

C-3 東アジアにおける酸性雨原因物質排出制御手法の開発と環境への影響評価に関する研究

(1) 酸性雨原因物質の制御手法の開発に関する研究

①高硫黄分炭を対象とした簡易脱硫法に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所統括研究調査官 城戸 伸夫
(平成9年～10年)
資源環境技術総合研究所熱エネルギー利用技術部 鈴木 善三
(平成11年)

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 鈴木善三

日中友好環境保全センター 公害防止技術部 周 沢興、高 金和、王 偉

(委託先) 岐阜大学工学部応用精密化学科 守富 寛

平成9-11年度合計予算額 19,989 千円

[要旨]

発展途上国に適した簡易排煙脱硫法として、循環流動層を利用する排煙脱硫プロセスを提案し、実用化のための基礎研究を行った。高効率での排煙脱硫では微粉脱硫剤の使用が効果的である。しかし、微粉脱硫剤は脱硫効率は高い反面、脱硫装置から容易に飛び出してしまうため利用効率が低いのが欠点であった。本プロセスはこの欠点を改良するため、珪砂等の粗粉を流動媒体として循環流動層を形成させ、そこに微粉の水酸化カルシウム等の脱硫剤を吹き込むものである。微粉脱硫剤は粗粉と粒子群を形成するため装置内での滞留時間が大幅に向上し、脱硫剤の利用効率も上昇する。

このプロセスの実用化のための研究を行った。ベンチスケール規模装置により実際の石炭ボイラーの排煙にSO₂を混入した模擬排ガスにより脱硫実験を行った。珪砂の循環媒体中に微粒子のCaO、Ca(OH)₂及び水蒸気を連続供給し、反応温度は100～130℃に設定した。微粒子脱硫剤の見掛けの装置内滞留時間が大幅に改善され反応時間が確保されるため、Ca/S=2で脱硫率98%を達成し、Ca/S=1でも75%の脱硫率を確保することができた。脱硫率に最も大きな影響を与えるのは、水蒸気濃度であり飽和条件に近いほど高い脱硫率が得られた。また、脱硫剤の飛び出しに及ぼす操作条件を調べ、操作流速を適切に選ぶことにより脱硫剤の飛び出しを制御可能なことが分かった。さらに、コールドモデルにより確認実験を行い2成分系の流動媒体とすることにより微粉の循環量を制御できることを確かめた。

上記プロセスの支援研究として中国産石灰石7種類について、か焼後の化学組成、物理構造(細孔分布、空隙率、表面積)を測定した。化学組成は日本産の石灰石に比べCa含有率がやや低く純度は低い。しかし、か焼後の物理構造は純度が低く不純物を含むものの方が細孔径が大きく、また比表面積、空隙率も高くなる傾向となった。これらと脱硫性能(反応容量、反応速度)との関係を調べた。中国産石灰石の中の1種類はMgCO₃を50%含むものがあり、か焼後の細孔の発達が良く高い脱硫性能を示した。他の6種類については日本産の石灰石と同程度の脱硫性能であった。

[キーワード] 酸性雨、簡易脱硫法、石灰石

1. はじめに

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、総エネルギーの約75%(1996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¹⁾。我が国をはじめとする先進諸国において開発された排煙脱硫法は高脱硫率(95%以上)でかつ比較的大規模の燃焼施設を対象としたプロセスがほとんどである。これらの技術を発展途上国に移転する際の問題としては、

(1) 導入コストが極めて高い。

(2) ランニングコストも高い。

(3) 維持管理技術が不十分な発展途上国では、点検修理に迅速に対応できず年間稼働率が低くなる。と言った問題がある。以上の理由か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^{2,3)}。すなわち、

(1) 脱硫率は75%以上

(2) 導入、ランニングコストは先進国の排煙脱硫プロセスの1/3以下

(3) 維持管理に特段の技術を要しない

(4) 可能であれば乾式のプロセスが排水処理の困難さから望まれる

を同時に満たすことが開発目標となる。

本研究では、上記目標に基づき、循環流動層を用いる新しい排煙脱硫法を開発対象技術に選定し^{4,5)}、研究を日中友好環境保全センター(以後日中センターと略記)と協力して進めた。また、最適な脱硫プロセスの選定のために重要となる中国産石灰石の脱硫剤としての性状に関する研究を合わせて行い、簡易脱硫装置の設計のためのデータを得ることを目的とした。

2. 循環流動層による排煙脱硫法

2.1 循環流動層による排煙脱硫法の概略

小規模の既設のボイラーや家庭に対しては脱硫剤を担持した成型炭による硫酸化物排出抑制法が有効であるが、中国で最も多い蒸発量5~20t/h規模の産業用ボイラーに対しては、簡易的な排煙脱硫設備の付加も有効な方法と考えられ、半乾式法による各種簡易脱硫法が開発されている。半乾式法の利点は、脱硫剤と共に高脱硫率を達成するために必要な水を蒸気もしくはスプレーにより供給し、排ガスの顕熱を利用して最終的に蒸発させるため水処理の必要がなく、発展途上国に適した方法である。

日中センターでは、この半乾式法の一つとして循環流動層を利用するプロセスを提案した。本プロセスの特徴は、粗粉(流動媒体)と微粉(脱硫剤)を循環流動層中で循環させSO₂を含む排ガスを通過させ脱硫を、微粉だけでは実現できない長い装置内滞留時間を確保し脱硫率を向上させることである。このプロセスについて実用化に向けた共同研究を実施した。この方法は微粉粒子を用いる粉体プロセスで応用されてきた技術であるが、排煙脱硫装置としての利用は少ない。実用化のためには、基本的な脱硫特性の把握と適切な運転条件を見いだすことが必要である。

次に原理を説明する。排ガスと固体粒子である脱硫剤を接触させる方法は排ガスの流速により、固定層(fixed bed)、気泡型流動層(bubbling fluidized bed)、高速流動層(fast fluidized bed)、気流層(entrained flow)に分類される。Fig. 1にガス流速と各接触形態を示す。ガス流速が大きいほど、排ガスの処理量は増加し、また固体粒子と排ガスとの速度差(スリップ速度)が大きくなるため物質移動速度、熱移動速度が大きくなる。結果的に反応速度も大きくなる。とくに固定層の状態から

さらにガス速度を大きくした気泡型流動層の型式は粒子側の混合速度も大きく、ガスとの接触も良好のため効率が高い。さらにガス速度を大きくした高速流動層は反応速度を高く保つことができる。しかし、この型式では装置内に定常的な粒子層を形成できず、最終的にはガス流に同伴されて粒子の大部分は装置外に排出されていってしまう。このため、飛び出した粒子を機械的に補集分離して装置下部に再循環させることにより装置内に定常的な粒子濃厚層を形成させることが可能になる（循環流動層）。この循環流動層は粒子とガスとの反応装置として主々の利点があるため広く利用されている。その一つが、石炭の燃焼装置としての循環流動層燃焼装置である。

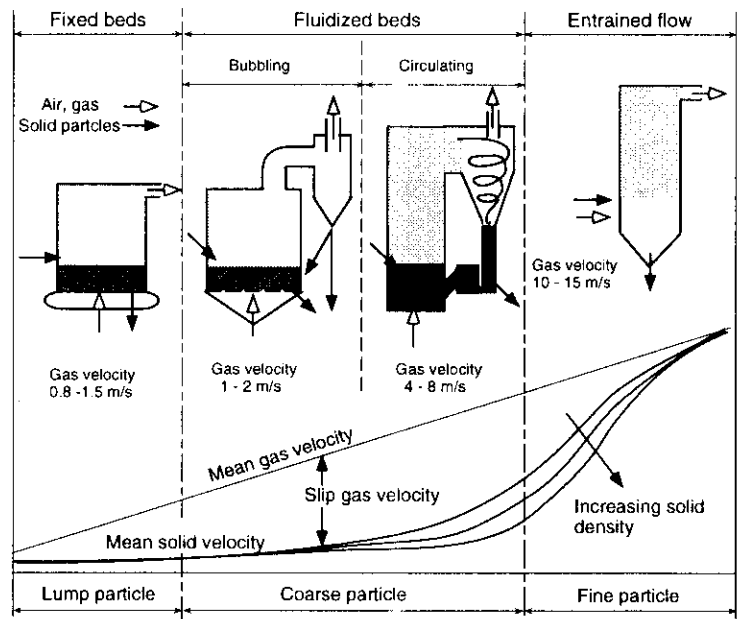


Fig. 1 気固反応装置の接触形態

簡易排煙脱硫装置としては、Fig. 1に示される気流層型式で排煙脱硫をおこなうスプレードライ法が開発されている。この方法は排ガス中に微粉の脱硫剤を水と共に噴霧し、脱硫反応を行い、水は排ガスの顕熱を利用して蒸発させ、反応後の脱硫剤と灰をバグフィルターで補集する方法で半乾式法の範疇に属する。しかし、この方法ではFig. 1に示されるようにガスと粒子の相対速度が小さいため接触効率が悪く、十分な反応時間を確保するためには装置の体積を大きくする必要がある、また脱硫剤の利用効率が低い等の欠点がある。排ガスと脱硫剤粒子の接触効率が低いのはFig. 1に示される様に循環流動層の型式である。一方、脱硫率を向上させるためには微粉の脱硫剤の使用が最も効果的であるが、循環流動層型式で微粉をそのまま使用するとガス流に同伴されて装置外に排出されてしまう。微粉は補集再循環が困難で脱硫剤の利用効率は著しく低下する。この問題を解決する手段としては、粗粉で循環流動層を形成させ、そこに微粉を添加する方法（共流動化、co-fluidization）が効果的である。この方法の概念をFig. 2に示す。共流動化では、微粉粒子は粗粉の表面に付着するため、見かけ上粗粉と同様に振る舞い、一旦外部に排出されても、サイクロン等で容易に補集分離が可能で、装置内に再循環される。このため、見かけの装置内滞留時間が大幅に向上するため、脱硫剤の利用効率が大幅に向上する。

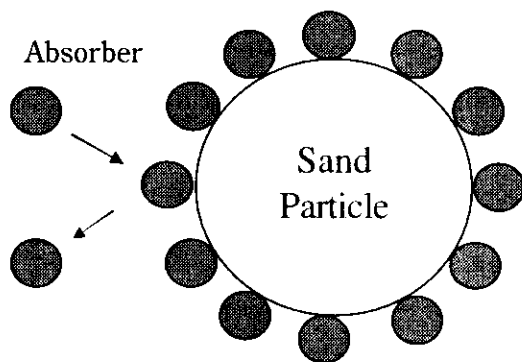


Fig. 2 微粉脱硫剤の付着の概念

日中センターで提案している循環流動層による簡易排煙脱硫法は、半乾式脱硫法の一つである。この方法は従来の代表的な半乾式排煙脱硫法であるスプレードライ法に比べ同等の脱硫剤使用量で比較した場合、大幅に脱硫効率が向上とコンパクト化が期待できる。

プロセス開発にあたっては下記の項目について研究を実施した。

(1) 基本的な脱硫特性の把握

脱硫率、脱硫剤の種類

(2)最適反応条件の探索

反応温度、水蒸気濃度

(3)脱硫剤の飛び出しのコントロール法

ガス速度と微粉脱硫剤の飛び出し速度の関係

(4)コスト試算

実ボイラーへ適用した場合のコスト

2.2 実験装置および実験方法

2.1に説明した開発目標に従い、ベンチスケール装置による研究を行った。日中センター内に設置されたベンチスケールの循環流動層反応装置 (Circulating Fluidized Bed Reactor, CFBR) の概略をFig. 3に示す。本装置は本来燃焼装置として設計されたものであるが、外部加熱方式を採用しているため本方法による排煙脱硫装置としても使用可能である。内径10cm、高さ5mのSUS304製で装置本体は電気ヒーターで加熱される構造となっている。処理する排ガスはFig. 4に示す別途設けた石炭焚きストーカーボイラーの排ガスをブースターファンで誘引し、SO₂をガスボンベより混合して所定の濃度 (1000 ppm) となるようにした。排ガス量は150 Nm³/hである。水蒸気は定量ポンプから給水された水を小型の蒸発器により水蒸気としライザー (Fig. 3に示される上昇管の部分) 下部に吹き込んだ。ライザー内部の水蒸気濃度は排ガス流量と水の供給速度より計算した。流動媒体は珪砂 (粒径0.3~0.5 mm) を使用し脱硫剤としては一般的な装置特性を調べるため、天然の石灰石は使用せず工業用CaO, Ca(OH)₂ (粒径0.05 mm) を用い、フィーダーにより定量供給した。出口排ガス中のSO₂を赤外連続分析計により連続分析した。

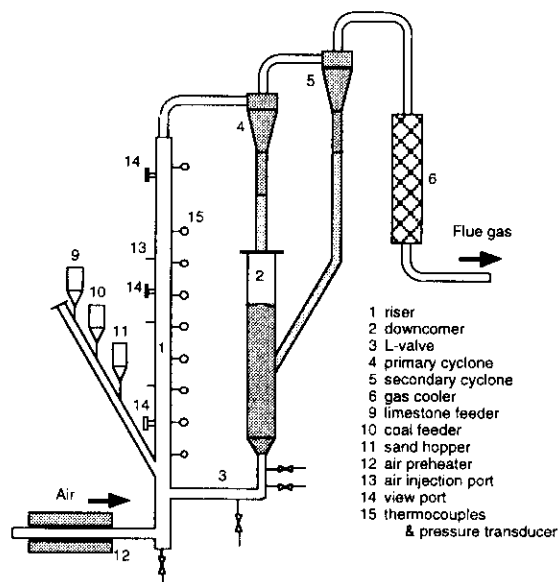
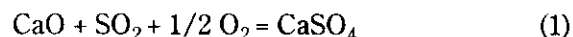


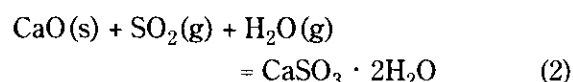
Fig. 3 日中センターのベンチスケール循環流動層実験装置

2.3 実験結果および考察

まず、コンセプトの確認と基本的な脱硫特性を調べた。Fig. 5に反応温度403K、水蒸気濃度10%の条件で脱硫剤としてCaO微粒子を使用した場合のSO₂濃度の経時変化を示す。初期SO₂濃度は約1060ppmであるが、脱硫剤微粉の供給開始と同時にSO₂濃度は低下する。しかし、今回の方法では800ppm程度まで低下するだけ (脱硫率約20%) である。これは燃焼装置の炉内脱硫の場合のような高温脱硫反応、すなわち



により脱硫反応が進行するのではなく、次の反応式により脱硫反応が進行することによる。



このためFig. 5に示すように水蒸気の供給により反応(2)を促進させることができる。水蒸気を連続的に吹き込み、ライザー内の水蒸気濃度を

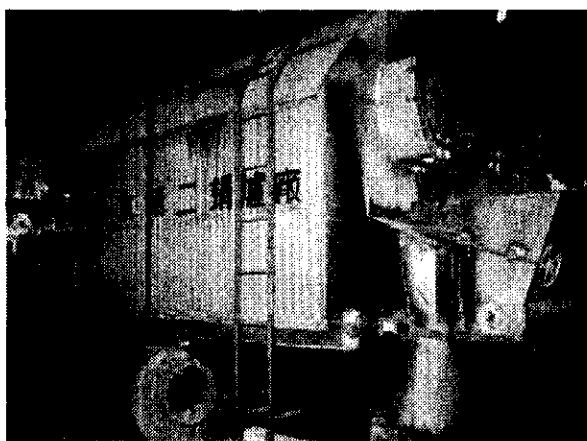


Fig.4 排ガス生成に使用したストーカーボイラー (同形式)

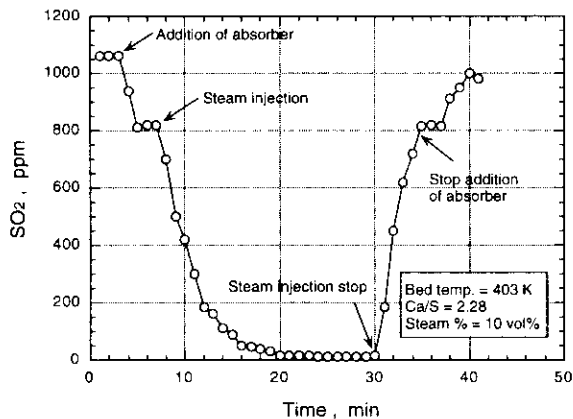


Fig. 5 排ガス中SO₂の経時変化

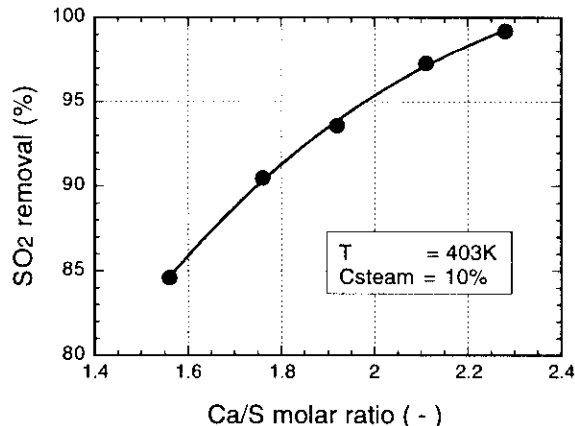
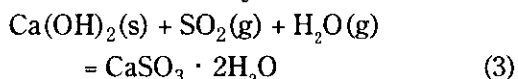


Fig. 6 脱硫率とCa/S比の関係、CaO

10%に保つ操作を次に行った。Fig. 5に示されるように水蒸気の吹き込み操作以降、SO₂濃度は低下し、最終的な脱硫率は98%を示した。このように、本方式のような低温脱硫法では脱硫反応に必要な水蒸気濃度の確保が重要な因子であることが確かめられた。

原理確認に引き続き基本的な脱硫特性を調べた。Fig. 6にCa/S比と脱硫率の関係を示す。Ca/S=2で95%の脱硫率を達成しており、高い脱硫性能が認められた。また、Ca/S=1すなわち理論等量でも75%程度の脱硫率が得られ、従来の半乾式脱硫法に比べ高い脱硫率が得られた。この75%の脱硫率は簡易脱硫という観点からは十分な脱硫率と言える。この高い脱硫率は、前項で説明したとおり本来ガスに同伴されone passで系外に排出されてしまう脱硫剤微粒子が流動媒体で粗粉の珪砂表面にトラップされるため排出されず、装置内を流動媒体の珪砂と共に循環し見掛けの滞留時間が大幅に増加するためである。

次に基本的な脱硫性能を把握するため、脱硫率に影響を及ぼす操作因子を抽出した。Fig. 7は脱硫剤にCa(OH)₂を使用した場合の水蒸気濃度と脱硫率の関係を示したものである。脱硫剤として使用するCaOとCa(OH)₂で本質的な差異は見られなかった。Ca(OH)₂を脱硫剤とした場合



により脱硫反応が進行する。反応式から明らかな様にこの場合もH₂O濃度が重要であり、Fig. 7から水蒸気濃度が高いほど高い脱硫率が得られる結果となった。75%以上の脱硫率を確保するためには、水蒸気濃度としては10%程度必要であることが分かる。

Fig. 8は反応温度の影響を示している。熱力学的には今回の低温脱硫では反応温度が低いほど反応には有利で、実験結果もそれを裏付ける結果となっている。従って、実際の操作では水蒸気が凝縮しない温度範囲であるかぎり低温側で操作することが望ましいことが分かる。

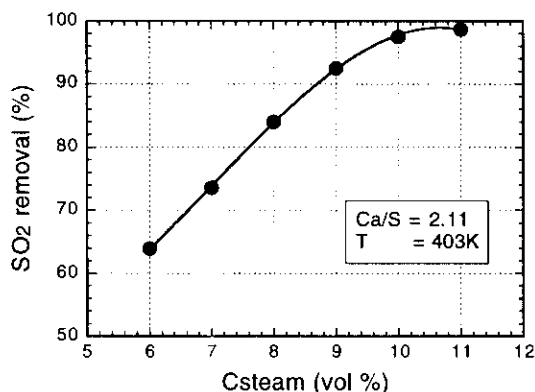


Fig. 7 脱硫率と水蒸気濃度の関係、Ca(OH)₂

この様に本方法は十分な脱硫性能を示すことが確認できたが、実用化のためには、脱硫剤の飛び出し量をコントロールする方法を知ることが重要である。循環流動層において、供給する微粉の粒径が一定であれば、微粉の飛び出し量に関するパラメータとしては反応器（ライザー）内のガスの空塔速度と媒体粒子の循環量が重要であると考えられる。まず脱硫反応を行った装置により微粉の飛び出しを調べた。

Fig. 9に供給した微粉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のうち、バグフィルターで捕集された粒子の割合を粒子循環量に対してプロットしたものを示す。空塔速度が 4m/s の場合は粒子循環量の増加と共に系外へ排出される微粒子の割合は増加する傾向を示し $50\sim 80\%$ の割合の微粒子が系外へ排出された。しかし、空塔速度が 5m/s の場合は当然排出割合が増加し、 80% 以上が系外へ排出される結果を示した。一部、供給量より大きな捕集量を観測しているが、これは系が定常状態になる前に測定を開始したため、それ以前に系内に蓄積されていた微粉が排出されたためと考えられる。また、粒子循環量に対する排出割合の依存傾向も空塔速度が 4m/s の場合とやや異なっている。基本的には粒子循環量が増加すると反応器（ライザー）内の粒子密度が増加し、微粉の飛び出し確率は反応器内の粒子濃度に比例するため、飛び出し割合が増加すると考えられる。この飛び出し粒子は供給された粒子がone passで直ちに排出されたものではなく、履歴には分布がある。昨年の脱硫反応成績からは、供給した微粉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のうちone passで系外に排出された割合は小さいものと推定される。今後は微粉の装置内での循環履歴を検討する必要がある。

今回の実験により、空塔速度と粒子循環量を制御すれば微粉粒子の飛び出し割合を $50\sim 100\%$ の範囲で制御可能なことが示された。従って、長期間の運転でも本排煙脱硫装置においては特別な廃脱硫剤粒子の抜き出しは必要でないことが予想される。

より詳細な粒子排出挙動を調べるため、コールドモデルにより微粉粒子飛び出し量、共流動化の詳細を検討した。Fig. 10に実験に使用したコールドモデルの外観を示す。ライザーは内径 120mm 、長さ 5600mm の透明なプラスチック製である。循環流動層から排出される粒子はバグフィルターにより捕集し分析した。また、ライザー部の粒子ホールドアップは静圧分布より求めた。粒子は珪砂と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の2成分系である。ライザー部にはFig. 10に示されるように4カ所の位置でガス流速、粒子流

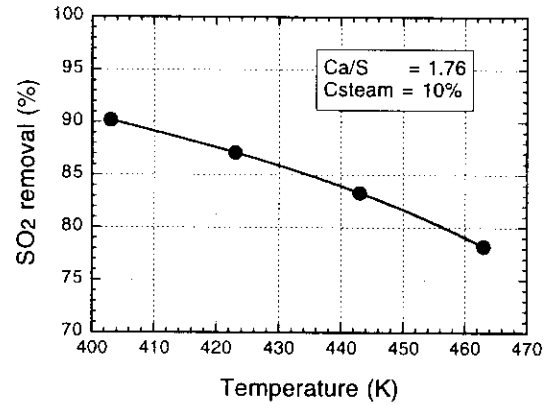


Fig. 8 脱硫率と反応温度の関係、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

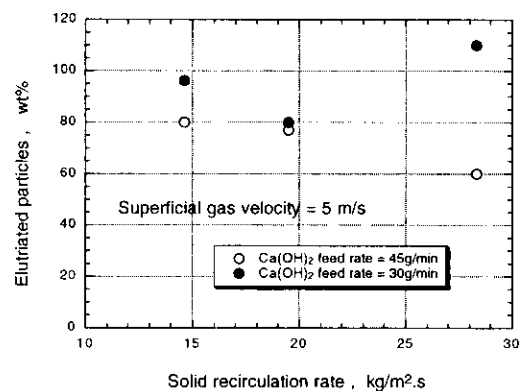
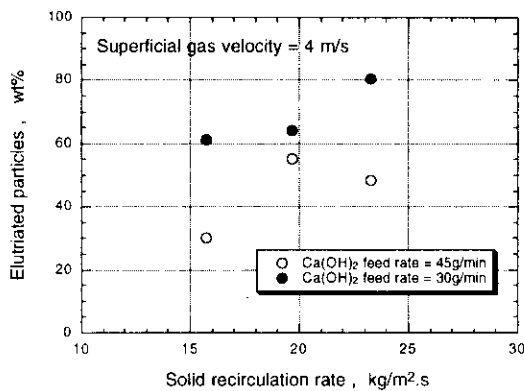


Fig.9 供給した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微粉の飛び出し割合と粒子循環量の関係 (1) $V_s=4\text{m/s}$ (2) $V_s=5\text{m/s}$.

量を測定した。粒子の流束はガス流速の測定を基にサンプリングプローブにより等速吸引を行い粒子をサイクロンで一定時間補集した。Fig. 11に粒子サンプリングの詳細を示す。補集後、回収した粒子の重量を秤量した後、水で洗浄しCa(OH)₂粒子を溶解し珪砂のみを取り出しその重量を測定し、Ca(OH)₂の割合を求めた。ライザー内半径方向の位置をFig. 10に示すように、中心より20mm, 40mm, 50mm, 55mm, 58mmの位置で測定した。珪砂とCa(OH)₂の混合比を変化させた場合の流動層の挙動を調べた。

実験はまず、適当な高さ H_0 まで粒子（純成分または混合系）を充填し、流動化空気を流す。すると粒子層は膨張し層表面は H の高さとなる。このとき $(H-H_0/H)$ は粒子層の空間率に比例する値を示すことになる。Fig. 12に今回使用した2成分粒子系（100%珪砂およびCa(OH)₂, 50%-50%混合）における流動層のフローパターンを $(H-H_0/H)$ とガス流速の関係で示す。今回脱硫実験で使用した粒子は0.04m/sで流動化を開始し、ガス流速を増加させてゆくと0.12m/sから乱流流動層状態に移行する。このとき2成分系では乱流流動化の領域が大きくなり、明らかに粗大粒子（珪砂）の添加の影響があることが分かる。この乱流流動化の領域では、成分粒子の

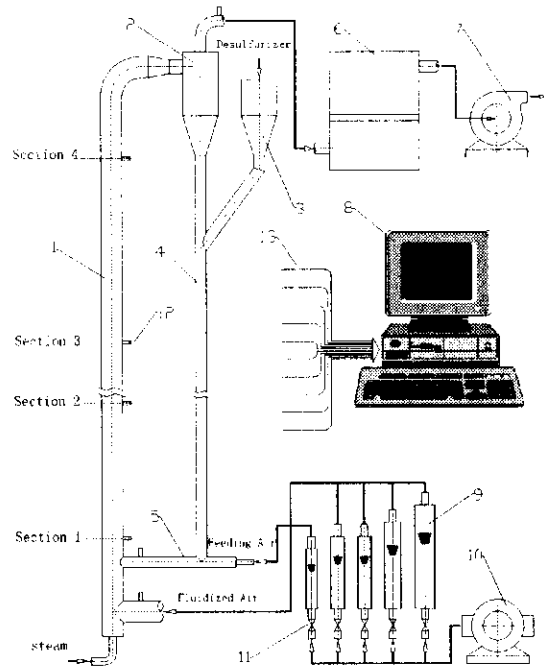


Fig. 10 循環流動層コールドモデル

Where: 1-riser 2-Cyclone 3-material storage bucket 4-return column 5-L valve 6-bag type dust collector 7-induced draught fan 8-data processing system 9-group of rotameters 10-blower 11-valve 12-pressure sampling hole 13-data lines for temperature and pressure

らかに粗大粒子（珪砂）の添加の影響があることが分かる。この乱流流動化の領域では、成分粒子の

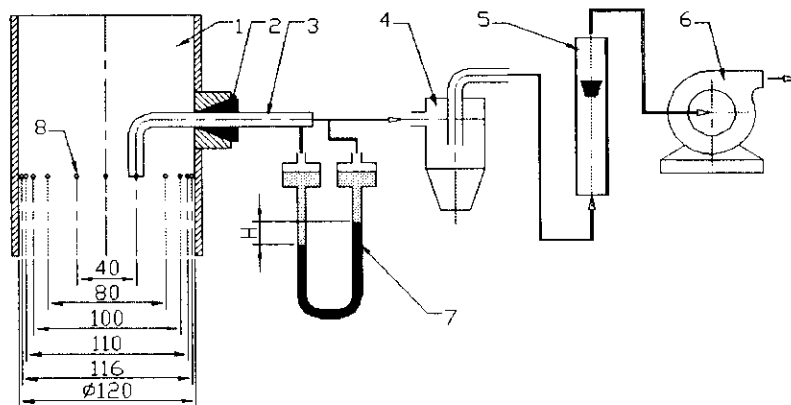


Fig. 11 粒子サンプリングの詳細

Where: 1-riser 2-rubber plug 3-Pitot tube or sampling tube 4-cyclone 5-rotameter 6-induced draught fan 7-differential pressure gauge

分離は観察されず、粗粉と微粉が共に流動化される。さらにガス流速を増加させると内部循環流動化領域となる。この場合、層内部では激しい内部循環流の形成が認められる。この領域では成分粒子の分離が発生し特にガス流速が0.9-1.6m/sの領域で著しかった。この領域では微粉の脱硫剤はかなり装置内へ排出される。さらにガス流速を増加させ、1.42m/sに達すると初期に充填した微粉は全て装置外へ排出されるようになり、外部循環に移行する。

脱硫反応に最適な領域はこの内部循環流動層から外部循環流動層に移行する領域と判断される。この領域ではガスと微粉粒子の相対速度差（スリップ速度）が最も大きくなるからである。水蒸気を加えない操作では微粉の脱硫剤はこのように全て装置外へ排出されるが、水蒸気を加える場合には脱硫剤の粗粉表面への付着が促進されるため、一旦装置外へ排出されてもサイクロンで分離回収することができた。

2成分系の流動化現象をより詳細に検討するため、Fig. 10に示すライザーの位置（3および4）における管内の局所ガス速度と粒子流束の半径方向分布をガスの平均速度が0.98m/s（内部循環流動化状態）と1.47m/s（外部循環流動層状態）の場合について測定した。結果をFig. 13に示す。流動層の場合空塔に比べ局所ガス速度は壁近傍と中心部で大きな差を生じることが分かる。これは、流動層では中心部で上昇流が主体となり、壁近傍では粒子の下降流が発生することを裏付けている。内部循環流動化状態であるFig. 13-AとCを比較するとライザーの上部では粒子流束の半径方向の分布はよりフラットになると同時に、粒子流束の平均値は小さくなっている。これに対し外部循環流動層の状態では、ライザーの高さに係わらず局所ガス速度、粒子流束とも壁近傍以外は一定となる。すなわち、外部循環流動層ではライザー内の粒子密度が高さ方向、半径方向共に均一になることが分かる。しかしながら、この結果は今回使用した様な小さな装置では成立するが、実用規模の排ガス脱硫装置では実際に確認する必要がある。

コールドモデルによる流動化状態の測定により、今回の粒子径では1.2 m/sから1.6m/sのガス速度で最も粒子とガスのスリップ速度が大きくなることが確認できた。この流束範囲で操作することによ

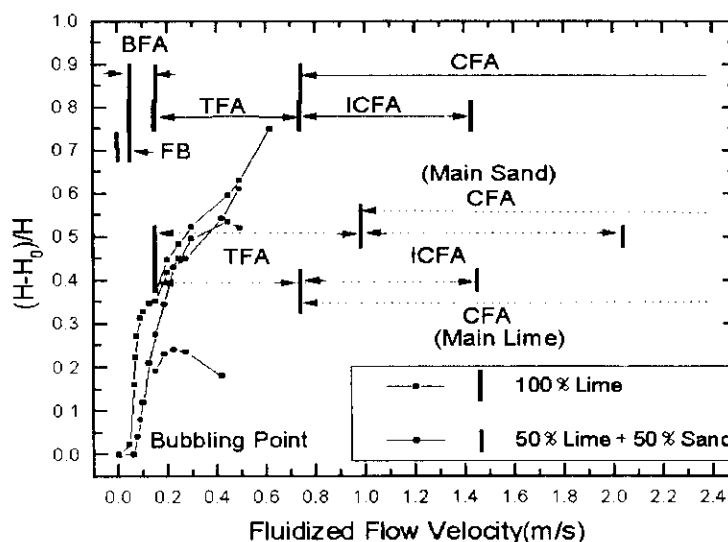


Fig. 12 2成分系流動層のフローパターン

Where: FB- Fixed Bed; BFA- Bubbling Fluidized Area; TFA- Turbulent Fluidized Area; ICFA- Internal Circulating Fluidized Area; CFA- Circulating Fluidized Area

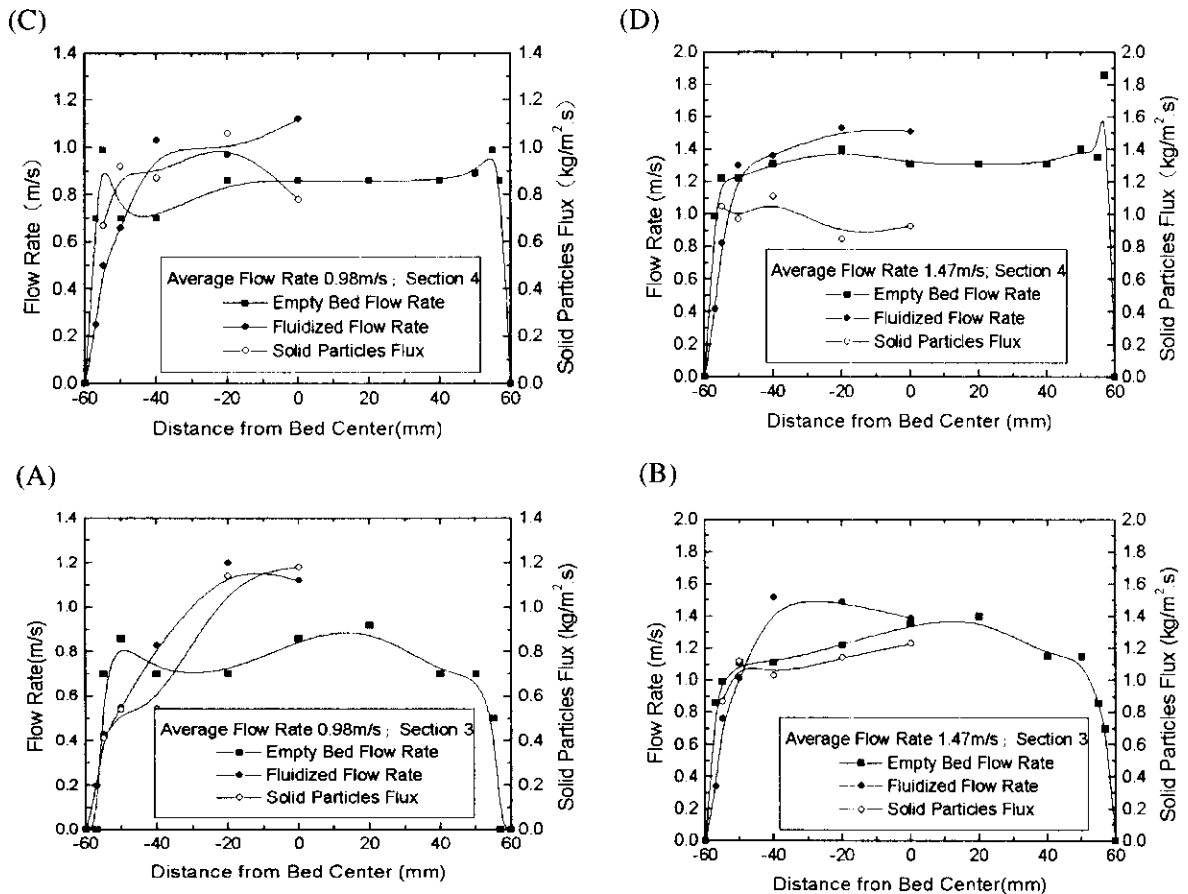


Fig. 13 ライザー内半径方向の粒子流束分布

り、物質移動速度、熱移動速度を大きく保ち、脱硫反応速度を大きな値に維持できる。また、微粉脱硫剤は一旦装置外に排出されものの、水蒸気濃度が高い場合には粗粉に付着し分離再循環が容易となることも確認できた。これらの結果は、先に述べた循環流動層による脱硫実験および微粉粒子飛びだし量の傾向をよく説明する結果である。

2.4 簡易脱硫法としてのコスト試算

日中センターとの共同研究により、循環流動層を用いる排煙脱硫法の有効性が確認できた。この方法を実用化の際の問題としては次のような点が挙げられる。

- (1) 一般にボイラーの排ガスは圧力が低く、循環流動層の運転に必要な圧力損失 (500 mmH₂O程度) を上回る圧力を持たない。このため、本方法を適用するためには排ガスラインにブースターを設け、排ガスを昇圧する必要がある。
- (2) 排出される脱硫剤が微粉のため、最終的にはバグフィルターが必要となる。

こうした問題を含め長期連続運転等、実用化のためには実際の規模での実験 (パイロットスケール) が次の段階として必要になる。パイロットスケールでの実証に移る前にコスト試算を行った。Table 1に日中センターにおいて、実験データを基に建設コスト、ランニングコストを試算した結果を示す。試算によれば10t/dayの石炭使用量のボイラーで排煙脱硫装置の建設費が約10万元、ランニングコストは1,200元/dayと見積もられた。この値はスプレードライ法等と比較しても充分コスト的に競争力を有すると推定された。

Table 1 循環流動層排煙脱硫装置のコスト試算結果

対象： 石炭使用量10t/dayの産業用ボイラー
SO₂濃度： 1000 ppm

建設費	装置本体製造費	材料費、加工費	2.8 万元	
		保温材	1.0 万元	
	送風機器	押し込みファン	30,000m ³ /hr	1.5 万元
		誘引ファン	30,000m ³ /hr	5.0 万元
	空気圧縮機	圧力	0.7MPa	1.0 万元
	脱硫剤供給器	供給量	200kg/hr	2.0 万元
	蒸気流量計	流量範囲	1500~3500m ³ /hr	0.5 万元
合計			10.3 万元	
運転費	脱硫剤	消費量	4.32t/day	
	人件費	操作要員	5人/day	
	メンテナンス費	建設費の10%/year		
	光熱費	蒸気	24,000m ³ /day	240 元/day
		電力	500 kW	200 元/day
合計			1,175 元/day	

3. 中国産石灰石の脱硫剤としての特性に関する研究

排煙脱硫を行う場合、脱硫剤としては天然の石灰石もしくはドロマイトが通常使用される。合成の高性能脱硫剤を開発し再生利用する試みもあるが、コスト的に発展途上国では成立しないと予想される。一般に脱硫剤として利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。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。

このため本研究では前述の簡易排煙脱硫プロセスの支援研究として中国産石灰石の脱硫性能を調べる研究を行った。本研究では前述のとおり循環流動層による簡易排煙脱硫プロセスの開発を行っており、脱硫反応は低温脱硫反応を利用するものである。しかしながら、実験の容易性等を考慮してここでは一般の炉内脱硫反応に利用される高温脱硫反応による評価を試みた。この結果は、ほとんどそのまま低温脱硫反応性の評価に直結するものである。

3.1 実験装置および実験方法

石灰石として、重慶周辺、北京周辺で産出される石灰石7種類を入手した。また、代表的な日本産石灰石3種類を比較試料として用いた。名称及び化学組成をTable 2, 3に示す(A~Gが中国産)。中国産石灰石は日本産にくらべ、Caの含有率がやや低いのが特徴である。これらの石灰石の脱硫性能を同一の条件で比較した。脱硫実験に使用した測定系をFig. 14に示す⁶⁾。焼結石英板付石英反応管(内径24mm、長さ600mm)内に0.074~0.125mmに分級した、か焼済み(空气中、1273K、10min)の石灰石粒子100mgと同

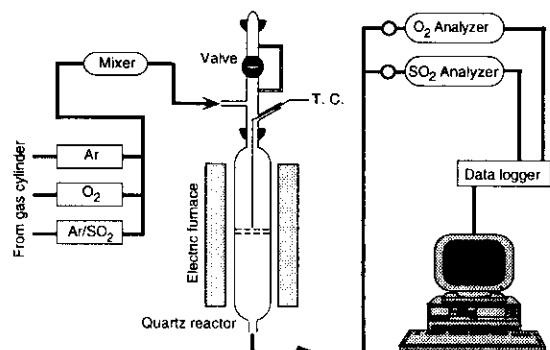


Fig. 14 脱硫反応測定装置

Table 2 石灰石の名称

番号	石灰石	
	英文表記	漢字表記
A	Gui ying Sui ni chang	貴陽 水泥廠
B	Gui ying Ying guan	貴陽西北郊 陽關
C	Gui ying Da wa	貴陽西郊 大窪
D	Beijin Si shan	北京 西山
E	Chong qing	重慶
F	De ying	四川省 徳陽
G	De ying	貴陽東郊 高穴
H	kuzuu	栃木県 葛生
I	Tsukumi	大分県 津久見
J	Scallop	ホタテ

Table 3 石灰石の化学組成

No.	Component, wt%		
	CaCO ₃	MgCO ₃	Ign. loss
A	91.33	1.48	40.99
B	82.82	12.86	43.18
C	88.33	2.11	40.00
D	91.58	4.00	42.59
E	91.83	2.32	41.67
F	58.05	34.14	45.68
G	91.33	4.85	43.00
H	92.08	1.69	41.53
I	98.09	0.63	43.45
J	94.77	0.46	45.44

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で所定濃度条件に調製したN₂/O₂/SO₂混合ガスを通過させ、出口SO₂濃度を赤外分析計により連続分析した。測定データはデータロガーによりデジタル変換し、パソコンにより4秒毎に記録した。標準条件としては、反応温度1123K、入り口SO₂濃度を1000 ppmとした。

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。脱硫速度については、前年度既にか焼後の石灰の細孔分布と比表面積が大きな影響を及ぼしていることを確認した。今年度は脱硫剤の使用量に直接関係する最終反応率について調べた。解析方法は下記の計算手順によった。

$$Q(t) = \frac{F}{v_M} \frac{\int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt}{W_0} \quad (4)$$

$$X(t) = \frac{F}{W_0 v_M} \frac{\int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt}{Q_0} \quad (5)$$

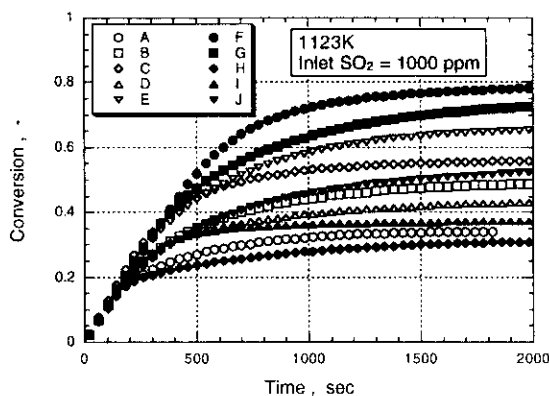


Fig. 15 各石灰石の脱硫反応率の経時変化

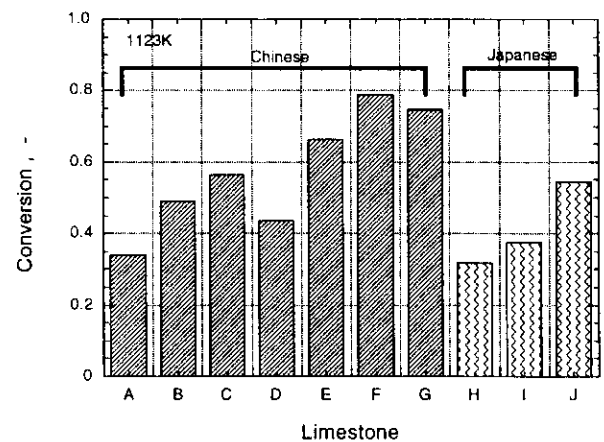


Fig. 16 各石灰石の最終反応率

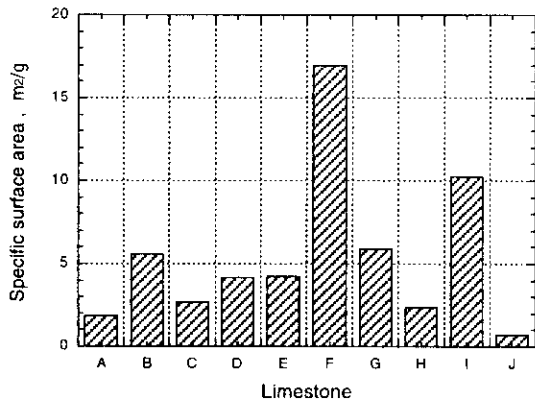


Fig. 17 か焼後の石灰石の比表面積

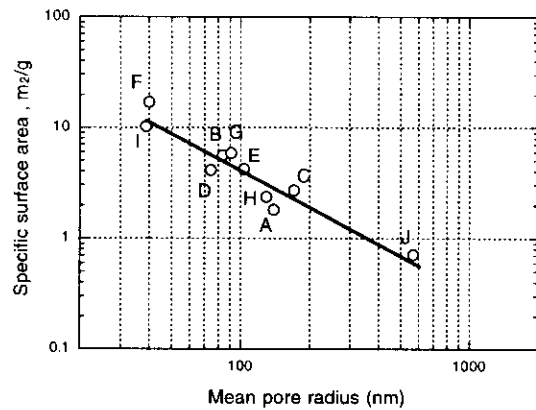


Fig. 18 か焼後の石灰石の比表面積と細孔平均半径との関係

ここで、 $Q(t)$:吸収量(mol-SO₂/g)、 Q_0 :理論反応容量(mol-SO₂/g)、 W_0 :反応器に充填した、か焼後の石灰石の重量(g)、 $X(t)$:反応率、 F :ガス流量(cm³/s)、 V_M :モル容積(2.24×10⁴cm³/mol)、 C_{in} :反応器入口中のSO₂濃度(体積比)、 C_{out} :反応器出口中のSO₂濃度(体積比)、 t :時間(s)である。充分反応時間をとっても最終的に吸収されるSO₂は理論量を下回り、最終反応率 $X(\infty)$ も1以下の値となる。反応速度の解析では層高が小さいため微分反応器を仮定した。

Fig. 15に10種類の石灰石の同一条件下での反応率の経時変化をFig. 16に各石灰石の最終反応率を示す。最終反応率(反応容量)は当然理論値である1を下回るが、石灰石により大きく異なり、中国産ではF, G, E, C, B, D, Aの順となった。一般的な傾向として今回入手した中国産石灰石の最終反応率は日本産のものより大きくなった。また、初期反応速度；

$$R_{initial} = \left. \frac{dX}{dt} \right|_{t=0} \quad (6)$$

はFig. 15に示されるとおり10種類の石灰石で大きな差は無かった。

最終反応率に大きな差が見られたが、脱硫反応は基本的に気相のSO₂と脱硫剤表面との間の気固反応であり、SO₂は脱硫剤粒子内部を拡散移動する必要がある。すなわち、脱硫剤粒子の物理構造が反応性そのものに大きな影響を与えていると考えられる。脱硫剤の物理構造が脱硫反応性に及ぼす影響を詳細に調べるため、か焼後の石灰石の細孔の物理構造を比較した。か焼後の試料の比表面積をBET法により、細孔容積、細孔径分布を水銀Porosimeterを用い測定した。Fig. 17にか焼後の石灰石の比表面積を、Fig. 18に比表面積と細孔平均半径の関係を示す。最も高い反応率を示した脱硫剤Fは際だって比表面積が大きいことが分かる。また、平均細孔半径が小さいものほど比表面積が大きくなる傾向が見られる。Fig. 15で最も高い最終反応率を示した脱硫剤Fは細孔半径が小さく比表面積が大きな石灰石であることが分かる。比表面積

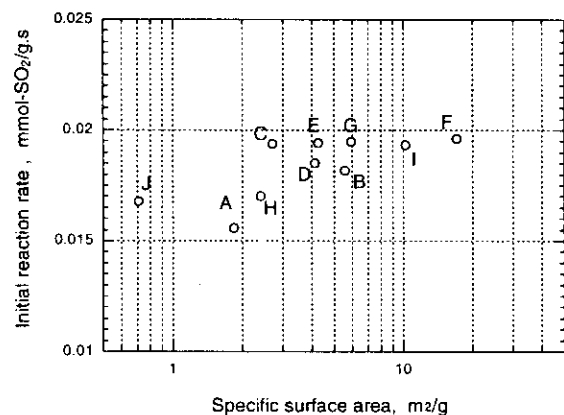


Fig. 19 初期反応速度とか焼後の石灰石の比表面積との関係

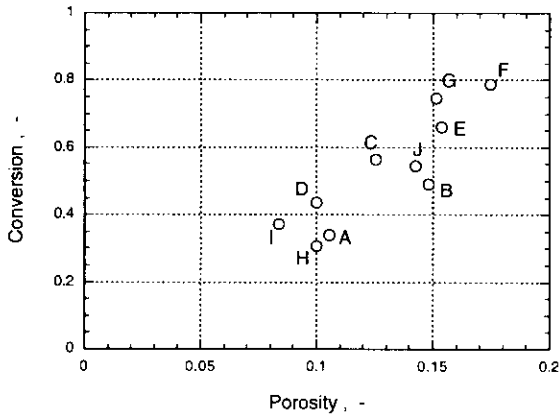


Fig. 20 最終反応率と空隙率との関係

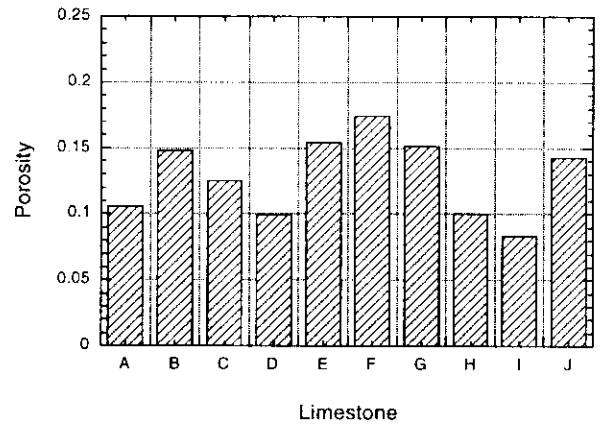
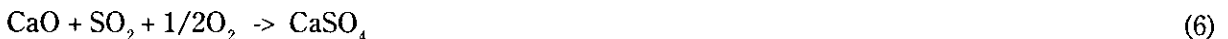


Fig. 21 か焼後の石灰石の空隙率

は反応初期に反応速度に対する影響が大きいことが知られている。Fig. 19にFig. 15より計算した初期反応速度 (mmol/g.s) と比表面積の関係を示す。絶対値としての差は小さいものの、比表面積が大きい石灰石ほど初期反応速度が大きくなる傾向が示されている。これは、反応初期には生成物 (CaSO₄) が少なく、脱硫反応を阻害しないので反応の生じる面積すなわち比表面積が大きな因子となっているものと推定できる。

一方、最終反応率についても比表面積との相関を調べたが、関係は小さく最終反応率を決定しているのは空隙率であることが分かった。Fig. 20に最終反応率と空隙率の関係を示す。最終反応率と空隙率にはほぼ比例関係が認められ、空隙率が大きい石灰石ほど高い反応率を示すことがわかる。例えばFとIを比較するとF, I共にFig. 17に見られるように比表面積は大きく初期反応速度は大きい。しかし、空隙率がFとIでは大きく異なるため、最終反応率ではFがIの2倍となった。石灰石による脱硫では、



の反応で脱硫反応が進行し、生成物であるCaSO₄のモル比容がCaOより大きいこと細孔を塞ぎ反応の進行が停止すると考えられている。反応後期ではこの閉塞が重要であり、空隙率が大きい石灰石ほど細孔の数が大きく閉塞しにくいと考えられる。I石灰石は比表面積は大きいものの、細孔容積が小さいため容易に細孔の閉塞が起こるものと考えられる。

か焼後の石灰石の細孔構造が、反応速度及び反応率に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。Fig. 21に今回入手した石灰石の空隙率を、Fig. 22にはMgとCaのモル比とか焼後の石灰石の空隙率の関係を示す。明らかに、Mgの含有量の大きい石灰石ほどか焼後の空隙率が高くなる傾向を示している。従って、脱硫剤として最も重要と考えられる最終反応率の評価の観点からは、Caの純度が高い石灰石よりMg等の不純物を多く含む石灰石が有利であると言える。特に最大の反応率を示したF石灰石はMgCO₃の含有率が高い、いわゆるドロマイトである。しかしながら、化学組成だけで脱硫剤としての特性を予測することは困難である。中国産石灰石は日本産に比べかなり変化に富んだ組成をもち、脱硫剤としての性質も日本産とかなり異なるようであ

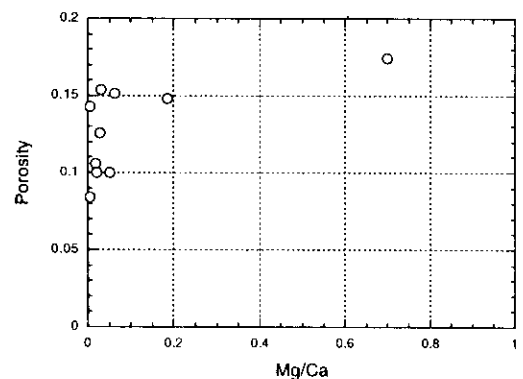


Fig. 22 Mg/Ca比とか焼後の石灰石の空隙率の関係

り、データの蓄積が必要と考えられる。また、化学的な特性の他にプロセス的には粉化特性等ハンドリングの問題もあり今後の検討課題である。

4. 本研究により得られた成果

循環流動層による簡易排煙脱硫法を提案し、その実用化のための基礎的な研究を資源環境技術総合研究所および日中友好環境保全センター公害防止技術部で共同研究として実施した。ベンチスケール規模装置により実際の石炭ボイラーの排煙にSO₂を混入した模擬排ガスにより脱硫実験を行った。珪砂の循環媒体中に微粒子のCa(OH)₂及び水蒸気を連続供給し、反応温度は100～130℃とした。微粒子脱硫剤の見掛けの装置内滞留時間が大幅に改善され反応時間が確保されるため、CaO=2で脱硫率98%を達成し、Ca/S=1でも75%の脱硫率を確保できることが確認できた。脱硫率に最も大きな影響を与えるのは、水蒸気濃度であり飽和条件に近いほど高い脱硫率が得られた。

循環流動層による排煙脱硫で操作上重要な微粉の飛び出し量について、種々の操作因子をパラメータとして測定した。この結果、微粉脱硫剤の飛び出しを制御するためには、粒子循環量と反応器内のガス滞留時間がある一定の範囲に制御することが必要であることが分かった。これにより、充分脱硫剤の飛び出しをある一定範囲に制御し、高脱硫率を長時間にわたり維持できる見通しが得られた。以上の結果から、循環流動層を用いる簡易排煙脱硫法は充分実用化可能な技術と判断された。

循環流動層を用いる簡易排煙脱硫法の支援研究として中国産石灰石7種類について、脱硫剤としての性能評価を行い、概ね日本産より高い脱硫反応性を示すことを確認した。特に中国産の中の1種類はMgCO₃を50%含むものがあり、か焼後の細孔の発達が良く高い脱硫性能を示した。さらに、化学組成、か焼後の物理構造と脱硫性能の関係を調べ、空隙率が重要であることが明らかになった。

以上の結果を踏まえ、実用化の目途が立ったので、今後は実規模の装置による実証試験が必要となる。幸い中国サイドで次期5カ年計画の中で日中友好環境保全センターを中心に本方法の実用化研究を行うことが決定しており、実証試験の見通しが立っている。実際の産業用ボイラーの排ガスラインに循環流動層排煙脱硫装置を設置し長期運転を行い、各種エンジニアリングデータを取得すると共に、日中センターの実験室規模の装置では把握できない問題点を抽出する事を目的としている。今後は実証試験により、問題点の抽出とコストの確定が重要な課題となる。今後、本技術をよりよいものにし、中国をはじめとする発展途上国の硫黄酸化物排出防止に役立つ技術としたい。

引用文献

- 1) 城戸伸夫、日本と世界の大气汚染物質排出関係データ、'96/97、環境年表、オーム社、(1995).
- 2) 城戸伸夫、環境管理、Vol.31, No.5, (1995).
- 3) Burnett, T. A., *et al.*, Int. Joint Power Generation Conf., Phoenix, Arizona (1994).
- 4) Gao J., *et al.*, Proc. of the 8th Atmospheric Environment and Pollution Control Symp., pp. 372, Xian, China (1996).
- 5) 高、他、第1回循環流動層に関するシンポジウム要旨集, pp. 96 (1995).
- 6) 鈴木、他、第6回循環流動層に関するシンポジウム要旨集, pp. 135 (1993).

研究発表

口頭発表

- 1) Gao J., D. Tang, H. Liu, Y. Suzuki, N. Kido, "Study of the Operation Characteristics on the Coolside Flue Gas Desulfurization Using a Circulating Fluidized Bed Reactor", 化学工学会第63年会, H314

(1998).

- 2) 岡本、村井、西村、守富、鈴木、「石灰石による脱硫反応特性」、化学工学会第 63 年会, H319 (1998).
- 3) Gao J., H. Li, S. Wang, W. Wang and Y. Suzuki, "Study on the Flue Gas Desulfurization in the Circulating Fluidized Bed Reactor", 化学工学会第 64 年会講演要旨集、P104 (1999).
- 4) Gao J., H. Li, D. Tang, Y. Suzuki and N. Kido, "Study on the Characters of Several Calcium Absorbents Used the Desulfurization of Circulating Fluidized Bed Coal Combustion", 化学工学会第 64 年会講演要旨集、P105 (1999).

論文発表

- 1) Suzuki Y., "Cooperative Research between NIRE and China in the Field of SO₂ Emission Control for Coal Combustion", Proc. of The 5th ETERNET-APR Symp., pp. 105 (1998).
- 2) Gao J., D. Tang, F. Chen and Y. Suzuki, "Study on the Binary Particles Circulating Fluidized Bed for Flue Gas Desulfurization", Proc. 4th SECJ Symp. on Fluidization, pp. 367 (1998).
- 3) Gao J., X. Dong, X. Yue, D. Tang, W. Wang, F. Chen and Y. Suzuki, "Study on the Binary Particle Circulating Fluidized Bed for Flue Gas Desulfuration", Proceedings of the 4th International Symposium on Coal Combustion, Beijing, China, 1999.

特許

- 1) Gao J., et al., 中国特許 No. ZL95206881.8 (1995).