活性炭事業部 Active Carbon Division

原料炭多様化へ向けた脱硝脱硫メカニズムと解析手法の検討

Study of Denitrification and Desulfurization Mechanisms and Analysis Methods for Coking Coal Diversification

土居 直樹
Naoki Doi
活性炭事業部

当社が製造する活性コークスは石炭を原料としているが、石炭供給の変動に備え、原料である石炭の多様化に向けた新規炭の開発に取り組んでいる。
開発にあたって、お客様での重要な品質の一つ「脱硝性能の成長」の改善に向け、分析データをもとに脱硝脱硫メカニズムの解明と解析手法の検討を行った。
既存の「選択率」という概念を元に脱硝過程の検討を進め、律速となる２つの反応の遷移因子（指標）を求めて「脱硝性能の成長改善」への手段に繋げることが出来た。
この検討を適用し、製品の更なる品質向上、新原料炭の拡大につなげて行く。

The activated coke we manufacture is made from coal. In preparation for fluctuations of coal supply, we are working on the development of new coals to diversify the coal of raw material.
In the development process, in order to improve "growth of denitration performance," one of the important qualities for customers, we clarified the denitration and desulfurization mechanism based on analytical data and examined the analysis method.
We examined the denitration process based on the existing concept of "selectivity," and were able to find a factor (index) for the reaction transition, which led to a means for "improving the growth of denitration performance".
We will apply this study to further improve the quality of our products and to expand the use of new coking coal.

1. はじめに

当社は日本製鉄のグループ企業として、鉄鋼に於けるコークス製造技術で培われた豊富なノウハウを基に、自社での開発・評価機能を駆使し、お客様のニーズに合わせた高強度、高脱硫・脱硝能を有した活性コークスを提供している。

当社の活性コークスは原料に海外産の石炭を使用しているが、近年鉄鋼関連の石炭供給は減少傾向にあり、活性コークスに適した石炭の選定が困難になってきている。このため、本事業開始当初から使用している石炭（以下A炭）の他、石炭の多様化が必須となっている。

以上の経緯の中、今回は、新原料（以下B炭）による製品化開発の中で確認された解析の手法について報告する。

2. B炭の確性試験結果と課題

B炭の評価として、まずラボ試験にて活性コークスの最適な製造条件を調査し、実機にて試験製造を実施した。製造品の品質は、当社主力製品であり、最も吸着能力が高く、強度も高い「T300-9.0」の出荷仕様を全て満足することを確認した。（表1）

表1：製品（T300-9.0）の主要出荷仕様

	比表面積 m^2/g-AC	SO2吸着能 mg/g-AC	初期脱硝 %
T300-9.0出荷仕様	>300	>60	>40

嵩密度 g/L	5.6mm上粒度 %	発火点 ℃	ロガ強度 %
590-710	>95	>380	>96

また、当事業部では出荷仕様とは別に、「繰返し脱硫脱硝試験」というお客様のDDS(※1)で使用される状態を想定した模擬試験を実施している。

DDSでは、吸着塔で脱硫脱硝反応を行わせ、再生塔で活性コークスを加熱し、吸着したSO_2を脱離（再生）させる。その活性コークスを再度循環して脱硫脱硝に利用している。（図1）この吸着再生を1cycleとして10数cycle繰返し利用されていくうちに活性コークスの吸着性能が成長し、更に高い吸着能力を発揮する。本試験ではその吸着性能の成長を測定している。

この試験では1cycleを130hとして、全部で10cycle（目標値未達時は追加で数cycle）の吸着再生を行わせる。前半5cycleで排ガスを模擬したSO_2,NO,O_2,H_2O混合ガス中での脱硫性能の成長を、続いて6cycle以降で前述のガスにNH_3を添加し、脱硝性能の成長を確認する。この「脱硝性能の成長」においてB炭はA炭に比べ目標値への到達までに4cycleの遅れがあることが確認された。（図2）

（※1）DDS（乾式排煙脱硫脱硝設備）とは（図1）
DDSは燃焼排ガスに含まれるSOxやNOxを除去する設備である。燃焼排ガスは、活性コークスを充填した塔（吸着塔）を通ることで、活性コークス表面で脱硫脱硝反応が起こり、ガス中のSOxやNOxが除去されたクリーンなガスとなって排出される。そして、脱硫脱硝に使用された活性コークスは再生塔で加熱処理されることで再生されるため、循環利用することが出来る。

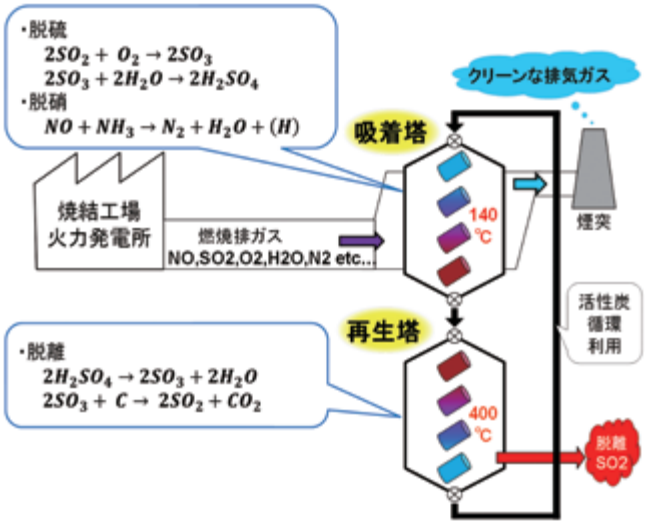


図1：DDS内フロー図

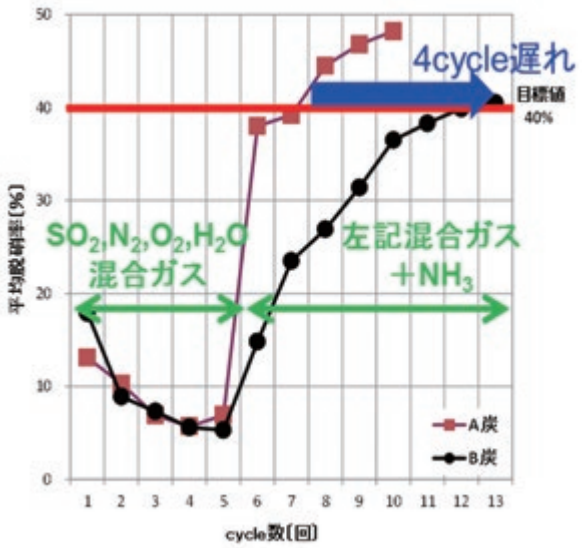


図2：繰返し脱硫脱硝試験時の平均脱硝率

3. 課題解決に向けて

▶3.1　A炭とB炭の比較

図2の平均脱硝率の推移において、1～5cycleではA炭,B炭にほとんど差は見られなかったが、NH_3を投入開始した6cycle目にて差が見られる。

6cycle目の試験の詳細を確認したところ、NOxの吸着速度の変化に差があることが確認出来た。図3に示す通り、B炭はA炭に比べ20h経過までのNOx吸着速度低下が早く、またそれ以降も吸着速度が低く推移するため、総吸着量（図3グラフでの面積）が低下することが分かる。

このことから、NOx吸着速度の低下が平均脱硝率の低下に影響していることが確認された。

▶3.2　脱硫脱硝のメカニズム

平均脱硝率の低下はNOxの吸着速度低下の影響であることが確認できたが、吸着速度の低下が何故起こるかを検討する必要がある。そこで脱硫脱硝のメカニズムから、吸着速度の変化がどのように起こるかを検討した。

脱硫脱硝の一般的な考え方として、脱硫と脱硝は別々の反応であるが、共に活性コークスの細孔表面上にある含酸素基（Oを含む官能基）が活性点となっており、以下のような反応が起こっている。（図4）

脱硫…SO_2が含酸素基に接近・酸化しSO_3となり、水と反応しH_2SO_4として細孔表面に残留

脱硝…NH3が含酸素基に接近し滞留、そこにNOが接近・反応しN_2・H_2Oとなって離脱

また、SO_2とNOが1つの活性点を取り合う同時反応と仮定すると、活性点がNOとSO_2と反応する割合について、既存の概念である「選択率」[1]の関係で整理出来る。

$$\text{選択率} = \frac{-dC_S}{-dC_R} = \frac{dC_X}{dC_Y} = \frac{k_1 C_S}{k_2 C_R} = \kappa\left(\frac{C_S}{C_R}\right) \quad \cdots \text{（式1）}$$

C_S=反応物Sの濃度　C_R=反応物Rの濃度

C_X=生成物Xの濃度　C_Y=生成物Yの濃度

k_1=S→Xの反応速度係数　k_2=R→Yの反応速度係数

選択率は、同時反応する反応物の濃度比が反応の速度比に比例することを示している。今回の場合、C_S=NO、C_R=SO_2となり、SO_2とNOの吸着する速度の割合は、反応・吸着した反応物の濃度の割合に依存することが分かる。

これまでに行った繰返し脱硫脱硝試験の結果を関係式（式1）で整理した。その際に他の炭種・条件での1～10cycleの試験結果も併せて整理したところ、図5の様に炭種や試験条件に関わらずほぼ全て右上がりの線上にのり、選択率の比例関係に沿うことが確認された。

▶3.3　脱硝能力を低下させる因子の検討

しかし、図5のグラフは一見右上がりの比例直線に見えるが、プロットは右上から左下に向かって推移しており、若干下に膨らんでいることが分かる。一例として、A炭とB炭の10cycleのみを抜き出したグラフを図6に示す。最初の数点は2次曲線に沿って推移しており、ある点を境に1次直線に切り替わる。B炭はこの切替わりがA炭より遅いことが分かる。y軸の低下はNOxの吸着速度が低下している事を表しているため、y軸の値が大きく低下する2次曲線から低下の小さい1次直線への切り替わりを早くすることが重要となる。

そこで、2次曲線と1次直線が起因する現象を検討した。

図4の模式図に見られる通り、脱硝では反応Ⅰが起きているが、NOとNH_3の反応が当モル比の2次反応であることから2

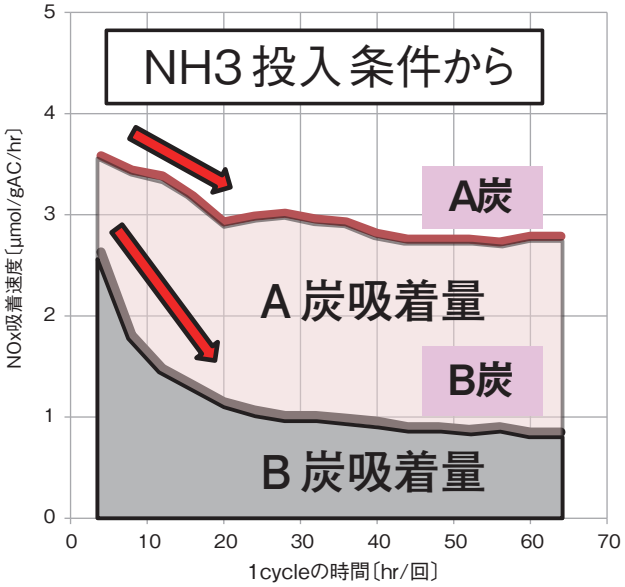


図3：NOxの吸着速度推移（NH_3投入条件下の65hr）

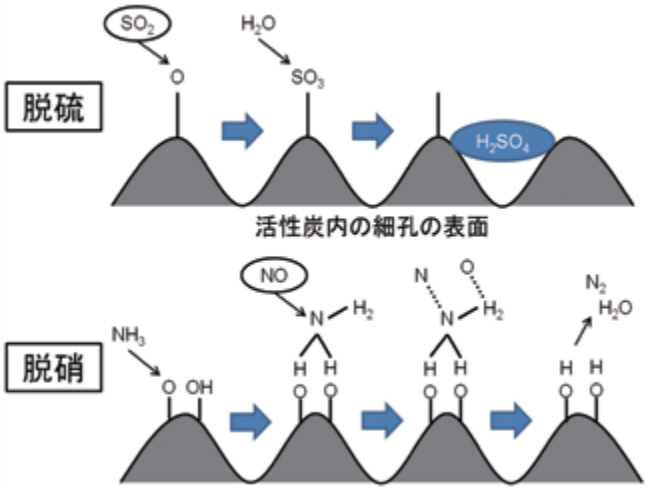


図4：脱硫脱硝反応の模式図

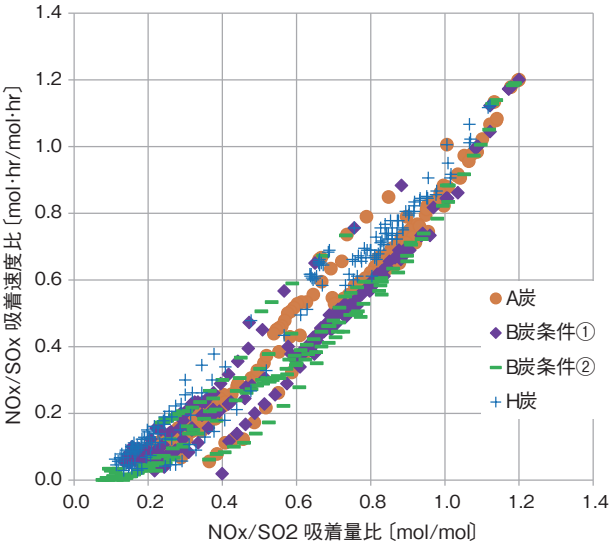


図5：各種原料炭で製造された活性コークスの選択率図

次曲線となる。NOの吸着速度が速いのに対し、初期断面ではNH₃の供給が追い付いていないため、反応Ⅰが律速になっていると考えられる。

$$NO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + (H) \cdots \text{反応 Ⅰ}$$

その後、NOの吸着速度が低下していくにつれて、NH₃の供給が十分となり、NH₃供給が律速でなくなるため、反応Ⅱのようなに吸着での1次反応となり、1次直線になると考えられる。

$$NO(\text{気相}) \rightarrow NO(\text{表面}) \cdots \text{反応 Ⅱ}$$

上記の反応にはそれぞれの物質の供給速度や反応の条件等が因子となり大きく影響する。その因子①～③を以下に示す。

(1) 反応ⅠにおけるNOX吸着速度とNH3供給速度の変化

①NH₃供給速度

②初期NOx吸着速度

(2) 細孔表面での下記反応によるNH₃供給速度低下（図7）

（NH₃はNOよりもSO₃の方と反応しやすい[2)]）

$$NH_3 + H_2O + SO_3 \rightarrow (NH_4)HSO_4 \cdots \text{反応 Ⅲ}$$

③SO_2供給速度、活性コークスの比表面積（※2）

（※2…SO_2吸着は比表面積に依存）

A炭とB炭の反応の進み方を比較するため、①～③の因子を整理し、SO₃によるNH₃供給速度の低下とNH₃とNOの吸着速度の関係から以下の指標を設定した。

$$\text{指標} = \frac{(NH_3\text{供給速度} - SO_2\text{供給速度} \times \alpha)}{\text{初期}NO_X\text{吸着速度}}$$

α：比表面積の指標（SO_2供給速度の補正値）

▶3.4　反応遷移の制御

2次曲線から1次直線への切替わり、つまり反応Ⅰから反応Ⅱへの遷移であるこの切替わりの点を反応遷移点とすると、この遷移点を早くすることが脱硝能力の低下を抑制することとなる。A炭の反応遷移点が目標値となり、B炭を同等まで近付けなければならない。（図8）

反応に影響を与える因子から整理した指標と反応遷移点の関係をA炭とB炭でそれぞれ整理したグラフを図9に示す。グラフには2種類の試験結果をプロットしている。「繰返し試験」は今回の評価試験で、SO_2とNOの同時反応となっている。それに対し「初期脱硝試験」は出荷仕様の1つであり、「繰返し試験」とほぼ似た条件の試験であるが、試験ガス中にSO_2が含まれていないことが大きな違いである。

A炭とB炭でこの2つの試験での反応遷移点を評価してみると、A炭は「初期脱硝試験」「繰返し試験」共にほぼ同様の遷移点を示す。これに対しB炭は、「初期脱硝試験」ではA炭並みの遷移点を示すが、「繰返し試験」ではA炭よりも遷移点が低いことが分かる。この結果から、B炭の方は基質上SO_2の影響を受けることで反応遷移点が低くなり、脱硝能力が低下していると考えた。また、グラフの傾向から、「指標」が小さい程遷移

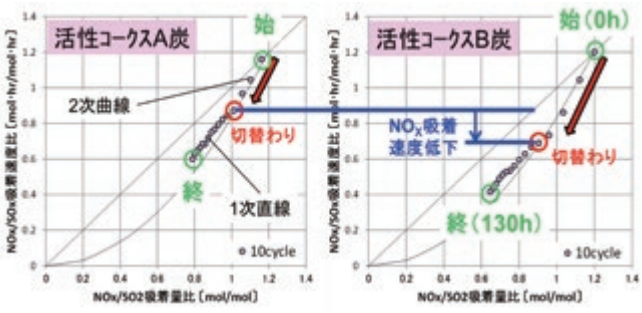
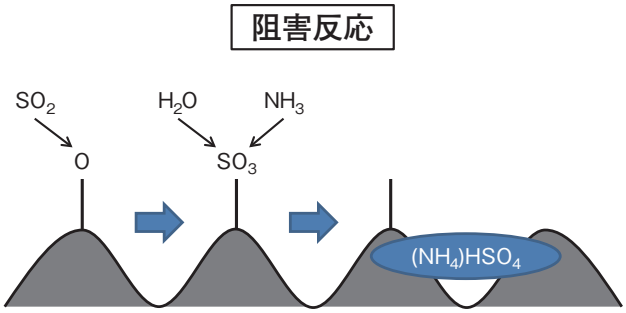


図6：A炭,B炭の選択率図



活性炭内の細孔の表面

図7：（NH_4）HSO_4生成過程の模式図

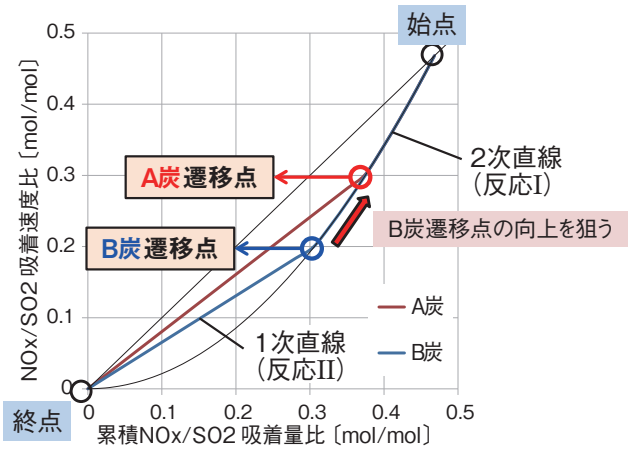


図8：選択率図の解析

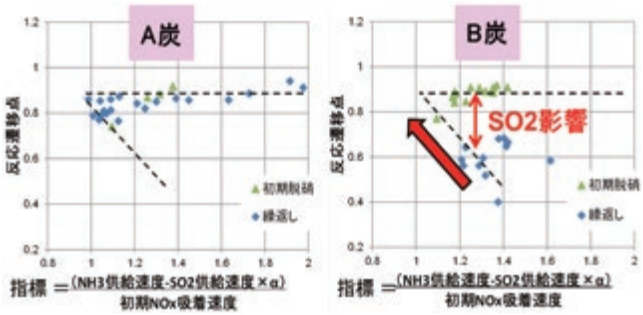


図9：反応遷移点の影響因子（炭種比較）

点が向上することが確認出来た。

B炭がSO_2の影響で脱硝能力が低下する原因の一つとして、B炭自体がSO_2の吸着能力が高いことが考えられる。これにより、NH_3とSO_2の反応が多くなり、NH_3濃度の低下や（NH_4）HSO_4の生成による活性点の消失に繋がっていると考えられる。（図10）

従って、対策としては、比表面積を増加させることで活性点自身の絶対数を増加させることが有用と考えた。

また、前述した「指標」と「反応遷移点」の実績結果（図9）からも、比表面積を増加させることで「指標」を小さくすることができ、「反応遷移点」の向上に繋がることが確認できる。

4. 脱硝性能向上に向けて

以上の検討結果に基づき、脱硝性能の向上に向けて比表面積を増加させる試験を実施した。

製造工程における各種操業条件を調整することで、改善前に比べて比表面積を増加させることができ、繰返し脱硫脱硝試験の結果に改善が見られた。改善前の平均脱硝率目標値到達は12cycle目だったのに対し、改善後は8cycle目とA炭とほぼ同等の値を示し、繰返し脱硫脱硝試験での「脱硝性能の成長」は改善された。（図11）

5. 今後の展開

今回の開発の結果、脱硫脱硝のメカニズムや選択率の関係とその解析により、脱硝性能成長の阻害要因を見極め、改善することが出来た。

選択率の関係に注目すると炭種や条件によらず同様の傾向があり、比較検討が容易になった。それにより、これらの概念や解析は他の新しい原料石炭の検討に有用であることから、今後の石炭多様化に対応する手段として活用していく。

文献

1) 大竹：化学工学Ⅲ、p.178、(1978)

2) 五味憲一，小室武勇，嵐紀夫，菱沼孝夫，神田修，黒田博，日本化学会誌，1986，(4)，530

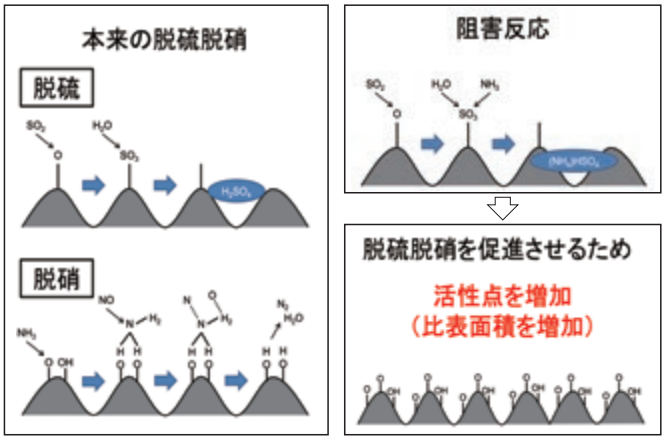


図10：脱硫脱硝反応の模式図②

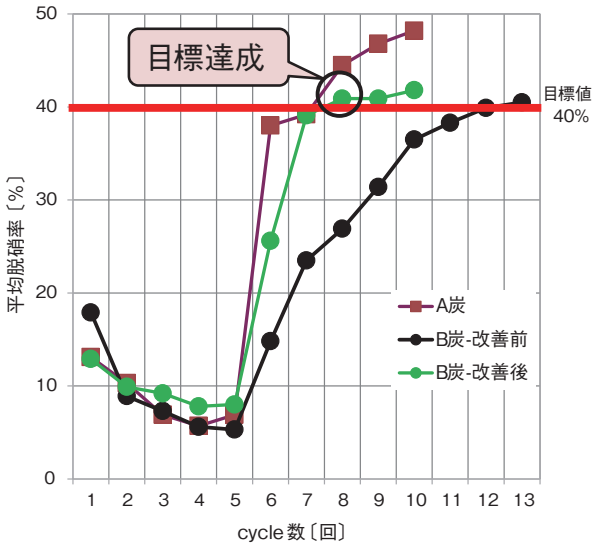


図11：実機試験品平均脱硝率

お問い合わせ先

活性炭事業部

TEL 052-689-1481