

学位論文題名

Elucidation of Mechanisms of SO<sub>2</sub> Removal  
and Activity Enhancement for Dry FGD  
Absorbent Prepared from Coal Fly Ash

(石炭灰利用乾式脱硫剤の脱硫反応機構および活性向上機構の解明)

学位論文内容の要旨

酸性雨の原因物質の一つである硫黄酸化物は石炭などの燃焼により発生する。発生した硫黄酸化物の排出量を低減するために排煙脱硫装置の設置が効果的であり、国内では 1990 年頃までに装置の設置が普及した。現在は、多くの脱硫装置は湿式の石灰石-石膏法で脱硫をしているが、この方式では多量の水の供給と処理が必要である。一方、従来の乾式脱硫法は、多量の水の供給と処理は必要ないが、反応効率が低いことが問題点であった。近年、水酸化カルシウム、硫酸カルシウムおよび石炭灰を原料とする水和硬化物が高い脱硫性能を示すことが見いだされ、これを脱硫剤として用いた乾式脱硫装置が北海道電力(株) 苫東厚真発電所に設置され、平成3年以来順調に稼働している。

本研究は、上記水和硬化物の脱硫活性を向上させるために、脱硫活性物質の生成機構と硫酸カルシウムの脱硫活性物質生成における役割を解明するとともに、硫黄酸化物の固定化反応機構を明らかにした。本論文は5章から成り、各章は以下のように要約される。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、研究の目的を明らかにし、論文の構成を記した。

第2章では、水酸化カルシウム、硫酸カルシウムおよび石炭灰を原料とする場合に比べ、水酸化カルシウムの代わりに酸化カルシウムを用いると、吸収剤製造に要する時間が著しく短縮されるだけでなく、より高い活性を有する吸収剤が生成されることを見いだした。酸化カルシウムを用いる場合には、酸化カルシウムの消化過程とそれに引き続く水熱処理過程の二つの過程に分かれるが、消化過程において発生する熱により温度が上昇し、カルシウム成分と石炭灰中のケイ素成分の反応でカルシウムシリケートを生成する反応が促進されることを明らかにした。

また、硫酸カルシウムを消化過程時に添加すると無添加の時と比較して生成する吸収剤の活性が低下し、水熱処理過程時に添加すると活性の向上が見られ

ることを見いだした。これにより、活性の高い吸収剤を調製するためには、酸化カルシウムと石炭灰の混合物に水を加えて消化し、消化生成物に硫酸カルシウムを添加して水熱処理をする方法がよいと提案できた。

第3章では、消化過程と水熱処理過程において果たす硫酸カルシウムの役割について検討し、活性の高い吸収剤を調製方法の科学的根拠を解明した。すなわち、消化過程に硫酸カルシウムを添加して得た水酸化カルシウムは、無添加で消化した水酸化カルシウムに比べ、含水ケイ酸と反応しカルシウムシリケートを生成しやすいことを X 線吸収スペクトルにより明らかにした。硫酸カルシウムを消化過程時に添加すると、消化により生成する水酸化カルシウム粒子の表面が硫酸カルシウムに覆われて、石炭灰中のケイ素成分との反応性が低下し、活性成分であるカルシウムシリケートの生成が抑制されることを X 線光電子分光法により明らかにした。一方、水熱処理過程に硫酸カルシウムを添加すると、水酸化カルシウムは、水熱処理時に進行する結晶子の成長が抑制されることを X 線回折法により明らかにした。活性の増加は、結晶子の成長が抑制されることによって、石炭灰中のケイ素成分との反応性が維持され、カルシウムシリケートの生成量が増加することに因ると結論した。

第4章では、吸収剤が硫黄酸化物を吸収する際に、一酸化窒素が共存すると吸収速度が増加する理由の解明を行った。吸収剤のモデル物質として酸化カルシウムを用い、その表面上における二酸化硫黄と一酸化窒素の相互作用を赤外線吸収スペクトル法と昇温脱離法を用いて検討した。二酸化硫黄は酸化カルシウムの表面に亜硫酸イオンの形で吸着する。一方、一酸化窒素は、ニトリト錯体、フリーなニトロ、ニトロ錯体、キレートニトロ錯体等種々の表面吸着種を生成する。二酸化窒素はニトラト錯体の形で吸着する。これらの窒素酸化物の吸着種の中で、亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化するのは、一酸化窒素の吸着種のみで、二酸化窒素の吸着種は亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化しないことを明らかにした。また、吸着酸素は、直接亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化しないが、一酸化窒素による亜硫酸イオンの酸化を促進する効果があることを明らかにした。

第5章では、総括として本研究の成果をまとめた。

以上、本論文では、石炭灰、酸化カルシウム、硫酸カルシウムを原料として生成する脱硫剤の活性発現に伴う化学現象を明らかにするとともに、二酸化硫黄の硫酸カルシウムへの変換機構を解明し、乾式の排煙脱硫装置に用いる活性の高い脱硫剤の製造方策を提案することができた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 奥 原 敏 夫 (地球環境科学研究科)  
副 査 助 教 授 下 川 部 雅 英

学 位 論 文 題 名

## Elucidation of Mechanisms of SO<sub>2</sub> Removal and Activity Enhancement for Dry FGD Absorbent Prepared from Coal Fly Ash

(石炭灰利用乾式脱硫剤の脱硫反応機構および活性向上機構の解明)

石炭などの燃焼により発生する硫黄酸化物は酸性雨の原因物質の一つであり、その排出量を低減するためには排煙脱硫装置の設置が効果的である。現在設置されている多くの脱硫装置は湿式の石灰石-石膏法であるが、この方式では多量の水の供給と処理が必要である。一方、従来の乾式脱硫法は、多量の水の供給と処理は必要ないが、反応効率が低いことが問題点であった。近年、水酸化カルシウム、硫酸カルシウムおよび石炭灰を原料とする水和硬化物が高い脱硫性能を示すことが見いだされ、これを脱硫剤として用いた乾式脱硫装置が北海道において稼働している。

本研究は、上記水和硬化物の脱硫活性を向上させるために、脱硫活性物質の生成機構と硫酸カルシウムの脱硫活性物質生成における役割を解明するとともに、硫黄酸化物の固定化反応機構を明らかにした。本論文で得られた成果は以下の通りである。

1 水酸化カルシウム、硫酸カルシウムおよび石炭灰を原料とする場合に比べ、水酸化カルシウムの代わりに酸化カルシウムを用いると、吸収剤製造に要する時間が著しく短縮されるだけでなく、より高い活性を有する吸収剤が生成されることを見いだした。酸化カルシウムを用いる場合には、酸化カルシウムの消化過程とそれに引き続く水熱処理過程の二つの過程に分かれるが、消化過程において発生する熱により温度が上昇し、カルシウム成分と石炭灰中のケイ素成分の反応でカルシウムシリケートを生成する反応が促進されることを明らかにした。

2 硫酸カルシウムを消化過程時に添加すると無添加の時と比較して生成する吸収剤の活性が低下し、水熱処理過程時に添加すると活性の向上が見られることを見

いだした。これにより、活性の高い吸収剤を調製するためには、酸化カルシウムと石炭灰の混合物に水を加えて消化し、消化生成物に硫酸カルシウムを添加して水熱処理をする方法がよいと提案できた。

3 消化過程と水熱処理過程において果たす硫酸カルシウムの役割について検討し、活性の高い吸収剤を調製方法の科学的根拠を解明した。すなわち、消化過程に硫酸カルシウムを添加して得た水酸化カルシウムは、無添加で消化した水酸化カルシウムに比べ、含水ケイ酸と反応しカルシウムシリケートを生成しやすいことを X 線吸収スペクトルにより明らかにした。硫酸カルシウムを消化過程時に添加すると、消化により生成する水酸化カルシウム粒子の表面が硫酸カルシウムに覆われて、石炭灰中のケイ素成分との反応性が低下し、活性成分であるカルシウムシリケートの生成が抑制されることを X 線光電子分光法により明らかにした。一方、水熱処理過程に硫酸カルシウムを添加すると、水酸化カルシウムは、水熱処理時に進行する結晶子の成長が抑制されることを X 線回折法により明らかにした。活性の増加は、結晶子の成長が抑制されることによって、石炭灰中のケイ素成分との反応性が維持され、カルシウムシリケートの生成量が増加することに因ることを明らかにした。

4 吸収剤が硫黄酸化物を吸収する際に、一酸化窒素が共存すると吸収速度が増加する理由の解明を行った。吸収剤のモデル物質として酸化カルシウムを用い、その表面上における二酸化硫黄と一酸化窒素の相互作用を赤外線吸収スペクトル法と昇温脱離法を用いて検討した。二酸化硫黄は酸化カルシウムの表面に亜硫酸イオンの形で吸着する。一方、一酸化窒素は、ニトリト錯体、フリーなニトロ、ニトロ錯体、キレート型ニトロ錯体等種々の表面吸着種を生成する。二酸化窒素はニトラト錯体の形で吸着する。これらの窒素酸化物の吸着種の中で、亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化するのは、一酸化窒素の吸着種のみで、二酸化窒素の吸着種は亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化しないことを明らかにした。また、吸着酸素は、直接亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化しないが、一酸化窒素による亜硫酸イオンの酸化を促進する効果があることをも明らかにした。

これを要するに、著者は、脱硫剤の活性発現と二酸化硫黄の硫酸カルシウムへの変換機構に関して新知見を得たものであり、触媒化学の発展と地球環境科学に対して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。