

機関番号：33910

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310048

研究課題名 (和文) 燃焼プロセスから排出される気相析出型微粒子の生成機構の解明とその低減技術の開発

研究課題名 (英文) Formation of fine particles from vapor-condensation mechanism in a combustion process and its reduction technique

研究代表者

二宮 善彦 (NINOMIYA YOSHIHIKO)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：10164633

研究成果の概要 (和文)：石英製ロータリキルン反応装置を使用し、高温燃焼雰囲気からの冷却ゾーンの温度域で、Pb, Cd, Zn および Cu 金属元素と共存ガス中の SO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O などとが反応し、温度の高い方から硫酸塩、塩化物の順に気相析出 (過冷却) の競争反応が起こり、種々の粒子状浮遊物質が発生するとともに、共存する金属元素と非金属元素とのモル比によって、気相析出微粒子の化合物形態が異なり、その結果として毒性が変化することを明らかにした。また、気相析出する金属種の化合物の予測を、熱力学データベースを利用した擬平衡反応器を組み込んだプロセスシミュレータ (FactSage/Chemapp/Intel Fortran) を開発した。

研究成果の概要 (英文)：Incineration of Pb, Cd, Zn and Cu-loaded model waste with single mode and mixture mode has been carried out in a lab-scale rotary kiln reactor to investigate the condensation distribution of their vapors in a cooling zone. The influences of the gaseous impurities including HCl, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in the N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere have been investigated. A thermodynamic pseudo-equilibrium model was also developed to evaluate the condensation mechanisms of the metallic vapors. Controlling the concentrations of SO<sub>2</sub> and steam in flue gas during solid waste incineration is vital for reducing the toxicity of the waste incineration residues.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：環境化学工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：気相析出粒子低減

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源である石炭、未利用資源である廃棄物、およびカーボン・ニュートラルで再生可能な資源であるバイオマスなどは、C-H-N-O からなる有機物を高温で反応させて、熱エネルギーとしてあるいは有用有機物に変換して利用している。しかしながら、これらの資源には、必ず、無機成分が含まれて

いる。石炭には元素周期律表にあるほとんどの元素が含まれ、土砂や粘土鉱物などの主要鉱物に加え、砒素、ホウ素、カドミウム、鉛、水銀、モリブデン、セレンなどの有害金属を ppm レベルで含む。一方、産業廃棄物には、種々の金属類やガラス類に加え、有害元素を含む場合が多い。一般にクリーンエネルギーと思われるバイオマスにおいてさえ、作

物の生長に必要な不可欠な必須元素である多量要素 7 元素（カリウム・カルシウム・マグネシウム・リン・硫黄）および微量元素 9 元素（鉄、マンガン、ホウ素、亜鉛、モリブデン、銅、塩素、コバルト、ケイ素）を含有している。

環境問題、特に燃焼やガス化プロセスと関連した大気汚染問題では、これまでは SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> などを対象にしてきたが、最近ではダイオキシン類や環境ホルモンなどに注目が集まり、規制の対象がメジャーエレメントからマイナーエレメントへ、そしてトレースエレメントに向かう傾向にある。発電プラントや化学反応プロセスでは原料の高温反応・分解時に、燃料中に含まれるトレースエレメントの大気放出に伴う環境影響、生態や健康障害が、近年、問題になりつつある。例えば、砒素、カドミウム、水銀、鉛は、許容濃度を越えた場合に、もっとも強い毒性を示す元素である。さらに元素の形態によっても毒性が変化する。例えば砒素の場合は 3 価の無機砒素は生体細胞酵素の活性部分に存在するチオール基（SH 基）と高い親和性をもち、酵素の活性を阻害し、強い生体毒性を示すが、5 価の無機砒素になると SH 基との親和性が弱く 3 価砒素より毒性が弱くなる。さらに、有機砒素化合物の毒性は無機砒素より弱いとされている。

上記の観点から、本申請では、石炭や廃棄物およびバイオマスなどの燃料からの高温反応プロセスから発生する蒸気状有害元素ならびにそれらを冷却したときに生成する気相析出型微粒子（PM<sub>1</sub>）の低減を目的に研究を実施する。

## 2. 研究の目的

本申請では下記のテーマについて研究を実施した。

- (1) 砒素やカドミウムなどの有害成分の気相析出型粒子状微粒子の生成機構の解明とその低減
- (2) PM<sub>1</sub> 捕捉用のバイオマス凝集剤の創製
- (3) 非経験的分子軌道法を利用した砒素、カドミウムなどの遷移金属蒸気の高温反応の素反応速度定数および活性化エネルギーの決定
- (4) 素反応モデルによる燃焼炉出口の冷却ゾーンで生成する気相析出型微粒子の生成予測するシミュレータの作成

## 3. 研究の方法

実験試料として、鉛／カドミウム／セレンを含む模擬試料などを選び、2～3mmφ の球形あるいはペレットに造粒した粒子を回分式のロータリキルン反応装置に入れ、反応器を回転させながら、800～1100℃の温度で反応（燃焼）させた。反応によって発生した蒸

気状物質は、900、600、300℃の温度勾配をつけた冷却ゾーンに気相析出させ、それぞれの温度に設定した石英製円筒フィルターで粒子状物質を捕集した。共存ガスとして SO<sub>2</sub>、HCl、Cl<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O をマスフローコントローラによって濃度調整して供給し、気相析出温度における共存ガスの影響を測定した。円筒フィルターの出口にはインピンジャーを取り付け、300℃の温度を通過したガス状物質の捕集・分析を行った。

測定項目として、(i) 金属の硫酸塩、塩化物などの気相析出開始温度とその収量。

(ii) 共存する金属元素と非金属元素とのモル比によって、生成する気相析出型微粒子の粒子径状や化合物形態、結晶径など。

また、本実験結果について、分子動力学を利用した気相析出型微粒子の生成機構のモデル化を行い、実験結果と比較し、本実験データの精度を高めた。

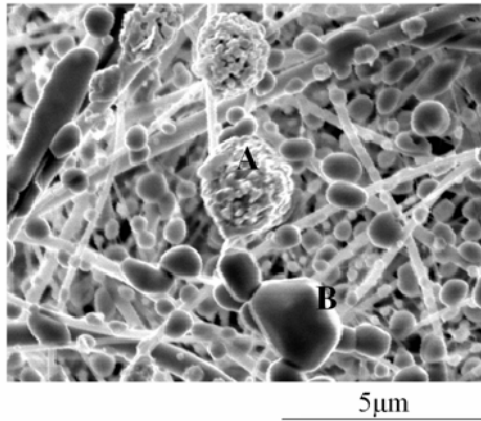
また、非経験的分子軌道法を利用した鉛の金属蒸気の高温反応の素反応速度定数および活性化エネルギーを決定した。この計算には、名古屋大学情報連携基盤センターに設置されているスーパーコンピュータ用にチューニングされた Gaussian を利用して、Pb/Cl/O 系の素反応式の反応速度式を決定した。

## 4. 研究成果

### (1) 塩化揮発した重金属蒸気が冷却過程の検討

塩化揮発した重金属蒸気が冷却過程において気相析出する化学種の形態測定、およびその反応機構を明らかにした。石英ガラス製ロータリキルン型反応装置を使用して、Pb、Zn、Cu、Cd を含むモデル試料を燃焼温度 900～1050℃で塩化揮発化し、発生した金属蒸気を、ガス冷却装置を模擬した 900～300℃に温度勾配をつけた 3 段の円筒濾紙型捕集装置で捕集して、その生成量と化合物形態を同定した。HCl/SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 共存下における H<sub>2</sub>O の影響、HCl/SO<sub>2</sub> 比に及ぼす金属化合物の析出挙動について検討し、共存ガスとして H<sub>2</sub>O が存在する方がより安全な PbSO<sub>4</sub>、CdSO<sub>4</sub> が生成しやすいことを明らかにした。写真 1 には、実験で採取された気相析出物の SEM 写真を示す。図 1 には、HCl/SO<sub>2</sub> 共存下における金属化合物の析出に及ぼす共存元素の影響を示す。一番最初に析出する元素は Pb であり、他の元素の析出は Pb が存在するときは、Pb が種結晶となり、過冷却がおこりにくくなり、比較的高い温度で析出することが確かめられた。

また、この実験結果を理論的に説明するため、擬平衡反応器を用いた反応モデルを作成した。擬平衡状態を仮定した反応モデルを図 2 に示す。



Aの部分：S, O, Pb, Cd, Zn, Cu からなる化合物  
Bの部分：S, O, Pb

写真1 析出物のSEM写真(580°C)

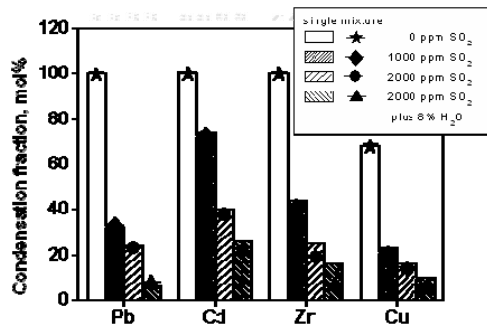


図1 HCl/SO<sub>2</sub>共存下における金属化合物の析出に及ぼす共存元素の影響

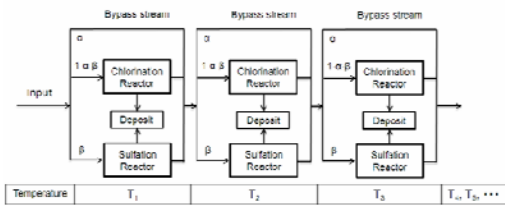


図2 反応モデル

本モデルは、冷却時の金属蒸気の析出をシミュレーションするため、ガスの過冷却に基づいたバイパスラインと2つの平衡反応器(硫酸化反応器、塩化反応器)からなっている。本モデルにより、Pb、Zn、Cu、Cdを含む系について図3に示すように、過冷却温度 $\Delta T$ と硫酸塩の析出割合 $\Delta\beta$ について実験結果をシミュレーション結果がほぼ一致し、この結果、本系のシミュレーションができるようになった。

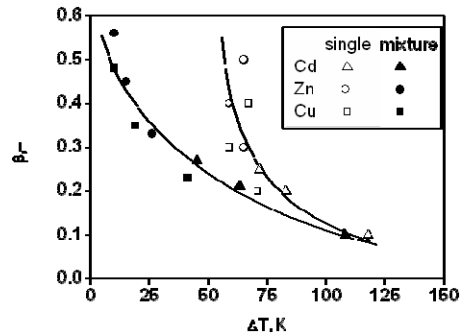


図3 4成分系金属の過冷却温度と析出割合

(2) *ab-initio* 量子化学計算法を利用したPb/O/Cl系の6本の素反応速度式の決定

次に、*ab-initio* 量子化学計算法を利用してPb/O/Cl系の6本の素反応速度式の活性化エネルギーと頻度因子の計算を行いその値を決定した。図4には一例として、Pb+HCl→PbCl+Hの反応経路について検討した結果を示す。

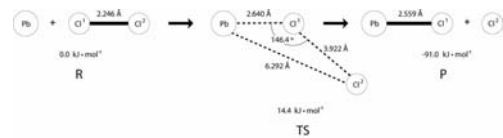


図4 Pb+HCl→PbCl+Hの反応経路

これらの経路を確定し、下記の素反応について速度データを得た。

(1) Pb+HCl→PbCl+H

$$k_{(1)} = 3.26 \times 10^{14} e^{-113.5 \times 10^3 / RT} \text{ cm}^3$$

(2) Pb+HCl→PbCl+H

$$k_{(2)} = 1.12 \times 10^{13} e^{-14.4 \times 10^3 / RT} \text{ cm}^3$$

(3) PbCl+Cl→PbCl<sub>2</sub>

$$k_{(3)} = 1.02 \times 10^{12} e^{-10.3 \times 10^3 / RT} \text{ cm}^3$$

(4) PbO+HCl→PbCl+OH

$$k_{(4)} = 1.50 \times 10^{14} e^{-104.7 \times 10^3 / RT} \text{ cm}^3$$

(5) Pb+O<sub>2</sub>→PbO+O

$$k_{(5)} = 9.14 \times 10^{13} e^{-32.6 \times 10^3 / RT} \text{ cm}^3$$

(6) PbCl+HCl→PbCl<sub>2</sub>+H

$$k_{(6)} = 9.88 \times 10^{12} e^{-77.4 \times 10^3 / RT} \text{ cm}^3$$

本研究により、上記の確定した反応速度式を利用して反応シミュレーションを行い、実験結果とほぼ傾向が一致し、本データの信頼性は高いと判断された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)

① F. Jiao, Yi Cheng, L. Zhang, N. Yamada, A. Sato, Y. Ninomiya, Effects of HCl, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in flue gas on the condensation behavior of Pb and Cd vapors in the cooling section of municipal solid waste incineration, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, 2011, 33, 2, 2787-2793

② L. Zhang, F. Jiao, E. Binner, L. Chen, S. Bhattacharya, Y. Ninomiya, C-Z. Li, Evolution of organically bound metals during coal combustion in air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures – A case study of Victorian brown coal, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, 2011, 33, 2, 2795-2802

③ L. Zhang, Y. Ninomiya, Q. Wang, T. Yamashita, Influence of woody biomass (cedar chip) addition on the emissions of PM<sub>10</sub> from pulverised coal combustion, Fuel, 査読有, 2011, 90, 1, 77-86

④ L. Zhang, E. Binner, L. Chen, Q. Yu, C.-Z. Li, B. Sankar, Y. Ninomiya, Experimental Investigation of the Combustion of Bituminous Coal in Air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixtures: 1. Particle Imaging of the Combustion of Coal and Char, Energy & Fuels, 査読有, 2010, 24(9), 4803-4811.

⑤ Y. Ninomiya, Q. Wang, S. Xu, T. Teramae, I. Awaya, Evaluation of a Mg-based additive for particulate matter (PM)<sub>2.5</sub> reduction during pulverized coal combustion, Energy & Fuels, 査読有, 2010, 24 (1), 199-204

⑥ C. Yi, A. Sato and Y. Ninomiya, Effect of HCl/SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O on the Deposition of Heavy Metal Vapors in the Cooling Section of an Incineration Plant, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 2010, 43(8), 713-719

⑦ L. Zhang, D. Yu, Q. Wang, Y. Ninomiya, H. Yao and M. Xu, Characterization of combustion-derived fine individual particulates by computer-controlled scanning electron microscope. AIChE

Journal, 査読有, 2009, 55(11), 3005-3016

⑧ Y. Ninomiya, Q. Wang, S. Xu, K. Mizuno and I. Awaya, Effect of Additives on the Reduction of PM<sub>2.5</sub> Emissions during Pulverized Coal Combustion, Energy & Fuels, 査読有, 2009, 23(7), 3412-3417

⑨ Q. Wang, L. Zhang, A. Sato, Y. Ninomiya, T. Yamashita and Z. Dong, Mineral interactions and their impacts on the reduction of PM<sub>10</sub> emissions during co-combustion of coal with sewage sludge, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, 2009, 32, 2701-2708

⑩ Yi Cheng, A. Sato, Y. Ninomiya and Z. Dong, Kinetic study of chlorine behavior in the waste incineration process, Proceedings of the Combustion Institute, , 査読有, 2009, 32, 335-342

⑪ Q. Wang, L. Zhang, A. Sato, Y. Ninomiya and T. Yamashita, Effects of coal blending on the reduction of PM<sub>10</sub> during high-temperature combustion 2. A coalescence-fragmentation model, Fuel, 査読有, 2009, 88, 150-157

⑫ Q. Wang, L. Zhang, A. Sato, Y. Ninomiya and T. Yamashita, Effects of coal blending on the reduction of PM<sub>10</sub> during high-temperature combustion 1. Mineral transformations, Fuel, 査読有, 2008, 87 (13-14), 2997-3005

⑬ Yi Cheng, A. Sato, and Y. Ninomiya, Behavior of chlorine in HCl/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> reaction system, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 2008, 41(6), 519-524

⑭ L. Zhang, M. Masui, H. Mizukoshi, Y. Ninomiya, J. Koketsu and C. Kanaoka, Properties of water-soluble and insoluble particulate matter emitted from dewatered sewage sludge incineration in a pilot-scale ash melting furnace, Fuel, 査読有, 2008, 87, 964-973

〔学会発表〕(計 10 件)

① F. Jiao, Yi Cheng, L. Zhang, N. Yamada, Y. Ninomiya, Effect of HCl/SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O on the Deposition of Heavy Metal Vapors in the Cooling Section of an Incineration Plant, Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment, Finland

(2010.9.3)

②Q.Wang, S.Xu, Y.Ninomiya, T.Teramae ,  
I.Awaya, Evaluation of Mg-based additives  
on PM<sub>2.5</sub> reduction during pulverized coal  
combustion, 2009 Sino-Australia  
Symposium on Advanced Coal and  
Biomass Utilisation Technology, Wuhan  
China (2009.12.10)

③Yi Cheng, Z.Dong, A. Sato, Y.Ninomiya,  
Kinetic study on chlorine behavior at high  
temperature in HCl/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system, 7th  
International Symposium on Gas Cleaning  
at High Temperatures New Castle,  
Australia (2008.6.25)

[図書] (計1件)

① 二宮善彦 他, 学工学の進歩43 燃  
焼・ガス化技術の基礎と応用 (第5章 燃  
焼計測・分析担当) p.95-104、三恵社 2009  
年

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

二宮 善彦 (NINOMIYA YOSHIHIKO)  
中部大学・工学部・教授  
研究者番号：10164633

### (2)研究分担者

山田 直臣 (YAMADA NAOOMI)  
中部大学・工学部・准教授  
研究者番号：50398575