> concentration, ppmv	1500
Inlet N <sub>2</sub> O concentration, ppmv	500
Inlet CO <sub>2</sub> concentration, % vol	10.0
Inlet O <sub>2</sub> concentration, % vol	4.0
Inlet CO concentration, % vol	4.0

### 3. 各種粒子によるN<sub>2</sub>O分解

前述のアルミナ粒子を流動媒体中に添加する方法の問題点としては、価格が非常に高いことがあげられる。高価なアルミナ粒子を用いるN<sub>2</sub>O抑制法ではN<sub>2</sub>O分解粒子の繰り返し使用が前提となるが、実際には灰との混合が避けられず、場合によっては使い捨て方式を採用せざるを得ない場合も想定される。この場合、価格が決定的に問題であり安価なN<sub>2</sub>O分解粒子の使用が求められる。そのため安価な粒子を積極的に利用し、さらに同時にSO<sub>2</sub>も炉内脱硫<sup>4,5)</sup>するため石灰石<sup>6,7,8,9)</sup>、各種セラミックス粒子(セメント、ゼオライト、スラグセメント等)によるN<sub>2</sub>O分解試験を固定層反応装置により行った。

#### 3.1 実験装置および方法

実験装置の詳細図をFig. 7に示す。透明石英製反応管の中央部に焼結石英板を置き、その上部に試料0.2gと石英砂0.5gの混合物を固定層の状態になるように設置した。石英反応管を電気炉で加熱し850°Cで十分にカ焼した後、反応ガスを流して反応を開始させた。実験条件の詳細をTable 1に示す。雰囲気ガス条件は10% CO<sub>2</sub>、1500ppm SO<sub>2</sub>、500ppm N<sub>2</sub>Oをベースに、これらに加え酸化雰囲気では4% O<sub>2</sub>、還元雰囲気では4% COとなるようにO<sub>2</sub>およびCOを供給した。実験時間は酸化雰囲気約20分、還元雰囲気約30分とした。出口ガス中のSO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、COを連続分析計により測定した。試料として石灰石および、各種セラミックス粒子(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系)を用いた。各種セラミックス粒子の組成をTable 2に示す。

Table 2 各種粒子の分析値

		Alumina cement	Cement A	Zeolite	Wollastonite	Slag cements	Cement B
Ignition loss	wt%	0.2	0.8	11.3	2.1	<0.1	0.2
Si(SiO <sub>2</sub> )	wt%	6.1	<0.01	40	50.5	34.2	0.01
Al(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	wt%	4.8	80.8	33.6	0.59	14.7	71.1
Ca(CaO)	wt%	37.2	18	14.5	44.8	41.3	28.4
Pb	wt ppm	32	5	<1	11	3	27
Zn	wt%	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	wt%	0.06	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.11
As	wt ppm	<0.5	<0.5	<0.5	1.8	<0.5	<0.5
Se	wt ppm	<0.6	<0.5	<0.5	<0.5	1.3	<0.5
Hg	wt ppm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	wt%	<0.4	<0.4	0.8	0.8	<0.4	<0.4
T-Cr	wt%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mo	wt%	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
H <sub>2</sub> O	wt%	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

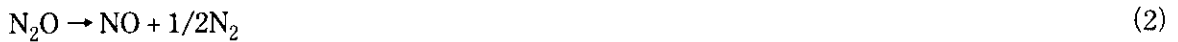
#### 3.2 実験結果および考察

##### 3.2.1 各種粒子別のN<sub>2</sub>O分解および脱硫の挙動

まず、使用した粒子毎の実験結果を示し、N<sub>2</sub>O分解特性と脱硫の特性を明らかにし、次に総合的な考察を加えることにする。

### (1) 石灰石

石灰石を用いて実験を行った場合の結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 より、酸化雰囲気では  $N_2O$  は  $CaO$  を触媒として下記に示す反応(1)、(2) で分解する。



しかし、反応(3)により  $SO_2$  を吸収するにつれ分解反応に必要な  $CaO$  量が減少するため  $N_2O$  は徐々に分解しなくなり、反応が停止する。これは、反応(3)により形成された  $CaSO_4$  の未反応核による細孔閉塞から  $N_2O$  と  $CaO$  の接触が断たれたためであると考えられる。



次いで還元雰囲気においては、 $CaSO_4$  の外殻が  $CO$  と反応して  $CaS$  が生成する。この  $CaS$  は  $CaSO_4$  より、分子容が小さいため、 $CaSO_4$  の外殻に隙間ができ、細孔閉塞が解消され、未反応の  $CaO$  とガスが再び接触できるようになる。そのため、 $N_2O$  は  $CaS$  および未反応の  $CaO$  を触媒として反応(1)、(2)、(4) の反応で分解する。



還元域での  $N_2O$  分解率は極めて高い。しかしながら実機では酸化雰囲気であり、かつ  $SO_2$  が共存することが多いので実用的には  $N_2O$  の長期間の分解は期待できず、供給された石灰石は脱硫の進行と共に  $N_2O$  分解効果を徐々に失う挙動を示す。従って、 $N_2O$  をある水準以下に保つためには、石灰石の連続的な供給が不可欠となる。また、 $N_2O$  のレベルについては石灰石(脱硫剤)の供給量で決定されることになる。

### (2) アルミナセメント

試料としてアルミナセメントを用いた場合の実験結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 に示されるとおり、酸化雰囲気においては、脱硫反応は起こっているが、 $N_2O$  分解は全く起こっていない。しかし、アルミナセメントは、 $CaO$  を、37.2wt% 含んでおり、石灰石の場合を考慮すれば  $N_2O$  分解が起こってもおかしくない。なぜ、このような結果になるのかはガス側からだけでは、説明が難しく粒子の物理構造の影響が大きいためと思われる。一方、還元雰囲気においては、石灰石の場合と同じく脱硫反応、 $N_2O$  分解が進行した。 $N_2O$  の分解反応と附随して、 $CO_2$  濃度の増加があることから、石灰石の場合と同じ反応(4)が生じていると考えられる。

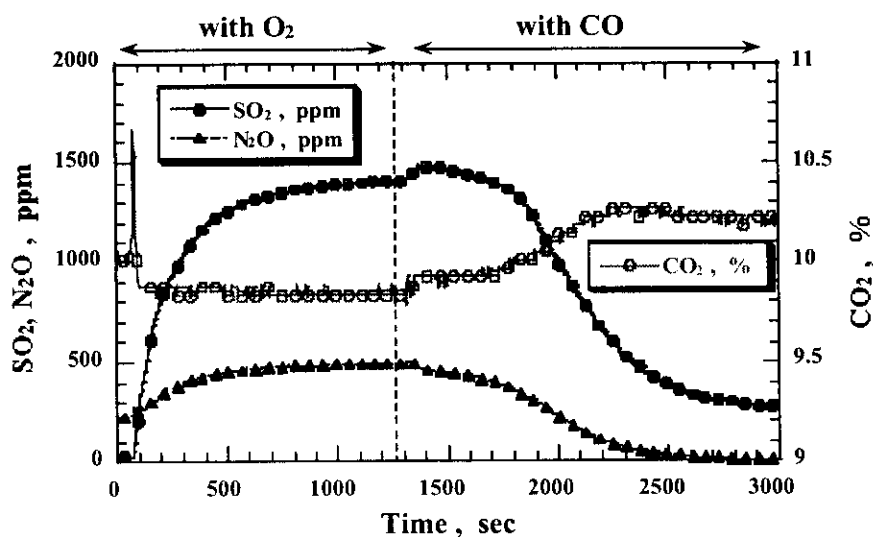


Fig. 8 石灰石による  $N_2O$  の分解および同時脱硫

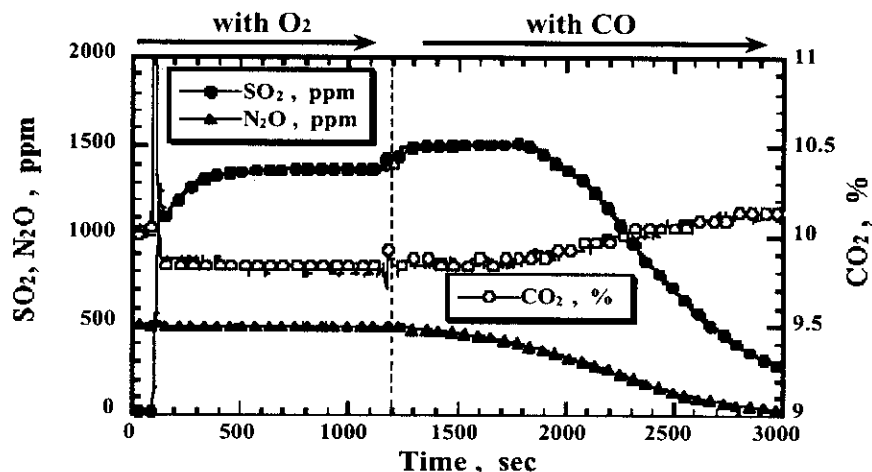


Fig. 9 アルミナセメントによる  $N_2O$  の分解および同時脱硫

### (3) セメント系鉱物 A

試料としてセメント系鉱物 A を用いた場合の実験結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 に示されるように酸化雰囲気では、反応初期においての短期間しか脱硫反応、 $N_2O$  分解が進行しなかった。これは、セメント系鉱物 A (アルミナセメントの 1 種) が  $CaO$  を 18wt% しか含んでいないためではないかと考えられる。還元雰囲気では、還元雰囲気に切り替えてから 800 秒付近で急激に還元反応が起こり、脱硫反応および  $N_2O$  分解に伴い  $CO_2$  が急激に増加した。この理由としてセメント系鉱物 A は  $Al_2O_3$  を 80.8wt% 含んでおり、 $Al_2O_3$  が還元反応における触媒として作用しているのではないかと考えられる。

### (4) ゼオライト

ゼオライトを用いた場合の実験結果を Fig. 11 に示す。酸化雰囲気においてわずかながら脱硫反応および  $N_2O$  分解が進行したが、還元雰囲気では全く反応が起こらなかった。ゼオライトは  $CaO$  を 14.5wt%、 $Al_2O_3$  を 33.6wt% を含んでおり、酸化雰囲気の反応は  $CaO$  が反応に関与しているといえるが、還元雰囲気では反応が起こらないのは物理構造が原因だと考えられる。

### (5) ウォラストナイト

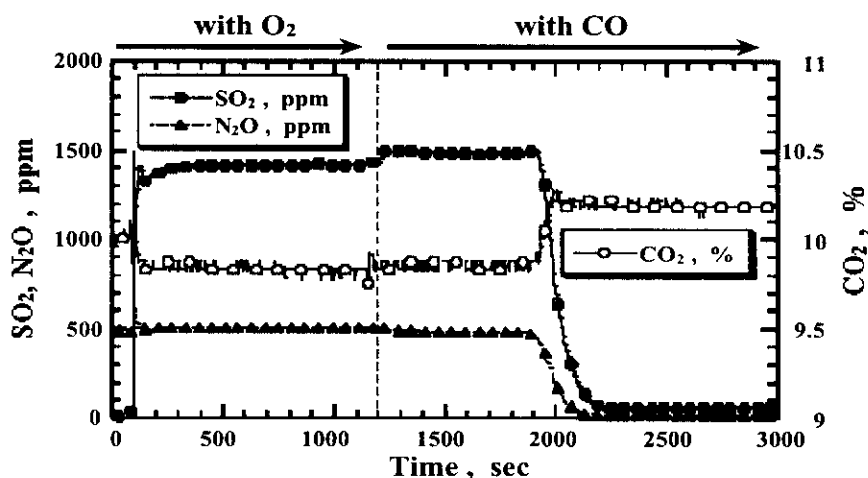


Fig. 10 セメント系鉱物 A による  $N_2O$  の分解および同時脱硫

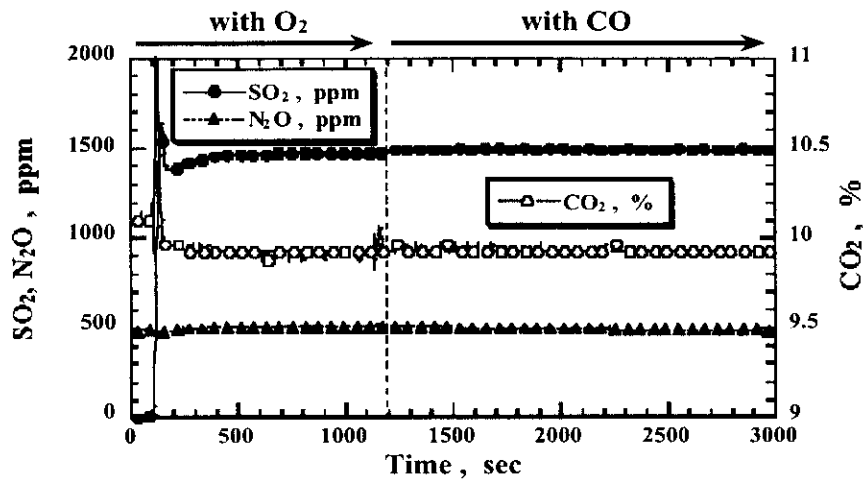


Fig. 11 ゼオライトによる  $N_2O$  の分解および同時脱硫

ウォラストナイトを用いた場合も、ゼオライトと同様に酸化雰囲気において、わずかながら脱硫反応および  $N_2O$  分解が進行したが、還元雰囲気では全く反応が起こらなかった。ウォラストナイトは  $CaO$  を 44.8wt%,  $Al_2O_3$  を 0.59wt% を含んでおり、酸化雰囲気の反応は  $CaO$  が反応に関与しているといえるが、石灰石とほぼ同等の  $CaO$  量を有しているにも係わらず脱硫反応および  $N_2O$  分解が起こらない。また、還元雰囲気では反応が起こらないことから、ゼオライト同様、物理構造が原因だと考えられる。

#### (6) 鉄鋼スラグセメント

スラグセメントを用いた場合も同様で、酸化雰囲気において、わずかながら脱硫反応および  $N_2O$  分解が進行したが、還元雰囲気では全く反応が起こらなかった。スラグセメントは  $CaO$  を 41.3wt%,  $Al_2O_3$  を 14.7wt% を含んでおり、酸化雰囲気の反応は  $CaO$  が反応に関与しているといえるが、石灰石、ウォラストナイトとほぼ同等の  $CaO$  量を有しているが、脱硫反応および  $N_2O$  分解が起こらない。また、還元雰囲気では反応が起こらないことから、ゼオライト、ウォラストナイト同様、物理構造が原因だと考えられる。

#### (7) セメント系鉱物 B

試料としてセメント系鉱物 B を用いた場合の結果を Fig.1.1.2-7 に示す。Fig.1.1.2-7 より、酸化雰囲気において、わずかながら  $SO_2$  吸収が起こったが、アルミナセメントの場合と同様に  $N_2O$  分解は起こらなかった。還元雰囲気では  $SO_2$  吸収が全く起こらず、 $N_2O$  分解がわずかながら起こった。セメント系鉱物 B は  $CaO$  を 28.4wt%,  $Al_2O_3$  を 71.1wt% を含んでおり、酸化雰囲気の反応は  $CaO$  が反応に関与していると思われるが、化学組成だけでは説明がつかないと考えられる。

#### (8) 石灰石+セメント系鉱物 A

試料として酸化雰囲気では脱硫反応および  $N_2O$  分解が最も進行した石灰石と、還元雰囲気では最も進行したセメント系鉱物 A を 0.1g ずつ混合させたものを用いた場合の結果を Fig. 12 に示す。酸化雰囲気においては Fig. 8 および Fig. 10 との比較から、 $SO_2$ 、 $N_2O$  濃度の上昇速度が Fig 12 の方が若干速くなっており、互いの影響により、結果的に  $SO_2$ 、 $N_2O$  分解量がわずかに減少したと考えられる。酸化雰囲気での反応は、石灰石との反応が支配的と考えられる。しかし、還元雰囲気では、互いに反応を支配する領域が異なるように見受けられる。Fig. 12 における切り換え直後から、1600 秒付近までは、Fig. 8 の石灰石による反応が支配しており、1600 秒を過ぎた瞬間、突然 Fig. 10 のセメント系鉱物 A による反応が支配しているように見受けられる。その結果還元雰囲気における  $SO_2$ 、 $N_2O$  分解量は、石灰石、セメント系鉱物 A をそれぞれ単独で実験した場合を上回り、互いに相乗効果が起こったと考えられる。



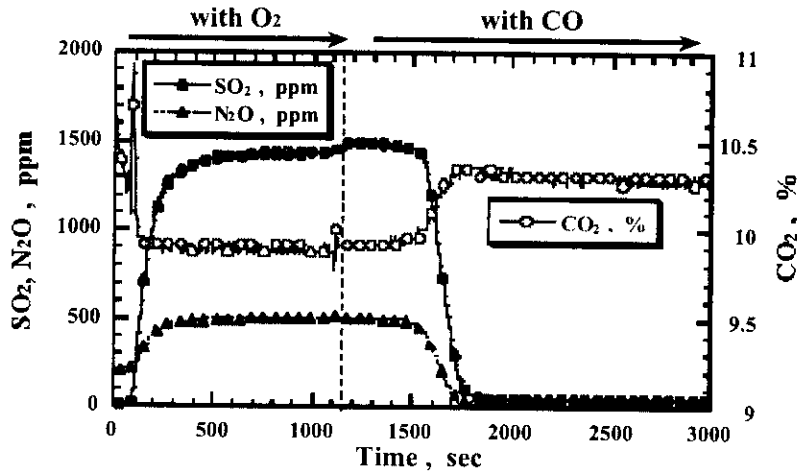


Fig. 12 石灰石とセメント系鉱物Aの混合物による  $N_2O$  の分解および同時脱硫

### 3.2.2 化学組成と $SO_2$ 、 $N_2O$ 減少率の関係

以上各種粒子およびその混合物での実験で得られたデータの整理を次に試みた。着目する因子として化学組成に着目し、それにより各種の整理を行った。

まず、各試料粒子における  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率を調べた。3.2.1で行った実験の結果から、酸化雰囲気と還元雰囲気に分けて  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率を各試料粒子について算出した。算出結果を Fig. 13 に示す。Fig. 13 より、酸化雰囲気では石灰石が、還元雰囲気ではセメント系鉱物Aが  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率が大きいことが明確である。さらに、石灰石とセメント系鉱物Aを混合させたものは、還元雰囲気において最も高い  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率が得られた。次に、この  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率をもとに各試料粒子に比較的多く存在している Ca、Al、Si、について相関関係があるかどうかを検討することにする。

各試料粒子の組成を3成分系 (Ca-Al-Si) で示した図を Fig. 14 に示す。Fig. 14 に示されるとおり、本研究で用いた試料粒子は、ゼオライト、ウォラストナイト、スラグセメントを除けば、ほぼ Ca-Al の2成分系といえる。以後、組成評価は2成分系の組成図を用いて評価することとする。横軸に各試料粒子中に含まれる Ca-Al 含有率比を、縦軸に  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率をとり、相関関係が得られるかどうかを検討した。酸化雰囲気における評価を Fig. 15 に、還元雰囲気における評価を Fig. 16 に示す。Fig. 15 に示されるとおり、酸化雰囲気においては、ウォラストナイト、スラグセメントを除いて、Ca-Al 含有率比と  $SO_2$ 、 $N_2O$  減少率の間に CaO 量に対する正の相関関係が得られた。しかし、シリカ含有量の多いゼオライト、ウォラストナイト、スラグセメントについては、CaO 量に関わらず、脱硫および  $N_2O$  分解がほとんど起こらないことが示唆された。また、Fig. 16 より還元雰囲気では、 $Al_2O_3$  量が比較的低い領域 (CaO 量に富む領域)、 $Al_2O_3$  量が比較的高い領域 ( $Al_2O_3$  量に富む領域) において  $SO_2$ 、 $N_2O$  減

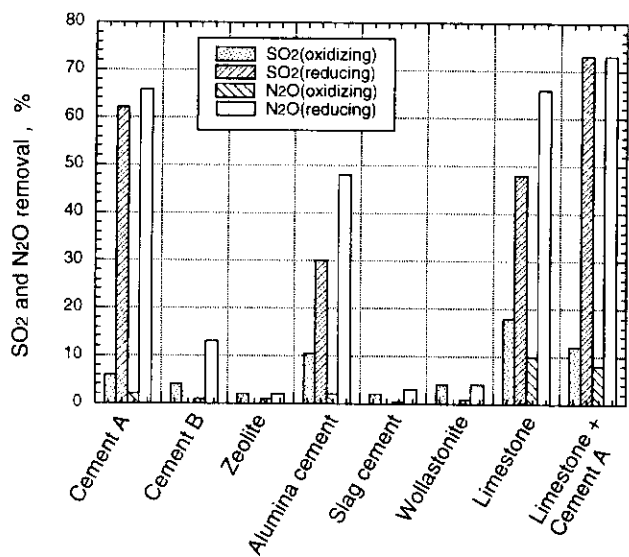


Fig. 13 各種粒子による  $N_2O$  の分解および同時脱硫量

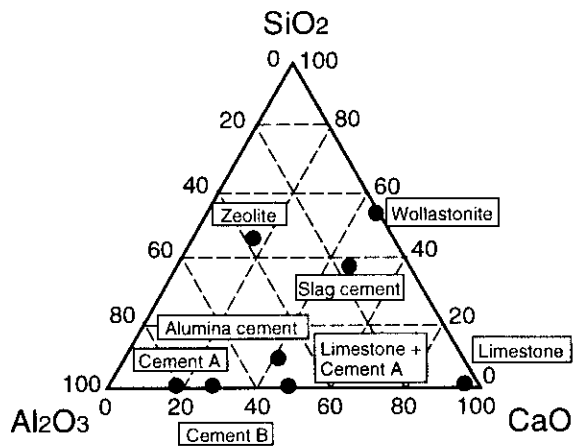


Fig. 14 各種粒子組成の3成分系表示

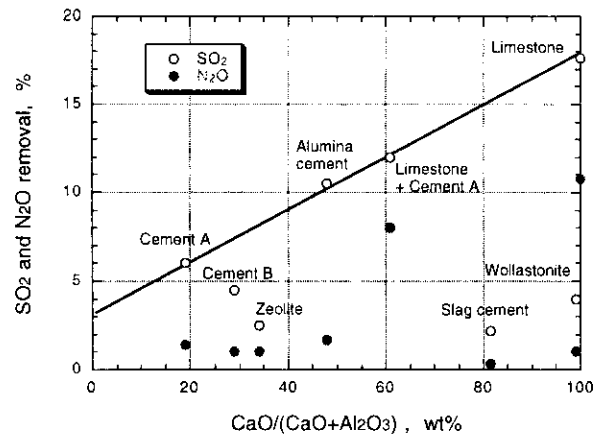


Fig. 15 酸化雰囲気におけるCa-Al組成比とSO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O分解率の関係

少率が増加する傾向が見られた。この結果より、還元雰囲気においては、CaO量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量ができるだけどちらかに片寄った組成を有する粒子の方がSO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O減少率を向上させることがわかった。また、還元雰囲気での反応は触媒反応であるため、CaO量に富む粒子、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量に富む粒子を物理混合させた場合（石灰石+セメントAの場合）には、双方の反応が別々に起こり、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O減少率がそれぞれ一方の場合よりも増加する相乗効果が見られた。しかし、ここでもシリカ含有量の多いゼオライト、ウォラストナイト、スラグセメントについては、CaO量に関わらず、脱硫およびN<sub>2</sub>O分解がほとんど起こらないことが示唆された。さらに、セメントBについては、シリカが含まれておらず、セメントAとほぼ同等のAl量を有しながら脱硫およびN<sub>2</sub>O分解がほとんど起こらないため、物理構造に原因があると考えた。

還元雰囲気におけるメカニズムは、石灰石に多く含まれるCaOおよびセメントAに多く含まれるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が触媒として影響していると考えられる。この結果から、CaOの他に還元雰囲気での脱硫およびN<sub>2</sub>O分解に対してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が触媒として反応(5)、(6)による両分解反応を促進しているのではないかと考えた。



Fig. 15より、酸化雰囲気においては、ゼオライト、ウォラストナイト、スラグセメントを除いて、CaO含有量とSO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O減少率の間に相関関係が得られたという結果に対し、Fig. 14による、SiO<sub>2</sub>含有量とSO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O減少率との関係を当てはめると、ウォラストナイト、スラグセメントについては、CaO量が石灰石とほぼ同量存在するが、SiO<sub>2</sub>量を多く含んでいるため、反応性が悪く、SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O減少率は低くなり、その結果としてCaO量による相関が得られなかったと推定される。また、還元雰囲気においては、石灰石については、先に述べたようにCaO量が影響しているが、各種セラミック粒子においてはCaO量の他にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量も関係していることが明らかになった。また、還元雰囲気の場合も同様にSiO<sub>2</sub>量が多く含まれる試料（ゼオライト、ウォラストナイト、スラグセメント）に対してはCaO量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の増減に関係なく脱硫反応およびN<sub>2</sub>O分解がほとんど起こらなかった。このように、各種セラミック粒子における各組成の影響を調べることで、相関関係を導くことができた。また、石灰石とセメント系鉱物Aを混合させたものは、酸化雰囲気においては、CaO量が半減するために脱硫反応およびN<sub>2</sub>O分解能力が石灰石の場合の約半分に低下するが、還元雰囲気においては、それら単独の場合より、高い減少率を示した。これは、還元雰囲気における反応は大半が触媒反応であるために、CaO表面とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面で別々に反応が起こり、結果的に相乗効果をもたらしたのではないかと考えた。しかし、Siを含まないセメント系鉱物Bについては、組成による影響からだけでは説明がつかず、物

理構造が影響していると考えられる。

### 3.2.3 各種粒子の物理構造とSO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O減少率の関係

次に、本研究で用いた各試料粒子をX線回折により構造を特定し、構造がもたらす影響を考察する。脱硫および脱N<sub>2</sub>O反応に及ぼす影響は、単に化学組成だけでなく、物理的構造が影響していることが明らかである。ここでは、シリカを含む粒子の影響と、セメントAとセメントBの構造上の違いを明らかにし、考察することとする。シリカを含む粒子のX線回折の結果をTable 3に示す。Table 3に示されるように、前節で、脱硫および脱N<sub>2</sub>O反応に対して反応性が低かった3種の粒子は、シリカ系化合物の状態で存在、あるいは非晶質として存在していることが確認された。今回使用した粒子は、すべて高温燃焼場を経過したものであり、その場合は一般に、含まれるCaあるいはAlを酸化物換算でCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とするのが普通である。しかし、実際には今回使用したシリカを含む3種の粒子については、CaOという構造では存在していなかった。このためN<sub>2</sub>O分解効果が見られなかったと考えられる。このように、今回の実験においてシリカを含む粒子が相関関係からはずれた原因がX線回折の結果から説明できる。

次に、前節より、セメントAとセメントBは、ほぼ同等のCaO量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を有しているが、還元雰囲気での脱硫・脱N<sub>2</sub>O反応に大きな差が出ていたことが未解明の問題であったため、この2種の粒子についてもX線回折により評価した。結果をTable 4に示す。Table 4より、セメントAは、主として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>という構造を持ち、その他にCa-Al系化合物であるCaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびCaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を含んでいることがわかった。また、セメントBは逆に、主としてCa-Al系化合物であるCaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびCaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を持ち、その他にごく微量の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んでいることがわかった。還元雰囲気における脱硫・脱N<sub>2</sub>O反応に対してセメントAの方が非常に良い効果を発揮したことから、還元雰囲気における脱硫・脱N<sub>2</sub>O反応に対しては、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が触媒として作用していると考えられる。そのため、ごく微量の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>しか持っていないセメントBは、還元雰囲気において反応しなかったと考えられる。

### 3.2.4 結言

このように、化学組成、物理構造の観点から評価することで、本実験において次のような結言が得られた。石灰石・セラミック粒子による脱硫・脱N<sub>2</sub>O性能に関して、

Table 3 SiO<sub>2</sub>を多く含む粒子のX線回折によるCa結晶質の同定結果

Ceramic particle	Crystal composition
Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>
Zeolite	CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
Slag cement	Non crystal structure

Table 4 セメント系粒子のX線回折により得られたCa, Al結晶の構造

Ceramic particle	Crystal composition
Cement A	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Cement B	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
	trace $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

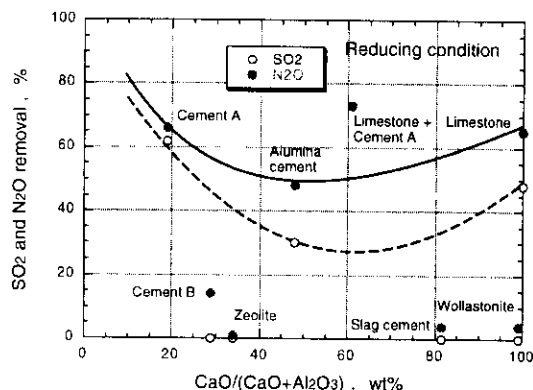


Fig. 16 還元雰囲気におけるCa-Al組成比とSO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O分解率の関係

- (1)酸化雰囲気において、Ca量に正の相関がある
- (2)還元雰囲気において、Ca量に富む領域、Al量に富む領域において反応率が增加する。
- (3)還元雰囲気においては $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が触媒として作用する。
- (4)ゼオライト、ウォラストナイトのように、シリカ化合物の状態が存在すると反応性が悪い。
- (5)スラグセメントのように、非晶質の状態が存在すると反応性が悪い。
- (6)吸着剤の開発にあたり、還元雰囲気においては、物理混合したものは、相乗効果をもたらす反応率は増加する。

#### 4. 本研究により得られた成果

燃焼炉内へのアルミナ ( $\gamma$ -アルミナ) 粒子の添加により $\text{N}_2\text{O}$ を分解する方式を検討した。アルミナ粒子は $800\text{-}900^\circ\text{C}$ で充分 $\text{N}_2\text{O}$ 分解能を発揮し、流動媒体全体の35%の混合率で $\text{N}_2\text{O}$ は1/3程度まで減少させることが可能であった。このときトレードオフとしてのNO排出量増加はほとんど見られなかった。また、石灰石、セメント等の安価な種々の粒子による $\text{N}_2\text{O}$ 分解試験を行った。これら粒子の $\text{N}_2\text{O}$ 分解効果は還元雰囲気ですべて大きく、充分実用的な速度であることも分かった。分解作用のメカニズムとしては、酸化雰囲気ではCaが、還元雰囲気ではCaに加えAlも $\text{N}_2\text{O}$ 分解作用に寄与することが明らかになった。これらの粒子による $\text{N}_2\text{O}$ 分解を利用するためには、今回明らかとなった反応条件を実現する装置を実際の固定燃焼装置に組み込むことが今後の課題である。

#### 引用文献

- 1) 鈴木、他、第6回循環流動層に関するシンポジウム要旨集、135 (1993).
- 2) 鈴木、他、第7回循環流動層に関するシンポジウム要旨集、153 (1994).
- 3) 竹石、他、土木研究所共同研究報告書、第109号(1994).
- 4) R.A. Newby, D.L. Keairns, Proc. of 11th Int. Conf. on FBC, Vol. 1, pp. 65 (1991).
- 5) P.F.B. Hansen, K. Dam-Johansen and L.H. Bank and K. Ostergaard, Proc. 11rd Int. Conf. on FBC, Vol. 1, pp. 73 (1991).
- 6) P.F.B. Hansen, K. Dam-Johansen and K. Ostergaard, Chem. Eng. Sci., **48**, pp. 1325 (1993).
- 7) A. Lyngfelt, B. Leckner, Chem. Eng. Journal, **44**, pp. 207 (1989).
- 8) A. Lyngfelt and L.E. Åmond, *idem*, **40**, pp. 59 (1989).
- 9) A. Lyngfelt, B. Leckner, Chem. Eng. Journal, **48**, pp. 1131 (1993).

#### 研究発表の状況

##### 論文発表

なし

##### 口頭発表

- 1) Suzuki Y., "N<sub>2</sub>O Emission from Stationary Sources in Japan and Reduction Technologies for combustion processes", Proc. of the Int. Workshop on the Atmos. N<sub>2</sub>O Budget, Tsukuba, pp. 22, (1999).
- 2) 安本、守富、義家、鈴木、"N<sub>2</sub>Oを酸化剤としたときの石灰石の脱硫特性"、化学工学会第64年会講演要旨集、K318 (1999).
- 3) 安本、守富、義家、西村、鈴木、"脱硫・脱N<sub>2</sub>Oを目的とした石灰石、セラミック粒子吸着剤の開発"、化学工学会第65年会講演要旨集、H116 (2000).