

学位論文題名

Characterization and Performance of a Coal-Ash
Derived Absorbent for Flue Gas Desulfurization

(石炭灰より調整した排煙脱硫剤のキャラクターゼーションと性能)

学位論文内容の要旨

火力発電所等の大規模固定発生源から排出される SO_2 の除去に対しては、炭酸カルシウムを吸収剤とする湿式脱硫法が最も普及している。湿式脱硫法は、大量の用水を必要とする、排水処理が不可欠、脱硫装置出口において排ガスの再加熱が必要であることなどの問題がある。このため、乾式処理法は環境へのインパクトが小さいことなどから、水資源に制約のある地域に限らず、注目されている。しかしながら、従来の乾式法においては、炭酸カルシウムよりも反応性が高い水酸化カルシウムなどの吸収剤を用いても、カルシウム利用率が低く、脱硫装置の運転コストの上昇を招いていた。

近年、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、および石炭火力発電所から排出される石炭灰を出発物質として調製される吸収剤が、 $200^{\circ}C$ 以下の低温域において高い脱硫活性を示すことが見い出された。この吸収剤を用いた乾式脱硫装置が、北海道電力㈱の出力35万kWの石炭火力発電所に設置され、1991年3月から順調に営業運転を行なっている。

本研究は、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、および石炭灰から調製された排煙脱硫用吸収剤の脱硫反応に対する活性物質の構造を明らかにすると共に、脱硫反応機構解明を目的として行なった。

第1章では、近年、発展途上国における工業化の進展と共に大気環境への汚染物質の排出量が増大しており、地球全体における環境の酸性化防止のため、低コスト高効率な脱硫、脱硝技術の開発が囑望されていることを指摘した。そのうえで、火力発電所における最近の脱硫技術について概観し、乾式脱硫法が開発が期待される技術的背景について言及した。

第2章では、本吸収剤の調製条件のうち水和反応時間および加熱処理温度の違いが、吸収剤の構造と活性に及ぼす影響について検討を行なった。固定床ガス流通式反応装置による試験の結果、脱硫率0%になった時点におけるカルシウム利用率は、水酸化カルシウムの場合は36%にとどまるのに対して、本吸収剤の場合は84%に達した。このような高い脱硫活性の発現には、反応ガス中における窒素酸化物の共存が不可欠であることを示した。XRDによる観測の結果、反応ガス中の SO_2 は硫酸カルシウムの形態で固定されていることが判明した。

脱硫活性は、水和反応時間の変化に対して、12時間程度で最大値を示した。XRDによる観測の結果、水和物としてエトリンガイトおよびカルシウムシリケートが生成していることが明らかになった。また、これらの水和物は、吸収剤調製過程の最終段階である加熱処理によって非晶質化し、XRDでは検出不可能となった。しかし、SEMによる観察結

果では、加熱処理後もエトリンサイト結晶の六角柱状の外形は残っていた。

この加熱処理温度の変化に対して、脱硫活性は400℃で最大値を示した。熱分析の結果、400℃までの温度域において、水和物の結晶水の脱離に由来する重量減少が観測された。これらの事実から、本吸収剤は水和反応時間が12時間程度でエトリンサイトおよびカルシウムシリケートの生成が最大となり、その後の加熱処理によって水和物中のカルシウム原子を取り巻いていた結晶水が脱離して多孔質な構造が作られ、SO₂とカルシウムイオンとの相互作用が容易になり、反応活性が高くなると考察した。

第3章では、本吸収剤の脱硫反応および脱硝反応に対する、反応温度、水蒸気分圧、SO₂濃度、NO濃度の影響を検討し、ガス中の硫黄酸化物および窒素酸化物は、互いの吸収活性を高めることが判明した。脱硫活性は、NO濃度が500ppmまではNO濃度の増加と共に高くなり、500ppm以上では一定になること、脱硝活性は、SO₂濃度の変化に対して極大値を持ち、極大値を与えるSO₂濃度は、反応時間が長くなるに従って低くなることが分かった。このように、脱硝活性の極大を与えるSO₂濃度のシフトは、吸収剤中に取り込まれた窒素酸化物が反応時間の経過と共に硫黄酸化物によって置換される現象により説明した。

脱硫活性は、反応温度が75~200℃の範囲でほぼ一定であったが、75℃以下では急激に低下した。脱硝活性も、反応温度が75~130℃の範囲でほぼ一定であったが、130℃以上では徐々に低下する傾向を示した。また、75℃以下では脱硝活性はほとんど見られなかった。吸収活性に対するガス中の水蒸気分圧の影響について検討した結果、脱硫活性は反応温度70℃では、4tL%と12tL%に極大値が存在した。この反応温度における脱硝活性は、3~4tL%で極大となった。XRDによる観測の結果、4tL%付近における脱硫反応生成物は硫酸カルシウム、12tL%付近の場合は亜硫酸カルシウムであることが明らかとなった。

種々の温度における本吸収剤の水の吸着等温線を求めた結果、吸収剤表面における水の吸着量が単層吸着量を超えるような反応条件下では、脱硝活性はほとんど認められず、脱硫反応の最終生成物が、硫酸カルシウムから亜硫酸カルシウムに変化することが分かった。このような条件下では、吸収剤表面が水分子によって覆われることにより窒素酸化物の吸着点が失われ、表面に吸着したSO₂が酸化されないことが原因と考察した。

第4章では、本吸収剤の調製における石炭灰の役割を明らかにする目的で、吸収剤の組成が構造と活性に与える影響について検討した。脱硫活性は、シリカ量が40%まではシリカ量の増加と共に高くなった。シリカ量が10%以下では、XRDによりエトリンサイトの生成を確認したが、シリカ量30%以上の試料では、エトリンサイトの生成は確認できなかった。加えて、原料物質のうち、水酸化カルシウムとケイ酸も観測されなかったことから、高シリカ含有吸収剤における水和反応生成物は、カルシウムシリケートであり、この物質が脱硫反応の活性物質であると結論した。一方、脱硝活性は、シリカ量の変化に対して極大値を持ち、吸収活性の極大を与えるシリカ量は、反応時間が長くなるに従ってシリカ量が低い値の方向にシフトすることが分かった。

種々の時間反応させた模擬吸収剤をアルゴンイオンビームでエッチングを行なった後、XPSスペクトルを測定し、模擬吸収剤中の硫黄化合物および窒素化合物の深さ方向の分布を求めた。硫黄化合物は、反応初期には吸収剤表面に多く分布するが、反応時間の経過と共に内部における分布量も多くなった。観測された硫黄化合物は、主に硫酸イオンであった。窒素化合物は、いずれの反応時間においても吸収剤表面にはほとんど分布せず、内部ほど量が多かったが、反応時間の経過と共に減少した。観測された窒素化合物は、主に亜硝酸イオンであった。これらの事実から、硫黄化合物は吸収剤表面と強い相互作用を持ち、反応時間の経過と共に窒素化合物を徐々に置換するものと結論した。

第5章では、以上の結果を総括した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	服部	英
副査	教授	石川	達雄
副査	教授	岩本	正和
副査	教授	千葉	忠俊
副査	教授	吉田	宏

学位論文題名

Characterization and Performance of a Coal-Ash Derived Absorbent for Flue Gas Desulfurization

(石炭灰より調整した排煙脱硫剤のキャラクタリゼーションと性能)

各種の工業施設から排出される汚染物質の低減化に関する技術開発は、地球全体の環境保全のために囑望されている。火力発電所等から排出される硫黄酸化物の除去法としては、湿式法が一般的であるが、大量の水と排水処理装置が不可欠などの問題点がある。乾式脱硫法は、これらの問題点のない方法である。近年、石炭灰を出発原料として調製される物質が乾式状態で高い脱硫性能を示すことが見いだされた。

本論文は、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、石炭灰から調製される物質の排煙脱硫反応における活性物質の構造を明らかにするとともに、脱硫反応機構を解明することを目的として行ったもので、主要な成果とその評価は次の点に要約される。

①吸収剤の調製のために行う水熱反応においては、出発原料として用いた3種の物質からエトリンサイトおよびカルシウムシリケートが生成し、これらが硫黄酸化物吸収に寄与する。活性物質の同定と生成条件を明らかにした点が評価できる。

②脱硫活性の発現には、排煙中に窒素酸化物の存在が必須であり、窒素酸化物は SO_2 を SO_3 に酸化する触媒として作用する。脱硫の反応機構を明らかにした点が評価できる。

③脱硫反応は、反応温度が75-200°Cでは生成物は硫酸カルシウムであり、75°C以下では活性が急激に低下し、生成物は亜硫酸カルシウムになる。75°C以下では吸収剤表面が水分子によって覆われるために窒素酸化物の吸着点が失われ、 SO_2 が酸化されない。反応条件と脱硫機構の対応を明らかにした点が評価できる。

④本吸収剤の調製における石炭灰の役割は、活性構造体のエトリンサイト形成のためのアルミニウム供給源、および活性物質であるカルシウムシリケート生成のためのシリコン供給源である。吸収剤調製の鍵となる石炭灰の役割を明確化したことが評価される。

⑤脱硫反応進行に伴う硫黄化合物と窒素化合物の吸収剤内分布の変化を制御すれば、硫黄酸化物と窒素酸化物を同時に除去できる条件がある。同時脱硫・脱硝の可能性とその条件を明示したことが評価される。

これを要するに、著者は乾式排煙脱硫に用いる石炭灰より調製した吸収剤の活性物質を明

らかにするとともに脱硫反応機構を明らかにしたものであり、環境科学工学およびエネルギー工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。