

新しい排煙脱硫プロセスの開発

Developments of a New Flue Gas De-sulfurization Process

道木 英之 宮川 久司

Hideyuki MICHIKI Hisashi MIYAKAWA

要 旨: 排ガス中の亜硫酸ガスの除去について、我が国では湿式による脱硫方式が数多く採用されている。発電所などの大型プラントでは石灰石、あるいは水酸化カルシウムを吸収剤として使用する石灰・石膏法が、小型プラントでは水酸化マグネシウムを吸収剤とする水酸化マグネシウム放流法が主流となっている。このプロセスは、実現に際し、多くの環境規制問題、吸収剤コスト問題に直面する。この問題を克服すべく、水酸化マグネシウムスラリーを吸収剤とする再生可能水酸化マグネシウム法を新規に開発、市場化した。吸収塔で生成する硫酸マグネシウムは、再利用のために水酸化マグネシウムを再生させ、供給消石灰と反応し副産物石膏を生産する。

Abstract: The most common process used for flue gas de-sulfurization (FGD) in Japan is wet scrubbing using alkali absorbent such as caustic soda (NaOH), magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) and lime stone ($CaCO_3$) or lime ($Ca(OH)_2$, CaO). The ordinary wet magnesium hydroxide flue gas de-sulfurization process, which is adopted in a lot of small-scale chemical plants, is a throwaway process that discharges magnesium sulfate into the wastewater. The realization of the process is exposed to a number of environmental restrictions and a higher absorption medium cost. To improve such problems, a regenerative magnesium hydroxide process has been newly developed and commercialized, in which magnesium hydroxide slurry is utilized as an absorbent. The magnesium sulfate formed in the absorber reacts with supplied slaked lime to regenerate magnesium hydroxide for reuse and produces by-product gypsum.

キーワード: 大気汚染、排煙脱硫、水酸化マグネシウム石膏排煙脱硫法、複分解反応、相平衡

Keywords: Air pollution, Flue gas de-sulfurization(FGD), Magnesium hydroxide-gypsum flue gas de-sulfurization process, Double decomposition reaction, Phase equilibrium.

著者 道木 英之, 化学工学会 SCE-Net, 112-0006 東京都文京区小日向 4-6-19 hi-michi@cam.hi-ho.ne.jp
宮川 久司, (株)テクノフロンティア, 275-0024 千葉県習志野市茜浜 2-8-1(東洋エンジニアリング(株)ビル 5F)
miyakawa@tecnofrontier.co.jp

2008.1.17 受付, 2008.4.4 受理

社会技術革新学会第1回学術総会(2007.10.12)にて発表

1. はじめに

現代は技術革新の時代といってよい。昨日まで最新の技術を誇っていたものが、今日は更に新しい技術に置き換えられるということがごく当たり前に行われる時代である。その中で化学工業も例外ではなく、新しい技術開発が新聞紙上をにぎわしている。技術開発は一朝一夕にはでき上がるものではなく、研究者のたゆまぬ努力の結晶として生み出されるものである。

1950年代から1960年代後半にかけての高度成長時代には、研究者にとって新しいプロセスの開発など、大きな夢を持てる技術開発テーマも多々あったが、1970年代の石油ショック以降は省資源あるいは省エネルギーといった開発テーマや環境問題に対するテーマが中心になってきた。新しいプロセスの開発はそれぞれの分野での知識、経験を持ち合わせた人々の結集で技術開発を行っていくのが普通のパターンであるが、現代は異分野にまたがる総合力が力を発揮する時代といえる。著者はこれまでの経験で基礎試験からパイロット試験を通して研究開発の難しさを痛感してきたが、同時に少しでも新しい知見が見出されたときの喜びは極めて大きいことを実感してきた。本報文では、著者らが研究開発、実用化に関わった新しい排煙脱硫プロセス^{1,2,4-6)}の開発時の背景、工学的着想のポイント、プロセスの特徴、実用化への展開、成果等について紹介する。

2. 我が国の排煙脱硫技術の開発

我が国の排煙脱硫技術の開発、実用化のきっかけは四日市での公害問題と大気汚染防止法の施行にある。人間の活動により全世界で毎年約1.4億トンの亜硫酸ガス（以下、SO₂と略す）が大気中に排出されている。1960年代に大気汚染の原点である硫黄酸化物（SO_x）の総量規制という厳しい現実を目の前にして、企業は全力を尽くして公害対策に取り組み環境改善に努めた。その結果、1960年代後半に排煙脱硫装置の実用化が開始され、1970年代には大部分の大型排ガス発生施設への設置が

完了した。排煙脱硫や排煙脱硝装置などの排ガス処理装置の技術開発があったからこそ、総排出量は大幅に減少し人々の生活や健康が保持されたといってもよい。大気汚染に関する排煙脱硫・脱硝技術は我が国が環境立国にふさわしい技術開発といえることができる。中でも、排煙脱硫技術は世界各国に技術輸出されており、国際競争力に大きく貢献すると共に先進環境技術面で我が国の存在を世界に示す中心的な役割を果たしている。

排煙脱硫プロセスは燃料中の硫黄分が燃焼後の排ガス中にSO₂として含まれ、大気中に放出されると酸性雨等の原因となるため大気放出の前に排ガス中よりSO₂を除去するプロセスである。硫黄酸化物の大気中への排出削減対策には、①低硫黄燃料の使用、②石油製品の脱硫（重油脱硫）などがあるが、これらは技術的にほぼ完成の域に達している。また、排煙脱硫技術も発電所の大型ボイラをはじめほとんど全ての対象で採用されており、今後の普及は、③新設、あるいは開発途上国での石炭、重油の燃焼排ガス、および鉱工業排ガス処理への採用にかかっている。

排煙脱硫プラントは歴史的にみれば、1930年代のアメリカのイリノイ大学における先駆的研究や、1940年代のロンドンのテムズ河の水を用いたバッテリー発電所の大型排煙脱硫プラントの例などがある。このプラントからの白煙が第二次大戦中ドイツのV2ロケットの目標になったというエピソードもある。しかし、工業的に確立した排煙脱硫プラントとしては1960年代後半からの高度経済成長に伴うエネルギーの大量消費を背景として、我が国およびアメリカでの研究開発、商業化の過程によって確立した技術に基づくもので、1975年頃から我が国を中心として急速にプラントの建設が始まった。

石油製品の脱硫（重油脱硫）技術の開発、低硫黄燃料（天然ガス等）の導入、排煙脱硫技術の改良等により1975年以降わが国の大気中のSO₂濃度は0.01ppm以下に低下し、現在は、1970年代の約1/7（約0.005ppm）に低減しており、排煙脱硫装置は環境浄化に大きく貢献している。

3. 排煙脱硫技術の概要

排ガス中のSO₂の処理には湿式、および乾式（あるいは半乾式）による方法があるが、我が国では吸収効率が優れている湿式プロセスが主に採用されている。湿式排煙脱硫プロセスは排ガス中のSO₂の吸収剤としてアルカリ性の薬液を使用する方法である。開発された多くの技術は吸収剤であるアルカリの種類により異なるが、装置のプロセス、吸収剤、その性状、原料、副産品および吸収反応装置の形式などいろいろな方法がある。排煙脱硫の主なプロセスを表1に示す。

火力発電所等の大型プラントでは一般的に吸収剤として石灰石（炭酸カルシウム：CaCO₃）、あるいは水酸化カルシウム（消石灰：Ca(OH)₂）を使用する石灰・石膏法が、化学プラントなどの排ガス処理や中小型ボイラの排煙脱硫システムでは水酸化マグネシウム（Mg(OH)₂）を吸収剤とする水酸化マグネシウム放流法（通称、水マグ放流法）が主流となっている。水酸化マグネシウム放流法は、脱硫効率が高く、設備費、動力費が安価である特長を有する。都市ゴミ、汚泥の焼却炉等、複雑な組成の排ガス処理には水酸化ナトリウムを吸収剤とする水酸化ナトリウム法が利用されている。

現在、世界各地で酸性雨による影響が深刻化している。このような状況下、プロセスがシンプルで信頼性が高く、副産品である石膏が有効利用できる石灰・石膏法が世界中に広がる傾向にある。

一方、著者らは、水酸化マグネシウム放流法の吸収液中の硫酸マグネシウム（MgSO₄）を消石灰と混合させて複分解し石膏（二水石膏：CaSO₄・2H₂O）として回収する「水酸化マグネシウム石膏法」についてプロセスの開発・改良を行い、商品化に成功した。

このプロセスは、水酸化マグネシウム放流法と石灰・石膏法の両方法の特徴を併せ持つという特徴を有している。本プロセスは1990年代後半に実用化され順調に運転が継続されている。以下に水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫プロセスの概要、および水酸化マグネシウム石膏法の商品化にあ

表1 排煙脱硫プロセス

	排煙脱硫プロセス	吸収剤	副産品
湿式	水酸化ナトリウム法	水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム	亜硫酸、ぼう硝
	アンモニア吸収法	アンモニア	硫酸
	石灰・石膏法	石灰石、消石灰、ドロマイト	石膏
	水酸化マグネシウム法	水酸化マグネシウム	硫酸マグネシウム
乾式	活性炭吸着法	活性炭（活性コークス）	硫酸、硫黄
	電子ビーム法	アンモニア	硫酸、硝安

り重要な役割を果たした相平衡について考察する。

4. 水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫プロセスの概要

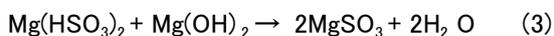
石灰・石膏法では、反応の過程で生成する亜硫酸カルシウム（CaSO₃）が配管流路や器壁等へ付着し、スケーリングが発生することが問題視されていた。一方、水酸化マグネシウム放流法については脱硫工程吸収液（硫酸マグネシウム水溶液）を排水として放流するため、海岸地域では適用できるが、排水の放流が制限されている地域（内陸部）では適用が難しいという制約条件があった。プラントメーカーはその対策に開発当初から頭を悩ましてきた。これまで、排煙脱硫プロセスとして水酸化マグネシウム放流法は広く使用されているが、著者らは水酸化マグネシウム石膏法の基本技術をもつF社、T社との共同作業に参画しプロセス改善を行い新商品化に成功した。

水酸化マグネシウム石膏法では、吸収塔で吸収剤水酸化マグネシウムと排ガスSO₂を反応させて亜硫酸マグネシウムを生成、これを酸化工程で空気酸化し、硫酸マグネシウム水溶液（4～6%）とする。水酸化マグネシウム放流法の場合には生成した硫酸マグネシウム水溶液は排水として海洋等に

放流する。水酸化マグネシウム石膏法の場合は次の複分解工程に送られる。複分解工程では硫酸マグネシウムは再生剤として消費される水酸化カルシウムとの複分解反応により、水酸化マグネシウムと石膏との混合スラリーを生成する。生成されたスラリーは吸収塔に返送され、水酸化マグネシウムは再びSO₂の吸収剤として利用され、石膏は分離・脱水されて副品として回収される。吸収塔で水酸化マグネシウム粒子は脱硫反応で硫酸マグネシウムとなって溶解するので、石膏は吸収液中より通常の固液分離によって回収できる。本プロセスは吸収工程、酸化工程および複分解工程で構成されている。

水酸化マグネシウム石膏法の主な反応と概要を以下に示す。

1) 吸収工程「吸収反応」



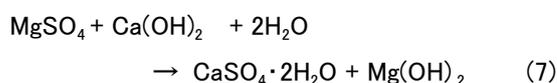
SO₂および煤塵を含有している排ガスは、STA (Swing Tray Absorber) と呼ばれる特殊な吸収板(トレー)を備えた吸収塔で、水酸化マグネシウム、亜硫酸マグネシウムを含む吸収液と並流で接触し、排ガスの冷却とともに脱硫・除塵が行われる。脱硫率は95~99%である。また、排ガス中の煤塵濃度が高い場合には、吸収塔と同じタイプのSTAを備えた除塵塔(STA式湿式除塵塔)であらかじめ煤塵を除去した後、吸収塔へ導入することにより99%以上の除塵効率を得ることができる。

2) 酸化工程「酸化反応」



脱硫反応によって生成した亜硫酸マグネシウムと酸性亜硫酸マグネシウムを主成分とする吸収液の一部は吸収塔から抜き出され、酸化槽で空気酸化され、硫酸マグネシウムとなり、水酸化マグネシウム放流法の場合には、液中の亜硫酸イオン濃度(COD: 化学的酸素要求量)を排水規制値以下の値にして、フィルタープレス等でダストを除いた後、硫酸マグネシウムの希薄溶液としてそのまま海域に放流される。水酸化マグネシウム石膏法の場合には次の複分解工程に送られる。

3) 複分解工程「複分解反応」



酸化工程から送られてきた硫酸マグネシウムを主成分とする溶液は水酸化カルシウムとの複分解反応により、水酸化マグネシウムと石膏を生成する。複分解槽は分級晶析槽型で、上部より結晶粒径の小さい水酸化マグネシウム粒子がオーバーフローし、粒径の大きな石膏結晶は複分解槽下部より抜き出される。上部および下部より抜き出されたスラリーは、再生水酸化マグネシウム槽を經由して吸収塔に返送され、水酸化マグネシウムはSO₂の吸収剤として利用され、石膏は分離・脱水されて副品として回収される。

5. 水酸化マグネシウム石膏法の吸収液相平衡

5.1 吸収液の相平衡

小型ボイラなどで通常採用されている水酸化マグネシウム放流法では、吸収液中の亜硫酸マグネシウム濃度が溶解度を越えない範囲で運転を行う必要がある。マグネシウムイオン(Mg²⁺)とカルシウムイオン(Ca²⁺)が硫酸イオン(SO₄²⁻)、亜硫酸イオン(SO₃²⁻)との間で生成する塩の水に対する溶解度を表2に示す。表2から判るようにマグネシウム塩溶解度は、カルシウム塩溶解度に比較してそれぞれ100倍以上である。すなわち、水酸化マグネシウムを吸収剤として使用する方法は、水酸化

表 2 溶解度の比較³⁾ (無水物g/100g水溶液、25°C)

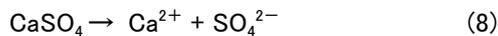
	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻
Mg ²⁺	26.7	0.646
Ca ²⁺	0.208	0.0051

カルシウムあるいは炭酸カルシウムを吸収剤として使用する方法に比べ、溶解度が大きいためにSO₂の吸収反応（脱硫反応）を効率よく行うことができる。

水酸化マグネシウム石膏法の場合は、水酸化マグネシウム放流法とは異なり、吸収塔のスラリー液に石膏が含まれる。スラリー濃度は 2~4%で、少量のダストを含むが大部分は再生水酸化マグネシウム槽から送られてきた石膏である。吸収液中にはCODで表される亜硫酸イオンが酸性亜硫酸マグネシウムと亜硫酸マグネシウムの形態で存在する。液中の亜硫酸(H₂SO₃)、酸性亜硫酸イオン(HSO₃⁻)、亜硫酸イオン(SO₃²⁻)の存在比は液のpHと各イオンの解離平衡定数(pK₁, pK₂)により計算で求めることができる。pHと亜硫酸、酸性亜硫酸イオン、亜硫酸イオン存在比（モル比）との関係を図1に示す。

5.2 石膏存在下での pH と COD との相関：L/G をパラメーターとした COD と脱硫率との関係

硫酸マグネシウム濃度の低い石膏スラリー溶液中にSO₂ガスを送ると液中に存在するカルシウムイオンは次の反応により亜石膏の結晶を生成する。



液中のカルシウムイオンがなくなるとさらに石膏は溶けてカルシウムイオンになり連続的にこの反応が起きて石膏は溶解し続ける。亜石膏は石膏に比べて粒子が細かくろ過性が非常に悪い。また、溶解度が小さいため器壁への付着が

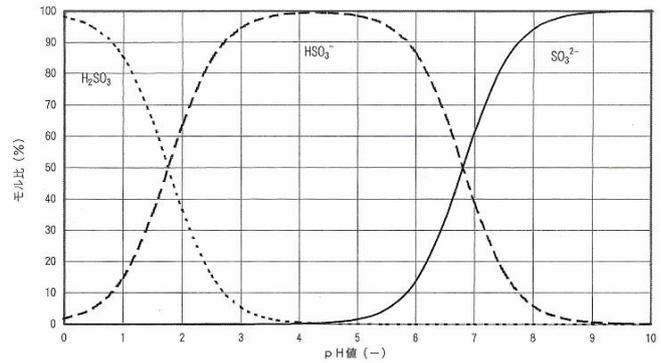


図 1 pH 値とイオン濃度の比

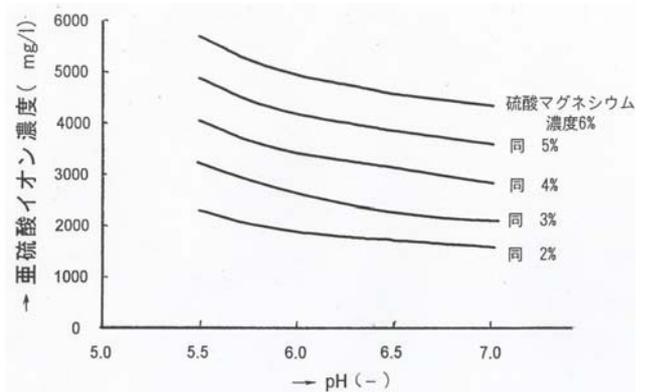


図 2 pH と亜硫酸イオン濃度との関係

起こりやすいので、亜石膏の生成を防ぐ必要がある。ラボおよびパイロット試験において、この反応中に存在する硫酸マグネシウムの濃度（塩濃度）に影響されることがわかった。

図2に石膏を含む液中で亜石膏を生成しない亜硫酸イオン（亜硫酸イオン、および酸性亜硫酸イオンの合計）濃度とpHの関係（硫酸マグネシウム濃度をパラメーターとして）を示す。図中、硫酸マグネシウムの濃度が一定のときにCODがこの線より高い場合には石膏の溶解反応（亜石膏の生成反応）が起こり、低ければ溶解は起こらない。吸収塔循環液流量[L/h]、排ガス処理流量[Nm³/h]をそれぞれL、Gとすると、SO₂の吸収反応はCODが高い方がL/Gを低くすることができ、吸収効率は良い。また、pHについては高い方がHSO₃⁻イオンに比べてSO₃²⁻イオンの割合が高くなり吸収には効率的であるが、吸収塔液中に固体の水酸化マグネシウムが増えてくることにより、石膏製品中への混入の可能性が増大する。一方、pHを下げず

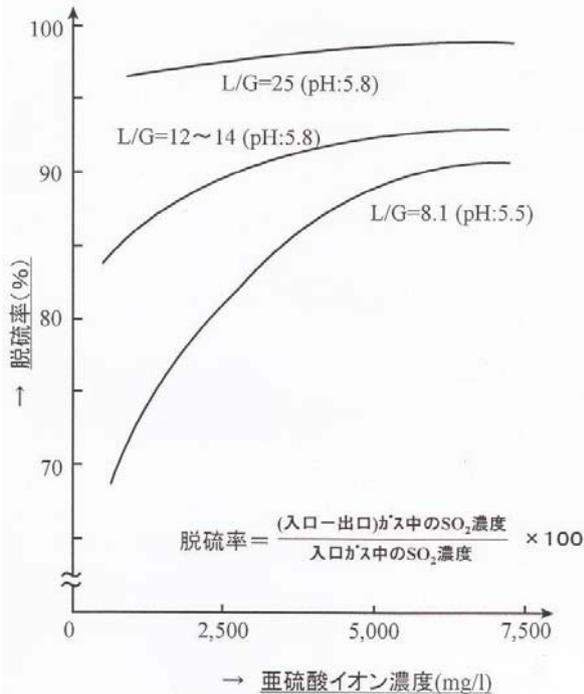


図3 亜硫酸イオン濃度と脱硫率

ぎると脱硫効率が急激に低下する。いずれの場合も COD の上限が制限されているので留意が必要である。

パイロットプラントにおけるSO₂吸収実験で得られたCODを横軸に取った時のSO₂の吸収効率の液ガス比 (L/G) をパラメーターとして図3に示す。吸収塔の設計・運転上は図2と図3を組み合わせ考えて、亜石膏が生成しない硫酸マグネシウム濃度で決まるpHとCODの範囲内で行う必要がある。このためCODの測定に関して、オンライン分析計を導入した。また、COD制御は吸収液中への空気の吹き込みと酸化槽液の返送量の調整で行う方式とした(特許出願)。

6. 水酸化マグネシウム石膏法の特徴

水酸化マグネシウム石膏法は既存の石灰・石膏法と水酸化マグネシウム放流法の両者が持つ長所を備えており、総合的にはコストが低く、以下に示すような特長を有する。

(1) 吸収塔で生成する亜硫酸マグネシウムや酸性亜硫酸マグネシウムの溶解度が亜硫酸カルシウム

に比較して大きいので、塩類などの析出による配管や器壁等へのスケーリングトラブルが少なく運転管理も容易で安定した運転ができる。

(2) 吸収塔で容易に高い脱硫率(95~99%)が得られ、高脱硫率を少ない吸収液の循環量で実現できる。また、吸収塔のガス側の圧損が小さく、気液並流で空塔速度が高くできるので、吸収塔がコンパクトになり、動力費、設備費が安くなる。

(3) 硫酸マグネシウムは水酸化カルシウムと複分解反応を行い、生成した水酸化マグネシウムは吸収塔に返送され吸収剤として再利用される。したがって、フレッシュ水酸化マグネシウムの消費は少なく、主として複分解原料である消石灰、または生石灰が消費されるので原料コストが水酸化マグネシウム放流法に比べ大幅に節減される。

(4) 複分解反応により生成される石膏は粒径が大きく、分離性能も極めてよく、良質な石膏が得られセメント用原料、石膏ボード用等に利用できる。

7. 水酸化マグネシウム石膏法 排煙脱硫プロセス

石灰・石膏法と水酸化マグネシウム放流法の両方の特徴を併せ持つ水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫プロセス(図4)は、吸収塔における水酸化マグネシウム、硫酸(亜硫酸)マグネシウム、および石膏が存在する系での相平衡(溶解度、過飽和度、不純物)が高濃度のSO₂の吸収反応と、亜硫酸カルシウムの析出を防ぎながらSO₂のスムーズな吸収反応を促進し、良質の石膏を得るために重要な役割を果たしていることが判明した。

高度成長期は、触媒等を利用した新しい合成反応実験機会を提供し、本技術開発における硫酸マグネシウムと水酸化カルシウムとの複分解反応や石膏の存在下における亜硫酸イオンの挙動(相平衡)など化学の面白さに触れる機会をもたらした。今回は、新規な吸収板(STA)によるSO₂の吸収効率や運転条件、複分解槽における晶析反応条件や石膏粒子、水酸化マグネシウム粒子の挙動については報告できなかったが、機会があれば日を改めて報告したい。

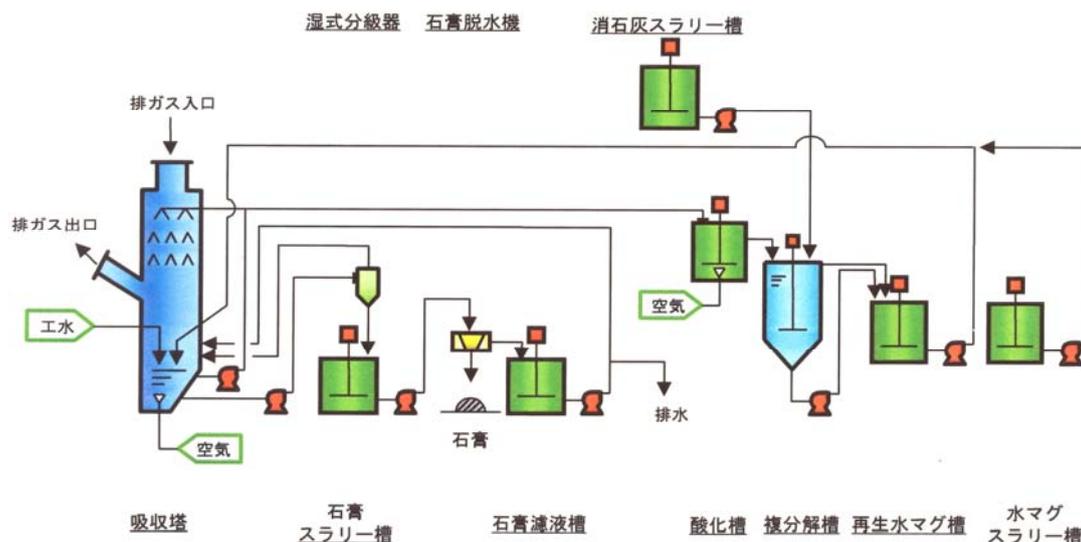


図4 水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫プロセス

本技術を中心とする総合排ガス処理装置は太平洋セメント（株）大分工場の排煙処理装置として1998年に建設され、現在も順調に運転中である。本装置の設計条件、および実績を以下に示す。

排ガス流量 100,000Nm³/h×2 系列：排ガス中ダスト濃度 6,000mg/Nm³、入口の排ガス中のSO₂濃度 2,800ppmで除塵効率 99.9%以上、脱硫効率（SO₂）99.9%以上、硫酸ミスト除去効率 95%以上の高効率を示した。また、ボイラの負荷の変更、燃料の種類の変更に対しても所定の性能が得られた。本装置は燃料中に硫黄分を含有する重油、石炭、オイルコークス等を燃焼するボイラ等の排ガス、RFCC等の製油所の排ガス、化学プロセス等から排出される煤塵、SO₂、SO₃を含む排ガスの処理を高い効率で行えるもので厳しい規制にも対応可能であり、大気汚染の改善の分野で貢献できる。

なお、本プロセスは1999年6月に（社）日本産業機械工業会主催の第25回優秀環境装置表彰において、工業技術院長賞を受賞し高い評価を得た。

プロセスの特徴は要約すると以下のようになる。

- (1) 吸収工程：高反応性の水酸化マグネシウムによるSO₂の吸収：STAによる並流吸収、低L/Gで、高い脱硫率を達成できる。
- (2) 複分解工程：晶析条件の最適化：分級晶析槽型

で石膏結晶の滞留時間を長くし（水酸化マグネシウムの粒子は小さく滞留時間は短い）、石膏結晶の形状・粒径を良好に維持できる。

8. おわりに

水酸化マグネシウム放流法と石灰・石膏法の両方法の特徴を併せ持つ「水酸化マグネシウム石膏法」の概要を紹介した。本プロセスにおいては吸収塔における水酸化マグネシウム、硫酸（亜硫酸）マグネシウムおよび石膏が存在する系での液相平衡が、高い濃度SO₂の吸収反応を亜硫酸カルシウムの析出を防ぎながら行い、良質の石膏を得るために重要な役割を果たしていることが判明した。水マグ放流法で海洋等に放流している硫酸マグネシウムを回収・再利用し、副製品として石膏を得る水酸化マグネシウム石膏法は内陸地域でも適用でき、小回りが良いという大きな特徴がある。建設費、ランニングコスト、あるいはスケーリングトラブルの発生など総合的な評価はまだ下されていないが、本法をさらに改良することにより優れた排煙脱硫プロセスに発展させることができると確信している。

海外における大気汚染（脱硫）への取り組みの現状について考えてみると、米国では2000年1月

にはSO₂排出規制強化が行われ、25%の排出量削減と新設火力発電所への脱硫装置の設置が義務づけられた。また、2008年までにSO₂の排出量の半減を目指した政府レベルの動きがある。欧州ではECおよび各国個別の規制が施行されているが、我が国で開発された石灰・石膏法排煙脱硫装置が幅広く導入されている。2007年までにより厳しい排出基準の達成に向けて各国での新たな設置計画が出はじめている。中国では大気汚染防止法が施行されたが、SO₂による酸性雨汚染は一部の地域で深刻な状況が生じている。今後は規制の強化に伴い、脱硫装置は徐々に増えていくことが予想されるが、人々の生活水準の向上やエネルギー消費量の急激な増加にともない、直ちに有効な対策を講じないとさまざまな環境汚染を引き起こす状況にある。また、開発途上国における排ガス中のSO₂や煤塵などの問題は深刻化しており、早急に対策を講じることが必要である。これらの国ではボイラや発電所の排煙処理はほとんど行われていない状態にあ

り、排ガス中のSO₂や煤塵などによる環境への影響は深刻化している。地球環境の急激な悪化から早急に対策を講じることが喫緊の課題である。

引用文献

- 1) 道木英之, 宮川久司; 水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫プロセス, 産業機械, 11月号 pp.21-23 (1999).
- 2) 道木英之, 宮川久司, 島田謙一; 水マグ石膏法排煙脱硫プロセスにおける脱硫反応条件の一考察, 化学工学会第64年会講演要旨集, p.597 (1999)
- 3) 石膏石灰学会, 「石膏石灰ハンドブック」, p.32-33, 技報堂出版 (1976).

参考文献

- 4) 島田謙一, 宮川久司; 水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫プロセス, 硫酸と工業, 12月号, pp.151-155 (1998)
- 5) 宮川久司, 島田謙一; 水酸化マグネシウム法排煙脱硫技術, 産業機械, 11月号, pp. 27-30 (1998)
- 6) 宮川久司, 堀文雄; 水酸化マグネシウム石膏法排煙脱硫装置, 産業機械, 9月号, pp. 9-11 (1999)