

氏名	吳 聖姫
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3209号
学位授与の日付	平成18年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Development of solid sorbents for the removal of sulfur compounds and elemental mercury from coal combustion flue gas and coal-derived fuel gas (石炭燃焼排ガスとガス化ガス中の硫黄化合物と金属水銀を除去するための固体収着剤の開発)
論文審査委員	教授 笹岡 英司 教授 北村 吉朗 教授 阪田 祐作

#### 学位論文内容の要旨

石炭をエネルギーとして利用する際に煤塵や硫黄化合物、窒素化合物、微量金属 (Hg, Cd, As) などが排出される。そこで、これらの有害物質を除去する必要がある。本研究では、石炭の燃焼排ガスとガス化ガスのクリーン化技術として脱硫と脱水銀を取り上げ、脱硫と脱水銀に使われる収着剤の開発のための基礎研究を行った。

石炭燃焼排ガス中のSO<sub>2</sub>とガス化ガス中のH<sub>2</sub>Sの除去剤として石灰石を取り上げ、CaOの細孔構造の影響について検討した。本研究では、水膨潤法、水・酢酸膨潤法により同一石灰石から細孔構造のみが異なるCaOを調製した。これらのCaO試料を用いることにより、1) 石炭の常圧流動層燃焼 (AFBC) の場合、CaOの200nm以上の細孔の発達が生じたことがSO<sub>2</sub>の除去に重要であること、2) 石炭の加圧流動層燃焼 (PFBC) の場合、CaCO<sub>3</sub>であっても200nm以上のマクロ孔が十分発達したものが調製できればCaOに匹敵するSO<sub>2</sub>除去活性が得られることがわかった。また、3) 石炭ガス化ガスの場合、CaOの細孔構造が脱H<sub>2</sub>S活性と生成CaSの酸化分解活性の両方に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、4) CaSの酸素酸化分解時に共存する水蒸気の影響を検討し、水蒸気がCaSと直接反応し、O<sub>2</sub>が反応を促進させることを明らかにした。

石炭のガス化ガス (燃料ガス) 中の金属水銀を固定化除去する収着剤の開発を目的として検討を進めた。すなわち、ガス化ガス中に含まれるH<sub>2</sub>Sを利用して収着剤上に金属水銀を固定化することを試みた。収着剤としては酸化鉄を用い、水銀除去は脱H<sub>2</sub>S装置の直前の低温で行うと想定して検討を進めた。まず、1) 石炭ガス化ガス中の水銀除去に対する酸化鉄の特性について検討し、60-100℃の温度域では低温の方が水銀除去に適していることを明らかにした。また、H<sub>2</sub>Sが存在しないと水銀が除去できないことがわかった。2) 酸化鉄の硫化反応とHg除去との関連性を知るために、各試料の硫化速度の差異、硫化速度に対する各ガス組成の影響を調べ、硫化速度の大きな酸化鉄が水銀の除去にも高い除去活性を示すことが分かった。また、COが酸化鉄の硫化を抑制すること、酸化鉄種、反応温度によってはCOSが生成することが確認された。次に、3) 水銀除去条件下で硫化され生成した硫化物の金属水銀除去への関与を知るため、試薬のFeSとFeS<sub>2</sub>を用いてHg除去を検討した。その結果、2種の硫化鉄自体が水銀除去活性をもつことを確認した。これらの検討結果より、活性な硫化鉄或いは硫黄がH<sub>2</sub>Sによって酸化鉄上につくられ脱水銀に寄与している可能性が示唆された。

## 論文審査結果の要旨

石炭をクリーンでかつ高効率に利用していくためには、その利用過程で発生する硫黄化合物、窒素化合物、微量金属 (Hg, Cd, As) 等の有害物質を除去する必要がある。本論文は、石炭の燃焼排ガスとガス化ガスの脱硫と脱水銀で用いる高活性収着剤の開発のための基礎研究の結果をまとめたものである。

まず、石炭燃焼排ガス中の $\text{SO}_2$ とガス化ガス中の $\text{H}_2\text{S}$ の除去剤としてのCa系収着剤の細孔構造について検討し、1) 炉内脱硫の場合、CaOの200 nm以上の細孔の発達が必要であること、2) 加圧流動層燃焼の場合、200 nm以上のマクロ孔が十分発達した $\text{CaCO}_3$ はCaO収着剤に匹敵する活性を持つこと等を明らかにしている。ガス化ガスの場合は、3) CaO収着剤の細孔構造と脱 $\text{H}_2\text{S}$ 活性との関係及び生成CaSの酸化分解速度との関係を明らかにしている。さらに、4) CaSの酸化分解時の水蒸気の役割を明らかにしている。次いで、石炭のガス化ガスの脱水銀に関しては、ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ を利用して酸化鉄系収着剤に金属水銀を低温で固定化することを試み、1) 60°C付近の低温が水銀除去に適していること、2) 酸化鉄も硫化されること、3) 酸化鉄種、反応温度によってはCOSが生成すること、4) 水銀除去条件下で硫化され生成した硫化物が金属水銀除去に関与すること等を明らかにしている。

以上のように、脱 $\text{SO}_2$ 及び脱 $\text{H}_2\text{S}$ 用の高活性Ca系収着剤に必要な細孔構造を明らかにすることに成功し、さらに脱水銀に関しても酸化鉄系収着剤による水銀の除去特性とその反応過程を明らかにしている。これらの成果は、高活性脱硫剤や脱水銀剤の設計指針となるもので、今後の高活性収着剤の開発に寄与できる成果である。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。