

氏名（本籍）	今井 勉（富山県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 295 号
学位授与日付	平成 18 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	鉱物系材料による高温域における有害ガス除去技術の開発 (Development of removal technology of hazardous gases in high temperature conditions by mineral materials)
学位論文審査委員	(主査) 教授 守 富 寛 (副査) 教授 箕 浦 秀 樹 教授 橋 場 稔 助教授 神 原 信 志

論文内容の要旨

経済・社会活動の拡大と発展に伴う廃棄物量の増大と廃棄物種類の多様化に対応した廃棄物処理体制が不十分なことなどにより、廃棄物問題は大きな社会問題となっている。その廃棄物を焼却した際に発生する高温域のガスは多種多様な有害物質が含まれる。また文的生活を営む上で、発電量の増加に伴う火力発電における石炭消費量が増加し、高効率発電のためには、燃焼ガスあるいはガス化ガス中に含まれる硫黄化合物を高温域で除去する炉内脱硫が期待されている。これら硫黄化合物の除去には、石灰岩類(石灰岩、ドロマイト、それから製造される生石灰、消石灰、焼成ドロマイト)が使用されているが、燃焼温度、ガス条件、燃料の影響、石灰岩の産地、石灰岩熱分解後の特性等により除去性能(Ca/S)が大きく異なり石灰岩を経験的に選択し、有効に石灰岩が利用されていないため未反応石灰岩が廃棄されているのが実状である。このような背景を踏まえ、本論文では、主に高温域での硫黄化合物の除去性能を硫黄転化率で評価し、石灰岩のどのような物性が除去性能(Ca/S)に影響を与えているのかを明確にし、石灰岩の有効利用を視野に入れ、石灰岩脱硫性能の指標化を提案したものである。さらに実用化を目的として、石灰岩複合化材が高温域での硫黄化合物、塩化水素、重金属類、アルカリ化合物の同時除去についても検討した。本論文は主に次の3つの項目について検討した。

- (1) 酸化雰囲気（燃焼）での脱硫性能に対する石灰岩物性指標
- (2) 還元雰囲気（ガス化）での脱硫性能に対する石灰岩物性指標
- (3) 脱硫、脱塩、脱重金属の同時除去のための石灰岩を含む複合粒子製造指標

まず、酸化雰囲気燃焼条件下で発生する二酸化硫黄を対象に、石灰岩を焼成して得られた生石灰による高温域での除去性能を、石灰岩および生石灰の物性の両面から硫黄転化率を用いて検討した。石灰岩の物性として、地質年代、熱伝導率、分解温度、結晶径を用いた。同一条件下で焼成して得られた生石灰の物性として BET 比表面積、細孔容積を用いた。その結果、石灰岩の地質年代、熱伝導率、分解温度、結晶径に影響を受けないこと、

さらに BET 比表面積も転化率の指標に適切でないことを明らかにした。細孔容積と転化率の関係からは細孔容積が大きいほど転化率が高くなる傾向があり、細孔の構造が転化率に影響を及ぼしているものと推定した。なかでも、反応生成物による細孔の閉塞が起こりにくく、 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔径の細孔容積が重要な影響因子であることを明らかにした。以上の結果は、これまで経験に頼っていた脱硫性能を、石灰岩を焼成して得られた生石灰の $1\mu\text{m}$ 以上の細孔径の細孔容積を指標とすることで予測できることは、実用面からは極めて有効な手段となる。

次に、還元雰囲気ガス化条件下で発生する硫化水素を対象として、生石灰、ドロマイトを焼成して得られた焼成ドロマイト物性から、高温域での脱硫性能を硫黄転化率で検討した。焼成ドロマイトと生石灰の物性として、BET 比表面積、細孔容積それと焼成ドロマイトに含有する MgO も考慮した。焼成ドロマイトに含有する MgO が反応に寄与しないことを熱力学平衡計算により確認し、検討の結果、生石灰の CaO より焼成ドロマイト中の CaO の方が転化率が高く、中でも CaO/MgO モル比が 1 に近くなるにしたがい、高い転化率となることを明らかにした。還元雰囲気の硫化水素との反応は同じ脱硫反応でも酸化雰囲気二酸化硫黄との反応と異なり、結晶の同形置換による結晶構造の相違が認められないこと、反応前後の細孔径分布も大きく変化しないことにより、硫化水素との反応は反応生成物により細孔を閉塞することなく進行すると考えられる。その結果、硫化水素除去性能は、BET 比表面積の方が、細孔容積よりも適切な指標となることを明らかにした。あわせて焼成ドロマイト中に含有する MgO が、硫化水素を対象とする脱硫反応に重要な役割を果たしていることも明らかにした。

さらに高温域に硫黄酸化物以外の有害物質として塩化水素、重金属類、アルカリ化合物が同時に存在した場合のガス処理、すなわち燃焼ガス中の多成分系有害物質の同時除去システムに適用する除去材の開発を目指した。前述した石灰岩を用い開発した除去材は、硫黄酸化物、ナトリウム化合物や亜鉛化合物の同時除去に有効であることを、パイロット規模の污泥焼却炉プラントにより実証し、同時除去の観点からは塩化水素や鉛の除去性能が劣ることを明らかにした。

以上本論文では、高温域での酸化還元燃焼条件下で発生する硫黄酸化物除去用いられる石灰岩の指標を明確にし、多成分系有害物質の同時除去を実験的に検証した。

論文審査結果の要旨

廃棄物を焼却した際に発生するガスは多種多様な有害物質が含まれる。また、火力発電の燃料である石炭を燃焼した際には硫黄酸化物が発生する。これらを高温域で排ガス処理することにより高温熱回収が可能となり、熱エネルギーの高効率回収が期待できる。これら有害物質の除去には、石灰岩類が使用されるが、燃焼温度、ガス条件、燃料の影響、石灰岩熱分解後の特性等により除去性能(Ca/S)が大きく異なり、石灰岩を経験的に選択し、石灰岩が有効に利用されていないのが現状である。このような背景を踏まえ、本論文では、主に高温域での硫黄化合物の除去性能を硫黄転化率で評価し、石灰岩のどのような物性が除去性能(Ca/S)に影響を与えているのかを明確にし、石灰岩の有効利用を視野に入れ、石

灰岩脱硫性能の指標化を提案したものである。さらに実用化を目的として、石灰岩複合化材が高温域での硫黄酸化物、塩化水素、重金属類、アルカリ化合物の同時除去についても検討している。

まず、酸化雰囲気燃焼条件下で発生する二酸化硫黄と石灰岩を焼成して得られた生石灰の高温域での除去性能を、石灰岩および生石灰の物性の両面から転化率を用いて検討している。石灰岩の物性として、地質年代、熱伝導率、分解温度、結晶径を用い、焼成して得られた生石灰の物性としては BET 比表面積、細孔容積を用いている。その結果、石灰岩の地質年代、熱伝導率、分解温度、結晶径、BET 比表面積等の物性パラメータは硫黄転化率に影響せず、石灰岩指標にならないことを明らかにしている。細孔容積と転化率の関係には細孔容積が大きいほど転化率が高くなる傾向があり、細孔の構造が影響を及ぼすものとして、反応生成物による細孔の閉塞が起こりにくい $1\mu\text{m}$ 以上の細孔径の細孔容積が硫黄転化率を予測するには良い指標となることを明らかにしている。

次に、還元雰囲気ガス化条件下で発生する硫化水素を対象として、生石灰、ドロマイトを焼成して得られた焼成ドロマイトの物性から高温域での脱硫性能を硫黄転化率により検討している。焼成ドロマイトと生石灰の物性として、BET 比表面積、細孔容積それと焼成ドロマイトに含有する MgO も考慮している。焼成ドロマイトに含有する MgO が反応に寄与しないことを熱力学平衡計算により確認し、生石灰の CaO より焼成ドロマイト中の CaO の方が転化率が高く、中でも CaO/MgO モル比が 1 に近くなるにしたがい高い転化率となることを明らかにしている。還元雰囲気の硫化水素との反応は同じ脱硫反応でも酸化雰囲気二酸化硫黄との反応と異なり、結晶の同形置換による結晶構造の相違が認められないこと、反応前後の細孔径分布も大きく変化しないことにより、硫化水素との反応は反応生成物により細孔を閉塞することなく進行すると考え、硫化水素除去性能は、BET 比表面積の方が、細孔容積よりも適切な指標となることを明らかにしている。あわせて焼成ドロマイト中に含有する MgO が、硫化水素を対象とする脱硫反応に重要な役割を果たしていることも明らかにしている。

さらに高温域に硫黄酸化物以外の有害物質として塩化水素、重金属類、アルカリ化合物が同時に存在した場合のガス処理に対しては、前述した石灰岩を用い開発した除去材は、硫黄酸化物、ナトリウム化合物や亜鉛化合物の同時除去に有効であることを、パイロット規模の汚泥焼却炉プラントにより実証し、同時除去の観点からは塩化水素や鉛の除去性能が劣ることを明らかにしている。

最終試験結果の要旨

これまでの研究業績および論文内容を中心とした事項について口頭試験を行った結果、合格と認められた。