高温下におけるHCl, SO₂

吸収剤の探索

—1982. 6. 24 受理—

北海道工業開発試験所*

出口 明, 河内山康司, 細田 英雄

三浦 正勝, 平間 利昌, 西崎 寛樹

名古屋大学**

堀尾 正靱

流動層を用いて都市ゴミなどCl, S分を含んだ燃料を高温下で燃焼する際に発生するHCl, SO₂を流動粒子により吸収除去する吸収剤を探索する目的で, 4種類の試料による吸収試験を石英製の小型反応器を用いて行った。まず, HClの吸収効果に重点を置き, さらに煅焼の有無による吸収率の変化とSO₂との同時吸収について検討を加えた。

1. 実 験

1.1 装置および方法

反応管は, 試料充填部の内径が18mm, 高さが約100mmの石英製で, 管内には試料保持用の粒状セラミックスまたは石英フィルターを取りつけた。吸収剤の充填層高は約10mmである。実験は, 温度一定の充填層に濃度調整したガスを流して行った。温度は800℃, 流量Qは1Nℓ/minであり, このときの空間時間(見かけの接触時間)は約0.04secである。使用ガスはHCl, SO₂, O₂, CO₂で, 入口濃度はそれぞれC_{HCl}=500ppm, C_{SO₂}が0または500ppm, C_{O₂}が0または4%, C_{CO₂}が0または15%, バランスガスはアルゴンである。

1.2 吸収剤

実験に用いた吸収剤は, 石灰石, ドロマイト, ニッケ

ル鉱石およびオリビンサンドの4種類で, それらの化学組成の分析値をTable 1に示す。これらを選定した理由は, 流動化時に粉化が少ないこと, 塩化水素を吸収して生成した塩化物の融点が高く, 燃焼炉内での溶解によるトラブルが起きないことの2点である。粒径はオリビンサンドでは0.5~1.0mm, その他の場合は1.0~2.38mmである。試料は, 温度900℃, 酸素濃度19.2%(残りはアルゴンガス)で5時間煅焼した。

2. 結果と考察

温度800~900℃, C_{HCl}=500ppm, Q=1Nℓ/minの条件下で測定した各吸収剤のHCl吸収率X_{HCl}の初期値(X_{HCl})_iをTable 1の右端に示した。なおX_{HCl}は次式により定義した。

$$X_{HCl} = \frac{C_{HCl} - C_{OHCl}}{C_{HCl}} \quad (1)$$

C_{OHCl}は反応管出口のHCl濃度を表わす。Ni 鉱石とオリビンサンドの吸収率は約10%と低かった。これに対してドロマイトと石灰石の吸収率は温度が高くなるとわずかに低下する傾向があるが, 900℃でも80%以上であった。そこで, ドロマイトと石灰石のHCl吸収率の経時変化を測定した。その結果をFig. 1に示

Table 1 Analyses of absorbents (wt%)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ni	Ig-Loss	(X _{HCl}) _i (%)
limestone	55.4	0.2	0.3	0.08	0.02	-	43.6	80~95
dolomite	33.2	18.7	2.0		0.3	-	45.7	80~95
Ni-ore	0.2	24	42	-	20	2.6	10	10~15
olivine-sand	-	48.6	40.9	0.9	7.4	-	0.6	10~15

(X_{HCl})_i: initial HCl absorption efficiency

*第3部 札幌市豊平区月寒東2条17丁目

**工学部鉄鋼工学科 名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Variations of HCl absorption efficiency with exposure time

Fig. 3 Variations of HCl absorption efficiency with exposure time

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of dolomite

す。ここでは実際の燃焼の際に発生し、さらに HCl の吸収と競合する可能性がある SO_2 を加えている。ドロマイトと石灰石の初期吸収率はほとんど等しいが、時間の経過とともに HCl 吸収率の低下はドロマイトの方がすみやかである。

そこで、この経時変化の違いの原因を検討するため HCl 吸収前後のドロマイトを X 線回折装置 (Cu 対陰極) によって分析した結果を Fig. 2 に示す。CaO の回折ピーク高さを吸収前後で比較すると、吸収後の方が著しく低く、塩化物としては $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が同定されている。一方、MgO のピーク高さは吸収前後でほとんど変わらず、また吸収後の試料からは Mg の塩化物が検出されていない。このことから、MgO は

HCl の吸収にはほとんど関与していないことが推測される。ドロマイト中には MgO が 30wt % 以上含まれているため、吸収時間の経過とともに石灰石よりすみやかに HCl 吸収能が低下したと考えられる。

以上の結果から、本実験で使用した吸収剤の中では石灰石の HCl 吸収能がもっとも高いことがわかった。そこで石灰石の HCl 吸収に対する煅焼の効果について検討した。Fig. 3 に煅焼した石灰石 (CaO) と煅焼しない石灰石 (CaCO_3) の HCl 吸収率の経時変化を示す。この実験では、Ca 量が等しくなるように CaO の場合は 2.0 g, CaCO_3 の場合は 3.57 g を

反応管に充填した。初期吸収率は CaO の方がわずかに高い。しかし吸収率の低下が早く、約 400 分後の HCl 吸収率は CaCO_3 の約 2 分の 1 になる。

これまでは HCl の吸収だけについて検討してきたが、燃料中に S 分も含まれる場合を考慮し、HCl と SO_2 が共存する場合の SO_2 の吸収能についても検討した。Fig. 4 には、煙道模擬排ガス ($C_{iCO_2}=4\%$, $C_{iCO_2}=15\%$) 中に HCl だけ、 SO_2 だけ、および両者を含む場合の吸収試験結果を比較して示す。吸収剤には、吸収率の経時変化が少なかった CaCO_3 を用いた。 SO_2 濃度は HCl と同様にガス検知管 (ドレーゲル) を用いて測定した。横軸の固体の反応率 f は、Ca 1 モルが 2 モルの HCl または 1 モルの SO_2 を吸収できるとし

Fig. 4 Variations of HCl absorption efficiency with overall conversion of absorbents

て次式によって定義した。

$$f = \frac{10^{-6}Q}{22.4M} \int_0^t \left\{ \frac{1}{2} C_{iHCl} \cdot X_{HCl(t)} + C_{iSO_2} \cdot X_{SO_2(t)} \right\} dt \quad (2)$$

ここで, t は吸収時間 (min), M は充填した試料中の Ca のモル数 (mol), Q はガス流量 (Nl/min) である。石灰石中の Ca が完全に塩化物または硫酸塩に転化したとき, $f=1$ となる。

HCl の吸収率には, SO₂ 共存の影響がほとんど認められない。一方, SO₂ の吸収率は HCl が共存する場合の方が高く, 固体の反応率が 0.4 で約 90% 以上である。これに対して HCl が共存しない場合には, 初期吸収率も低く吸収率の低下も著しくはやい。このように, SO₂ の吸収に対して HCl の存在がよい効果を示すことがわかった。

そこで, X線マイクロアナライザー (XMA) により S 原子の石灰石粒子内部への吸収におよぼす HCl 存在の影響を検討した。Fig. 5 (a) には HCl が共存しない場合, Fig. 5 (b) には HCl が共存する場合の S 原子の分布を示す。図中には試料粒子の破断面, ならびに XMA の走査場所と方向を示す。縦軸は, S ならびに Cl 原子の信号強度を表わしている。なお, XMA の

Fig. 5 Sulfur and chlorine atomic distributions on the cutting section
(a) $C_{iSO_2}=500\text{ppm}$, $C_{iO_2}=4\%$, $C_{iCO_2}=15\%$
 $T=800^\circ\text{C}$, $Q=1\text{Nl/min}$, exposure time=7hr
(b) $C_{iHCl}=500\text{ppm}$, $C_{iSO_2}=500\text{ppm}$, $C_{iO_2}=4\%$
 $C_{iCO_2}=15\%$, $T=800^\circ\text{C}$, $Q=1\text{Nl/min}$
exposure time=7hr

使用電圧は 25kV, 電流は約 $1 \times 10^{-8}\text{A}$ とし, S ならびに Cl の $K\alpha$ 線を PET 結晶を用いて分光測定した。

Fig. 5 (a) から HCl が共存しない場合, S 原子はおもに粒子の表面だけで吸収され, 内部ではあまり吸収されていないことがわかる。一方, Fig. 5 (b) から HCl 共存の場合は粒子内部でも, S 原子と Cl 原子が吸収されていることがわかる。したがって, Fig. 4 に示した HCl 共存による SO₂ 吸収率の違いは, HCl の影響によって粒子内部での SO₂ の吸収が増加するためである。

3. 結 論

石英製の小型反応管により, 石灰石, ドロマイト, Ni 鉱石, オリピンサンドの 4 種類の試料の吸収能を比較した結果, 石灰石の吸収能がもっとも高く, 煅焼しない方が高い吸収率を長時間持続することがわかった。石灰石は HCl と SO₂ の同時吸収が可能であり, HCl が SO₂ の吸収効果を高める働きのあることがわかった。

〔謝辞〕 本研究にあたり, 分析技術に関してご指導を頂いた当所の鈴木良和, 矢部勝昌両主任研究官に感謝いたします。

The Search of an Absorbent for HCl and SO₂ Removal at High Temperature

Akira DEGUCHI, Yasushi KOCHIYAMA, Hideo HOSODA, Masakatsu MIURA,
Toshimasa HIRAMA, Hiroki NISHIZAKI and Masayuki HORIO*

(Gov. Industrial Development Lab., Hokkaido,)
(*Dept. of Iron and Steel Eng., Nagoya Univ.)

SYNOPSIS :—The objective of this article is to search for the absorbent to absorb HCl and SO₂ gases in the fluidized bed combustor. The HCl absorption efficiency of four absorbents was measured at 800°C, using a packed bed reactor. As a result, it was found that limestone was most effective and uncalcined limestone kept high absorption efficiency for a long exposure time, as compared with calcined one. The limestone absorbed both HCl and SO₂ gases simultaneously, and the HCl gas promoted the SO₂ absorption efficiency.

.....

Key Words

HCl and SO₂ absorptions, limestone