

外 21-9

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

電子ビームによる排煙・排ガス処理の研究
(Research on Electron-beam Treatment of Exhaust Gases)

申請者

廣田 耕一
Koichi Hirota

2001年10月



理 2704 (3353)

我が国は20世紀後半から飛躍的な経済成長を成し遂げ、世界第2の経済大国となった。しかし、その経済発展の影には環境汚染、特に大気汚染問題が存在し、現在においても大きな社会問題となっている。NO_xおよびSO₂は既に確立された技術により処理されているが、複雑な設備構成、2次処理施設の設置および高価な設備維持費等の問題を抱えている。また、中国から排出されるNO_xおよびSO₂は日本の酸性雨の主原因とされており、日本の技術的および経済的援助が求められている。VOC(Volatile Organic Compounds; 挥発性有機化合物)排ガスについては、2001年4月からPRTR法が施行され、排出量の報告が義務化された。一部の事業所では燃焼法や活性炭吸着法などによりVOC排ガスを処理しているが運転費が高いなどの問題を抱えおり、新たな処理技術の開発が求められている。

電子ビーム法は、排煙・排ガス中に含まれる無機および有機有害成分の同時除去が可能である他、2次処理が不要で、操作が簡単であるなどの特徴を有し、従来法の課題を解決する一つの手段として注目されている。そして、これまでに行った基礎研究は実規模プラントの概念設計に、プラント試験は電子ビーム処理システムの信頼性の検討に大きく貢献した。しかし、これらの基本データを集め、電子ビーム法の有用性について総合的に評価した研究はなされていない。そこで著者はこれまでに得られた基礎研究およびプラント試験の結果を再評価し、その特徴を明らかにするとともに、電子ビーム処理システムの最適化を進めるため、加速器ユニットUSEARを提案する。

第1章では、排煙・排ガスへの電子ビーム照射により生成するOH、e、N、Oなどの反応種の生成メカニズムや生成のG値などについて論じるとともに、既に民間への技術移転が終了した排煙中のNO_xおよびSO₂の電子ビーム処理に関し、日本、中国およびポーランドにて稼動している実規模プラントを紹介した。また、石炭燃焼排煙、ごみ燃焼排煙およびVOC排ガスについて、従来法と電子ビーム法の処理プロセスを比較した。さらに、非平衡低温プラズマ法として電子ビーム法と放電法との比較を行い、トリクロロエチレンやキシレンなどのVOCに対して90%分解率を得るために必要なエネルギーは電子ビーム法の方が低く、経済性に優れていることを示した。

第2章では、電子ビームによる石炭燃焼排煙中NO_xおよびSO₂処理プロセスにおいて観察される電子ビーム未照射下での添加NH₃とSO₂との反応(以後、サーマル反応)について論じ、この反応の制御に必要なパラメータを明らかにした。NO_xおよびSO₂を含む石炭燃焼排煙に電子ビームを照射すると、これらの有害物質は酸化されそれぞれ硝酸、硫酸となる。そしてこれらの酸は照射前に添加したアンモニアと反応し、それぞれ硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムを生じる。しかし、この処理プロセスにおいて、排煙中SO₂が電子ビーム照射前に添加したNH₃と反応し、その反応生成物の堆積により煙道を閉塞する事態が生じた。煙道の閉塞はプラントの停止を余儀なくされるため、絶対に避けなくてはならない現象である。基礎研究の結果、サーマル反応は接触する配管内壁の材質に影響されることから、表面で起きることを突き止めた。そして、サーマル反応は排煙

温度の低下に伴って煙道内壁表面に生成した薄い水の層で起こり、排煙成分の酸素やNOがS(IV)からS(VI)への酸化に関係していると結論した。さらに、酸素およびNO濃度が高いほどサーマル反応の起こる温度が高く、その反応生成物中に占める硫安の割合も上昇することを示した。以上の結果から、電子ビームによる石炭燃焼排煙処理においてサーマル反応による煙道の閉塞を抑えるためには、[NH₃]/[SO₂] = 2(SO₂濃度600 ppm、NH₃濃度1200 ppm)、水分濃度5-10%、酸素濃度5-10%、NO濃度およそ200 ppmの場合、排煙温度を60°C以上にする必要があることを示した。この基礎研究により得られた結果は、中部電力西名古屋火力発電所での電子ビーム処理プラント、中国四川省石炭火力発電所の排煙処理プラントおよびポーランドポモジャニ火力発電所の排煙処理プラントの設計および運転に大きく反映されている。特に、脱硝を必要としない四川省のプラントでは、サーマル反応による脱硫率、生成物量およびビーム出力との関係を決定する上で重要なデータを供給した。

第3章では、電子ビームによるごみ燃焼排煙中のNO_x、SO₂およびHCl処理プラントの結果について論じ、電子ビーム処理システムとして重要な項目を明らかにした。ごみ焼却場の電気集塵器手前からプラントに導いた1,000 m³/h NTPの排煙に対して電子ビーム照射し、ごみ燃焼排煙中のNO_x、SO₂およびHClの除去について調べた。電子ビームの発生には加速電圧0.95 KVのロシア製加速器を使用した。SO₂およびHClの酸性ガス除去については既存の焼却炉と同様スラリー状消石灰(Ca(OH)₂)の他、粉末状消石灰の有効性についても調べた。その結果、電子ビームによるごみ燃焼排煙処理により目標とする100%の脱硫・脱HClおよび80%以上の脱硝を同時に得るには、排煙温度を160-180°Cに設定するとともに、量論的にNO_x、SO₂およびHClすべてを中和するのに必要と考えられるスラリー状消石灰量の2.5倍量を排煙に添加し、15 kGy以上の吸収線量が必要であることを明らかにした。また、電子ビーム処理技術をシステムとして構築するには信頼性を高めることが重要であり、そのためには加速器本体の安定した性能維持、反応器まわりの耐酸性および耐放射線性の向上が不可欠であると結論した。このプラント試験で得られた知見は、現在行われているごみ燃焼排煙中のダイオキシン類処理プラントにおいて、日本製加速器の仕様、反応器窓枠まわり耐腐食および耐放射線材料の選択や構造等に生かされている。

第4章では、芳香族VOCの分解挙動について、550 KVの加速器によるパイロット試験と175 KVの低エネルギー加速器による実験室レベルの研究を行った。パイロット試験では、キシレンについて吸収線量に対する異性体の分解率を調べた他、照射によって生じるガス状分解生成物や粒子状物質について定性分析を行った。また、照射前後における炭素および塩素の物質収支について調べた。低エネルギー加速器ではクロロベンゼンを対象に基礎研究を行い、キシレンと同様分解挙動の他、照射による脱塩素効果を調べた。その結果、OHラジカルとの反応速度定数が大きい異性体ほど吸収線量に対して分解率が高くなつた他、10 kGy照射によりおよそ20 ppmのキシレンで85%程度、クロロベンゼンで65%の分解

率が得られた。以上のことから、電子ビームによる芳香族 VOC の分解率は OH ラジカルとの反応速度定数により決定されると結論した。また、芳香族 VOC は、電子ビーム照射により酸化および開環反応を起こし、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの低級飽和脂肪酸の他、CO、CO₂などをガス状物質として生成する一方、ニトロ化した比較的分子量の大きいガス状物質の凝結および凝縮により粒子状物質が生成することを突き止めた。さらに、炭素および塩素の物質収支から高線量照射は高分解率をもたらすが脱塩素化に効果はなく、アンモニアの添加が高脱塩素化に有効であることを明らかにした。

第 5 章では、脂肪族 VOC 处理について論じた。脂肪族 VOC の場合、その化学構造により分解に関する主な反応種が異なるため、分解に関する反応種が異なる 2 つの脂肪族化合物を選び、電子ビーム処理の有用性について調べた。OH ラジカルとの反応により分解する酢酸ブチルは、550 kV の加速器により照射試験を行った。また、熱電子との反応により分解する四塩化炭素には、175 kV の低エネルギー加速器を用いた。その結果、OH ラジカルとの反応により酸化分解する脂肪族 VOC は、分解ガス状物質である炭化水素の生成量が芳香族 VOC と比べ多く、これらの 2 次的な OH ラジカルの消費が高線量域での低分解率(初期濃度 40 ppm、10 kGy 照射で 65%程度)を招いていることを明らかにした。一方、空気および窒素雰囲気において水分有無の条件で照射を行った四塩化炭素では、ガス状分解生成物の FTIR スペクトルの定性的解析およびコンピューターシミュレーションによる反応メカニズムの解析により、四塩化炭素は熱電子以外に O₂⁻ が重要な反応種であることを突き止めた。そして、空気雰囲気において水分が存在する場合、O₂⁻ と水分子とのクラスター形成が O₂⁻ による四塩化炭素の分解を阻害していることを解明した。また、四塩化炭素の分解率が高いほど生成物中に占める CO と CO₂ の割合は高く、分解率 65%以上では分解生成物がすべて CO と CO₂ であることを示した。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの基礎研究およびプラント試験から得られた知見を踏まえて、石炭燃焼排煙、ごみ燃焼排煙および VOC 排ガスについて電子ビーム処理法と従来法との技術的および経済的な比較を行った。そして、石炭燃焼排煙処理では建設・運転費のほか敷地面積においてビーム法が優れていること、ごみ燃焼排煙ではごみ発電が必須条件となり高い建設費を運転費で回収するには 16 年の歳月が必要であること、VOC 排ガスでは 10%程度高い建設費を 1/6 の運転管理・維持補修費で補うため、運転開始後 1 年で電子ビーム法が優位となることを示した。また、本章では電子ビーム法の将来と課題についても論じ、今後 VOC 排ガスやダイオキシン類を含む排煙などに対して電子ビーム法の活用が期待される一方、照射生成物の取扱いや多成分系排煙・排ガス処理に対する基礎データの不足など残された課題も多いことを指摘した。

結論では、電子ビームによる基礎研究およびプラント試験を通して得られた電子ビーム法の特徴を明らかにし、電子ビーム処理システム最適化を促進するため加速器ユニット USEAR を提案した。