

# 新潟大学工学部化学システム工学科清水研究室における 流動層・エネルギー・大気環境保全技術の研究

新潟大学工学部化学システム工学科  
教授 清水 忠明

## 研究の哲学と方法論

本研究室では、化石燃料やバイオマス・廃棄物などの固体燃料を、電力などのクリーンで使いやすいエネルギー形態に転換することを目的として、高効率化と排ガス浄化などの大気環境保全を同時に達成する装置の開発を目指した研究を行っている。その実現のため、本研究室では小型実験装置を用いて実際に燃料を燃焼し、各種操作因子が装置の効率、汚染物質( $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ 、未燃分、ダイオキシン)の排出に及ぼす影響を調べている。これと並行して、各種反応装置を用い、炉内に存在する成分の反応経路を調べている。また、燃料への伝熱機構などの解明を進めている。プラント運転研究と反応速度論研究、流動、伝熱などの要素研究の成果を結合させることにより、燃焼炉内現象の解明と、高効率で環境に優しい燃焼装置を開発するものである(図1)。

基礎があるから応用があるのではなく、最初に高度な環境対応性という目的から出発し、その目的を達成する技術の全体像を構想し、その技術を実現するための要素(部品)としての反応、流動、伝熱の研究と、その具現化としてのエネルギー転換装置の運転研究を結合させることにより研究開発を推進する。各種転換技術の小型実験装置ならびに反応速度測定や伝熱速度測定の要素実験装置を用いて、エネルギー転換装置の開発を行っている。

どのような基礎的知見(例えば新しい化学反応等)があっても、現実のエネルギー転換プロセスとして実現可能性がなければ、単なる実験室内だけでのアイデア倒れに終わってしまう。現実のプロセスとして社会に受け入れられるためには、用いる資源の存在量、転換技術の高度化、エネルギー的な健全性、実現可能なサイズ・時間での達成可能性が必要である。本研究室では、最初にプロセスの概念設計を行い、実現可能性をチェックした上で、実際に社会で使う場合に乗り越えなければならない技術課題を抽出し、その技術課題をクリアするための研究を行うという方法論を用いている。

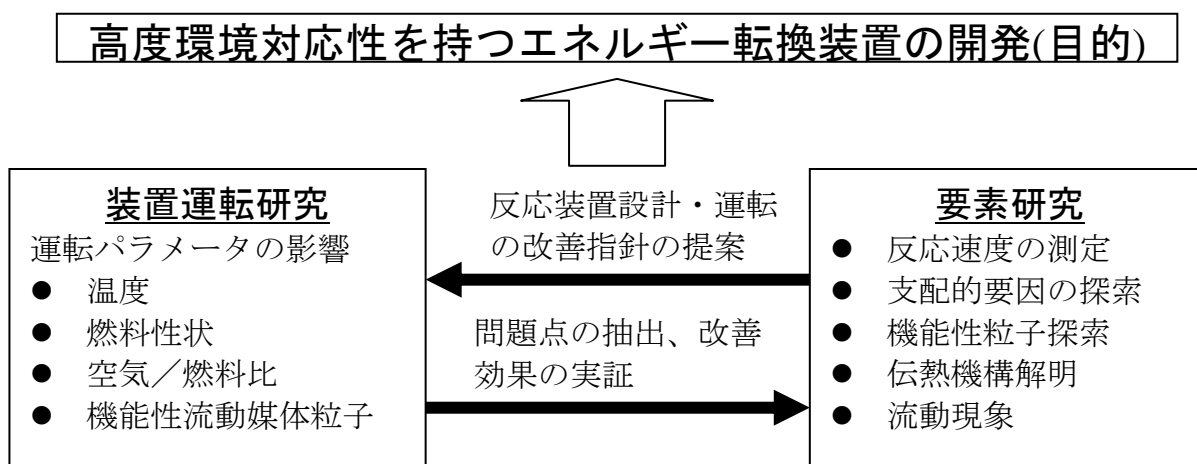


図1 問題解決型方法論に基づくエネルギー転換装置の研究開発手法の概念図

## テーマ1:火力発電排ガスからの低動力消費型CO<sub>2</sub>回収プロセスの開発

近年、大気中 CO<sub>2</sub> 濃度の増加と、それによる地球温暖化の進行が懸念されている。CO<sub>2</sub> 発生源の中でも火力発電からは CO<sub>2</sub> が集中して排出されるために、排ガス中から CO<sub>2</sub> を分離・除去して地中等に投棄することで大気への CO<sub>2</sub> 放出を減らすことが考えられている。

排ガスからの CO<sub>2</sub> 分離除去法として、アミン等の溶液による吸収法、PSA 等の吸着法、膜分離法、純酸素による燃焼がある。これらの中でも純酸素による燃焼は動力消費が少ないことで有望であると考えられているが、それでも酸素製造動力消費低減が課題である。

本研究では、新しい CO<sub>2</sub> 回収プロセスとして、酸化カルシウムによる CO<sub>2</sub> の吸収(CaO + CO<sub>2</sub> → CaCO<sub>3</sub>)と燃料の純酸素燃焼による CaCO<sub>3</sub> の熱分解を組み合わせ、両者を流動層循環系を用いて結合して固体(CaO、CaCO<sub>3</sub>)を連続的に循環する方式を世界に先駆けて提案した(図 1.1)。プロセス概念設計より、燃料の約 4~5 割を純酸素で燃焼し、残り 5~6 割を空気で燃焼する事でプロセスが熱的に成立することがわかった。従来の純酸素燃焼では燃料をすべて純酸素で燃焼していたことと比べると、純酸素製造動力が大幅に低減できる。また、再生塔出口の CO<sub>2</sub> 純度は 95%以上(乾燥ベース)であり、従来の純酸素燃焼と同程度の純度を維持できることがわかった。再生塔での燃料の燃焼時の発熱は CaCO<sub>3</sub> の熱分解熱として吸収される一方で、吸収塔で CO<sub>2</sub> の吸収に伴って放出される。この放出熱を回収して発電用温度レベルの水蒸気を回収し発電できる。吸収塔の流動層高が約 2.5m 程度あれば伝熱管群の配置が可能である。加えて、固定層反応装置を用いた CaO による CO<sub>2</sub> 吸収速度の測定を行い、反応速度から流動層反応装置モデルを用いて反応に必要な層高を計算したところ、これも約 2.5m 程度あれば必要な CO<sub>2</sub> 回収率が得られる事が示された。以上の結果から、本プロセスの実現可能性は高いと考えられる。この構想に基づき、ドイツ、カナダ、スペイン、イギリスなどでも小型実験室規模~パイロットプラント規模の CO<sub>2</sub> 分離装置を用いた研究が進められている。

本研究室では、小型実験室規模の 2 塔式流動層システムを用いた実験を行い、主に再生器で行われる酸素富化条件での石炭燃焼挙動を(未燃炭素粒子の吸収器への飛び出し、再生器からの NO<sub>x</sub> 排出)を調べている<sup>1</sup>。最近では、これまで問題と考えられていた未燃炭素粒子の吸収器への飛び出しが、逆に吸収器内での排ガス中窒素酸化物(大気汚染物質)、亜酸化窒素(温暖化ガス)の低減に有効である可能性を提唱し、実際にこれらの成分を含んだガスを供給して分解作用を調べている。

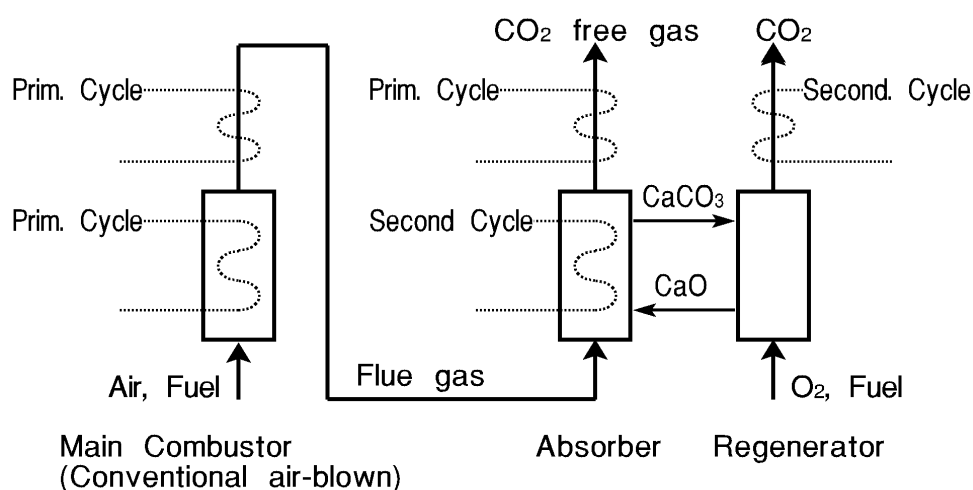


図 1.1 本 CO<sub>2</sub> 回収プロセスの概念図(破線:水蒸気回収)

<sup>1</sup>本研究に関して、化学工学会粒子・流体プロセス部会流動層分科会第20回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム賞研究部門(2014)およびThe 11th International Conference on Fluidized Bed Technology Best Poster Award (2014)を受賞した。

## テーマ 2: 溶融高炉スラグからの流動層熱回収

製鉄時に発生するスラグは、高炉で発生する高炉スラグと、製鋼プロセスで発生する製鋼スラグに大別される。高炉スラグの発生場所は日本全国で 16 ヶ所であり、大きな集中発生源である。高炉スラグは銑鉄 1t 当たり約 290kg 生成し、我が国では平成 17 年に年間 2,400 万トン生成した。炉からは約 1500℃の融けた状態で排出される。高炉には出銑口があり、そこから銑鉄とスラグを出して、樋で比重分離する。ある高炉の例では、複数箇所の出銑口から順次出し、1 個所の出銑口から出ている時間は 3 時間前後である。その間に出てくるスラグ量は、200～600t 程度である。大型高炉になると出銑口を切り替えながら、連続して出銑しているため、継続して 100～150t/h でスラグを出している。

高炉スラグの熱物性値が  $\text{SiO}_2$  と同程度であるとする、1500℃のスラグの持つ顕熱と融解熱は 455cal/g となる。この熱の 50% が回収できれば回収熱量は、石炭(6000kcal/kg)換算で年間 90 万トンに相当する。これはわが国の石炭輸入量(H7 年度 17772 万トン)の 0.5% に相当する。また、製鉄業だけで見ると、原料炭(H16 年度 8257 万 t)の 1.1% に相当する。

スラグは排出直後には液体であり固化するに伴って粘性が高くなり最後は固体となるために、通常の熱回収装置では、伝熱面にスラグが付着する等の問題が有り、現状ではスラグの熱回収ができていない。われわれは図 2.1 のような熱回収装置を提案した。ここではスラグは流動化した粒子の上に滴下され、流動媒体粒子の上に付着して固化する。凝固熱は流動化した粒子を通して移動し、炉内に設置した伝熱管およびガス顕熱から回収する。この時、スラグ滴下ポイントから熱回収ゾーンまでの距離を制御する事で、溶融スラグが伝熱面に付着するのを防ぐ。生成したスラグは流動媒体粒子と付着して造粒されるので、それを底部から抜き出す。この生成スラグを一部粉碎して流動媒体として炉内に戻す。

現在では、流動層コールドモデルを用いて流動媒体中に模擬スラグ(溶融ワックスなど)を滴下して冷却固化させる実験を行っている。ここでは、固化熱の流動層への円滑な移動、固化塊の底部からの抜き出し、固化塊への流動媒体の取り込み量をそれぞれ評価している。

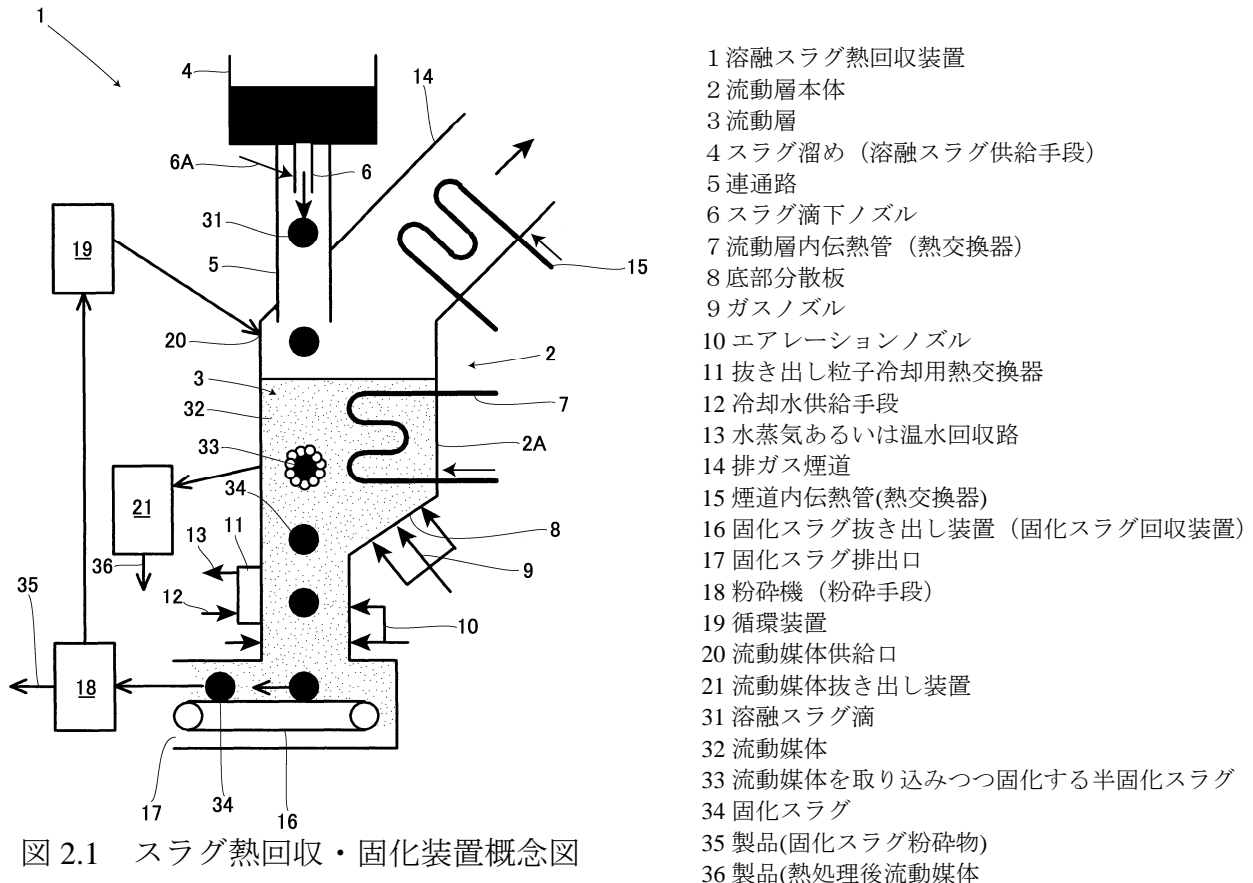


図 2.1 スラグ熱回収・固化装置概念図

# テーマ 3:石炭・廃棄物・バイオマスの流動層燃焼・焼却装置からの NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, 未燃分(ダイオキシン前駆体)の排出低減

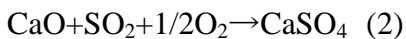
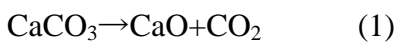
## 1. 研究の対象

本研究室では、石炭・廃棄物・バイオマス等固体燃料を流動層という形式の燃焼装置を用いて燃焼し、汚染物質の排出低減を達成できる運転方法の探索と、汚染物質の生成・分解反応の反応経路を調べることにより合理的に汚染物質を低減できる方法の提案を行っている。この運転と反応経路の探索を相互に連携させることで、より高度な環境対応性を目指している。汚染物質としては、大気汚染・酸性雨の原因物質としての SO<sub>2</sub> と NO<sub>x</sub>、温暖化ガスとしての N<sub>2</sub>O を主な対象としている。また、廃棄物燃焼で一時間題になったダイオキシンの生成源となる前駆体(未燃炭化水素)の排出低減も検討した。

## 2. 研究成果と今後の課題

### (1)脱硫が流動層燃焼からの NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O 排出に及ぼす影響

石灰石(CaCO<sub>3</sub>)を燃焼装置に投入すると



の反応で亜硫酸ガスを石膏として固定化する。しかし、同時に NO<sub>x</sub> 生成を増加させた一方で N<sub>2</sub>O 生成は低減した。小型循環流動層燃焼装置の実験結果を、実機規模の大型循環流動層燃焼装置の結果と比較したところ、脱硫と NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O 生成の関係は装置スケールに依存せず、ほぼ同じであった(図 3.1)。循環流動層燃焼では小型燃焼装置の結果から、大型燃焼装置の挙動を予測できる。

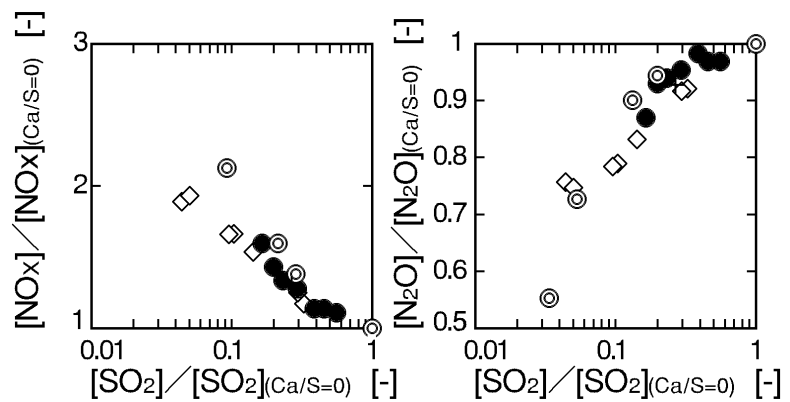


図 3.1 循環流動層燃焼における脱硫と NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O 排出の関係(高揮発分れき青炭)

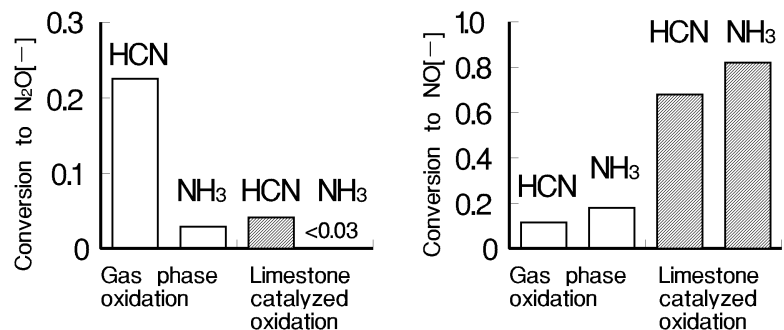
◇□ : 小型 CFBC(本研究)

○ : 12MWth CFBC(Amand, *Fuel*, Vol.72, p.557, 1993)

● : 72MWth CFBC(Boemer, 26th IEA-FBC-Meeting, San Diego, 1993)

### (2)NO<sub>x</sub> 生成・消滅に及ぼす石灰石の触媒効果の研究

燃料が熱分解すると、燃料中窒素の一部が NH<sub>3</sub> や HCN となる。酸素が存在すると石灰石を触媒として NH<sub>3</sub>、HCN が酸化され主に NO となることが明らかになった(図 3.2)。また、流動層燃焼温度域(約 1123K)では HCN、NH<sub>3</sub> の酸化は極めて速いが、NO の CO による還元は HCN、NH<sub>3</sub> 酸化に比べて遅い反応であることが明らかになった。プラント運転研究で見られた、石灰石投入による NO<sub>x</sub> 増加が定性的に説明できた。



Temp.=1123~1150K, O<sub>2</sub>=2.5%

Limestone catalyzed oxidation(HCN-O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> system) : This work

Gas phase HCN oxidation(HCN-O<sub>2</sub> system) : Hulgard (1991a)

Gas phase NH<sub>3</sub> oxidation(NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> system) : Zhao et al(1990)

図 3.2 石灰石を触媒とした NH<sub>3</sub>、HCN の酸化の生成物と気相酸化反応の生成物の比較

(3)NO<sub>x</sub> と N<sub>2</sub>O の同時低減触媒の探索

N<sub>2</sub>O を低減する触媒を流動化粒子に用いた研究は従来からあるが、いずれも N<sub>2</sub>O の低減に伴って NO<sub>x</sub> が増加した。本研究室では、ある種のアルミナ多孔質粒子 (MS)を用いると N<sub>2</sub>O を低減しながら NO<sub>x</sub> を増やさないかかえて低減することがあることを発見した。(図 3.3)。

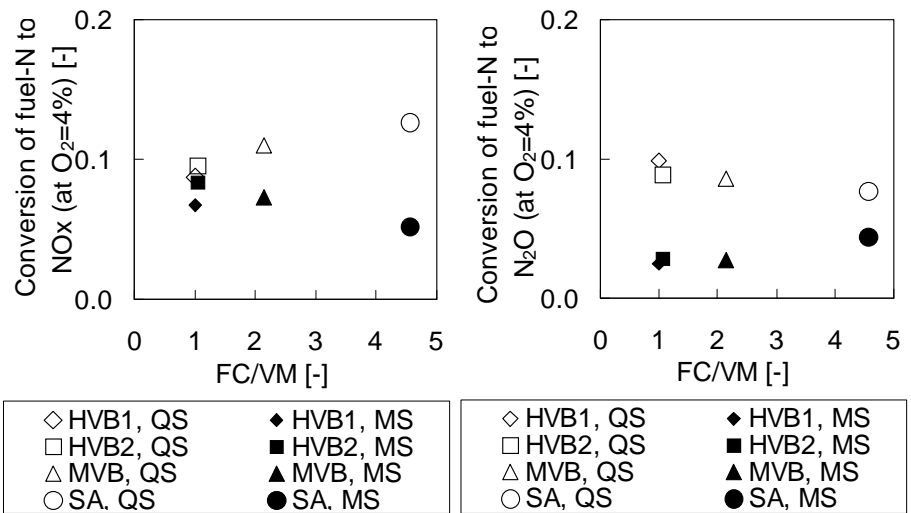


図 3.3 アルミナ多孔質粒子 (MS) と砂 (QS) を流動媒体に用いたときの燃料中 N の NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O への転化割合の比較

(4)反応経路に基づく NO<sub>x</sub> を増やさない脱硫方式の提案

燃料と石灰石が接触すると、燃料の熱分解で生成した HCN、NH<sub>3</sub> が酸化して NO<sub>x</sub> が生成することがこれまでの反応経路の検討から明らかになった。本研究室では、石灰石粒子のサイズを小さくして、層から飛び出させることを提案し、燃料と石灰石の接触を避けつつ SO<sub>2</sub> を捕集することを提案した (図 3.4)。

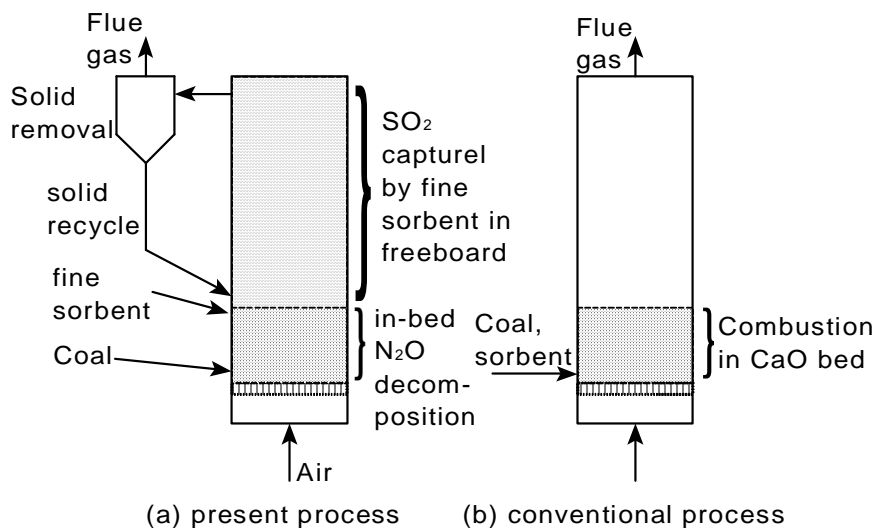


図 3.4 微粉石灰石による脱硫の模式図

小型動層燃焼装置を用いて石炭を燃焼し、従来型粗粒石灰石を供給したときと微粉石灰石を供給したときとで比較し、SO<sub>2</sub> 低減に伴う NO<sub>x</sub> 増加が抑制でき、なおかつ効果的な N<sub>2</sub>O 低減ができることが実証された (図 3.5)。先の NO<sub>x</sub> 抑制型 N<sub>2</sub>O 低減触媒を流動媒体に使用し、この微粉石灰石を組み合わせることで、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O が同時に低減できた。

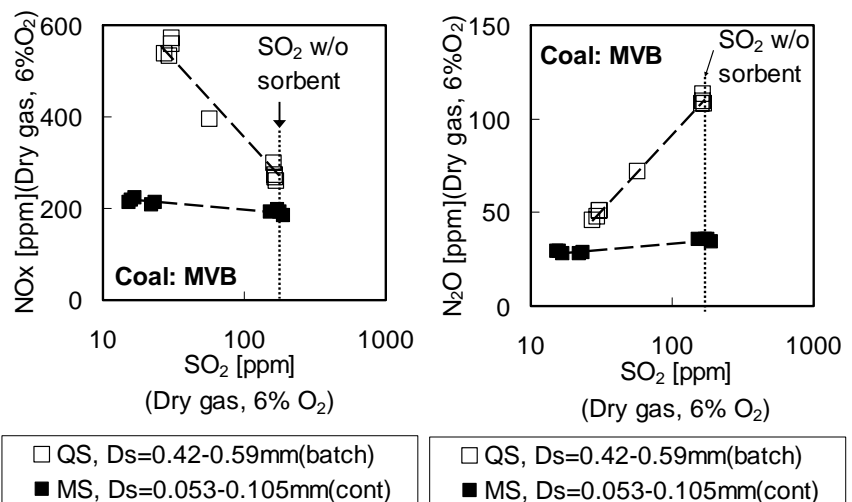


図 3.5 粗粒石灰石 (D<sub>s</sub>=0.42-0.59mm) と微粉石灰石 (D<sub>s</sub>=0.053-0.105mm) での SO<sub>2</sub> 低減時の NO<sub>x</sub> 増加、N<sub>2</sub>O 低減の比較

(5) アルミナ多孔質粒子が NO<sub>x</sub> の生成消滅に及ぼす反応機構

本研究では、石炭の燃焼時に流動媒体として用いることで NO<sub>x</sub> 生成を抑制する効果のあるアルミナ多孔質を発見した。しかし、その反応機構はまだ解明されていない。固定層反応装置を用いて、揮発分中 N 成分である NH<sub>3</sub> を酸化したところ、この粒子は高い転換率で NH<sub>3</sub> を NO<sub>x</sub> に転換することが明らかになった(図 3.6)。したがって、この粒子を石炭燃焼に用いたときに NO<sub>x</sub> 排出が低減することは、何らかの新しい NO<sub>x</sub> 低減メカニズムが働いている可能性がある。これは今後の研究課題である。

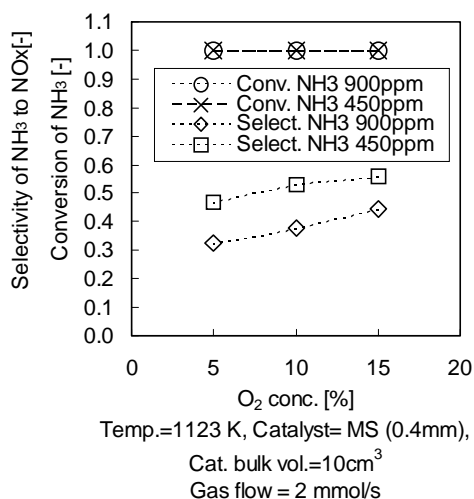


図 3.6 MS アルミナ多孔質粒子が NH<sub>3</sub> 酸化時の NO<sub>x</sub> 生成に及ぼす触媒効果

(6) 多孔質流動媒体を用いたプラスチック焼却時の炭化水素の排出低減\*

多孔質粒子は細孔内にタール、ガス等を保持する効果を持つ(図 3.7)。この「容量効果」を用いることで、ダイオキシン前駆物質となるタール・未燃分を流動媒体粒子で捉えて炉内に滞留させ、完全燃焼させることを目的とする。小型流動層燃焼装置で多孔質粒子(MS)と緻密粒子(QS)を流動媒体としてプラスチック燃焼実験を行った。

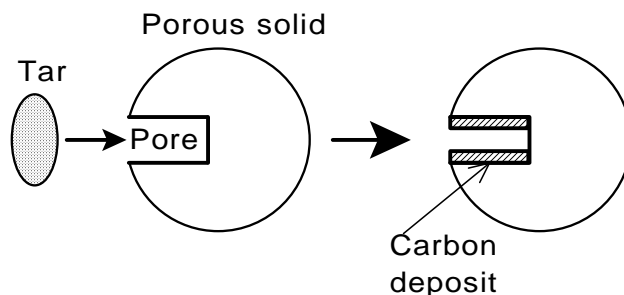
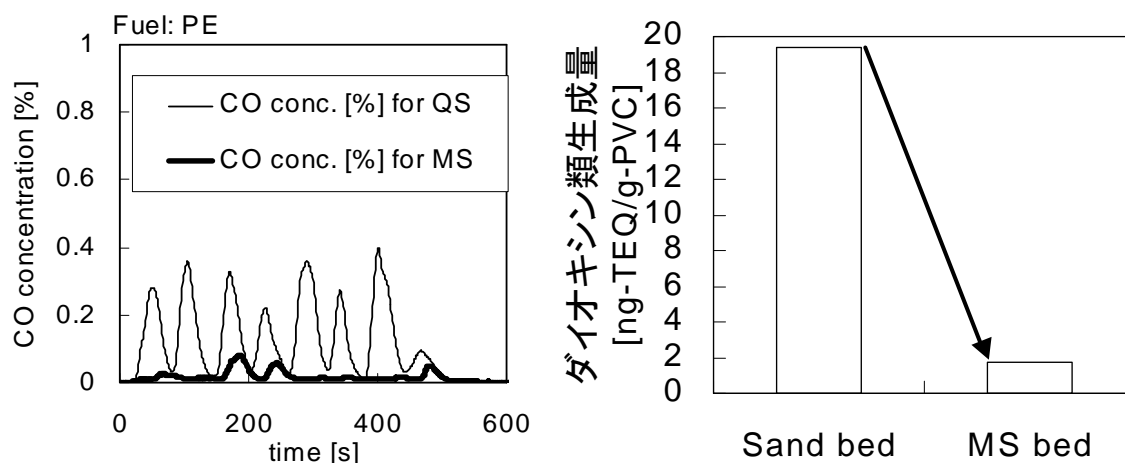


図3.7 多孔質流動媒体の「容量効果」によるタールの保持の概念図

その結果、多孔質粒子を流動媒体に用いることで未燃分(CO等)およびダイオキシン排出を低減できることが実証できた(図3.8)。



(a)ポリエチレン燃焼時 CO 濃度経時変化

(b)塩ビ燃焼時ダイオキシン排出

図 3.8 小型流動層燃焼装置でのプラスチック燃焼実験結果

\*: 本研究に関して、化学工学会流動層特別研究会流動層シンポジウム賞研究部門(2000)、および日本エネルギー学会平成14年度論文賞(2003)を受賞した。また、この研究を含む一連の流動層燃焼における汚染物質排出低減に関する研究に対して、日本エネルギー学会平成13年度進歩賞学術部門(2002)を受賞した。