石灰石による石炭ガス化ガス的高温脱硫方法の検討[†]

藤岡祐一・土山佳彦・徳田君代

三菱重工業(株) 長崎研究研^{††}

中島文也・内田 聡

三菱重工業(株) 原動機事業本部^{†††}

石灰石と硫化水素の反応を加圧、高温の固定層および流動層を用いて実験を行った。従来の流動層石炭ガス化炉へ石灰石を供給する脱硫方法では脱硫率を高くできない理由を明らかにした。第一の理由はガス化炉における石灰石の反応時間の不足である。第二の理由はCaSの酸化反応速度がCaSの生成速度よりも速いことである。CaSの生成速度とカルシネーション速度がほぼ等しいと、石灰石のCaSへの反応率は60%以上になった。高温の石炭ガス化ガスを石灰石で形成した流動層を通過させる実験では、脱硫後のH₂S濃度が140 ppmに低減した。

緒 言

石炭はその埋蔵量と供給の安定性から今後とも発電用燃料としての主流を占めるとされる。顕在化する地球環境問題に適切に対応していくために、SO_x、NO_xの排出量が少なくかつプラント効率の高い火力発電システムの開発が急務である。スチームタービンサイクル単独では発電端プラント効率は約40%であり⁵⁾、実用上の限界がみえてきた。効率向上を図るべく、ガスタービンとスチームタービンの複合サイクル発電を利用する石炭ガス化炉の開発が進められている。供給石炭の全量を石炭ガス化炉で完全ガス化する石炭ガス化複合発電システムのプラント効率は1250℃級ガスタービンで約41~44%と試算⁹⁾されている。最近、石炭ガス化炉を分割し、空気でガス化する流動層石炭ガス化炉と流動層燃焼ボイラから構成するトッピングサイクル⁴⁾、および第二世代PFBC⁷⁾と名付けられた石炭ガス化発電システムが提案されている。その発電端プラント効率は1250℃級ガスタービンで約44.5~46%と試算⁹⁾されている。

トッピングサイクル、第2世代PFBCとも以下の三つの理由から、石炭ガス化炉において石灰石による石炭ガス化ガスの脱硫を指向している。第一の理由は脱硫反応装置構成がシンプルで消費エネルギーが非常に小さくなることである。第二の理由は材料を腐食させるH₂S濃度

を低下させることにより石炭ガス化ガスの顕熱を高温の水蒸気として回収でき、スチーム発電サイクルの効率向上が容易になることである。第三の理由は脱硫反応熱が発電に利用できることである。

現在採用されている脱硫方法は、流動層石炭ガス化炉に石灰石を供給し、石炭から発生するH₂SをCaSとして固定した後、CaSを含む石灰石を流動層燃焼ボイラへ送り、流動媒体として使用しCaSをCaSO₄として系外へ排出するものである。トータルの脱硫反応はEq. (1)となり、発熱である。

高温、加圧での石灰石によるH₂Sの脱硫はEq. (2)あるいはEq. (3)である^{3, 8)}。

石灰石をガス化炉へ供給したGoyal²⁾の報告では脱硫されたガスのH₂S濃度は1100 ppmである。H₂S濃度を本邦の環境基準に適合させるには150 ppm以下を必要とし、現状では石灰石を石炭ガス化炉へ供給する脱硫方法は実用に供せない。

我々はかつて通産省のサンシャインプロジェクトで開発した40 t/d 流動層石炭ガス化パイロットプラント⁶⁾を発展させた、Fig. 1に示す構成を次世代流動層石炭ガス化炉(AFCG)と名付けて検討中である。次世代流動層石炭ガス化炉(AFCG)に組み込む新しい脱硫方法を検討するために、石灰石とH₂Sによる高温、加圧の反応実験を行った。

[†] 1994年6月1日受理

^{††} 〒851-03 長崎市深堀町5-717-1

^{†††} 〒220 横浜市区みなとみらい3-3-1

Fig. 1 Advanced fluidized bed coal gasifier

1. 固定層実験

1.1 石灰石試料

岡山県井倉産の石灰石を粉碎し、ふるい上累積重量50%の粒子径が0.65mm, トップサイズが1mm, アンダーサイズが0.35mmに分級して使用した。石灰石は94.1%がCaCO₃, CaOが0.7%である。

1.2 固定層実験方法

実験装置のフローシートと固定層反応器をFig. 2に示す。電気炉で反応管⑥を予熱し、反応管上部よりCO₂ガスを流しながら、反応管下端より石灰石約3gが入った試料皿⑤を反応管へ取り付ける。試料皿の底は白金の網である。CO₂を流して反応管圧力を上昇させ、反応管温度を設定温度に安定させる。以上をセットアップ操作と呼ぶことにする。

石灰石とH₂Sの脱硫実験では、セットアップ操作後にCO₂ガスをTable 1の(2)に組成を示すH₂S, CO₂, H₂およびN₂を混合した脱硫ガスに切り替え、石灰石とH₂Sの反応を開始させる。試料部の反応管の空塔断面積基準で約0.3m/sにガス流速を設定した。反応管出口のH₂S濃度が反応管入口のH₂S濃度に復帰したら、脱硫ガスをCO₂ガスへ切り替えて反応管圧力を減圧し、石灰石を反応管から取り出す。CaCO₃がCaSへ転化したモル割合をCaS

Fig. 2 Pressurized fixed bed experimental apparatus

生成率と定義する。

Eq. (4)のカルシネーション実験では、セットアップ後CO₂ガスをTable 1の(3)に示すCO₂, H₂およびN₂を混合したカルシネーションガスへ切り替える。カルシネーションガスは脱硫実験に用いた脱硫ガスからH₂Sガスを除いた組成である。

CaCO₃がCaOへ転化した割合をCaO生成率と呼ぶ。CaO生成率は実験前後の重量変化から算出した。

H₂, CO, N₂, CO₂の各濃度の測定にはTCD検出器付きのガスクロマトグラフィー(ガスクロ工業GC-302), H₂SはFPD検出器付きのガスクロマトグラフィー(島津GC-7A), SO₂は非分散型赤外線複光束変位作動法(柳本EIR-S), O₂はジルコニア式(日本ガイシSH-2D)を用いた。粒子中の全Ca濃度はEDTA滴定法, CaSはS²⁻としてメチレンブルー吸光度法, CaSO₄はSO₄²⁻として硫酸バリウム沈殿法, CaCO₃はCO₃²⁻として水酸化バリウム吸収法により分析した。石灰石中のCaOは全Ca濃度からCaS, CaCO₄, CaCO₃を差し引いて計算で求めた。

セットアップ操作の雰囲気ガス セットアップ操作

Table 1 Experimental condition of pressurized fixed bed

Reaction gas	(1) Setting up	(2) Desulfuri- zation	(3) Calcination	(4) Oxidation
H ₂	% 0	20	20	0
CO ₂	% 100	15	15	15
H ₂ S	ppm 0	640~1020	0	0
O ₂	% 0	0	0	0
N ₂	% balance	balance	balance	balance
Temperature 1106~1223 K, Pressure 0.22~1.6 MPa, Gas velocity of fixed bed 0.3 m/s, Limestone 3 g				

に約15minを要す。セットアップの過程で100%濃度のN₂ガスを流しておく、実験でのCaS生成率の再現性が悪かった。濃度100%のN₂ガスを流しながらいったん温度を1223K、圧力を1.6MPaとし、そのまま降圧して石灰石を取り出してみると、CaOが50%以上生成していた。100%のCO₂ガスを流しながら同様の操作をすると、時間が多少変化してもCaOの生成率は約5%以下に抑えられた。セットアップ操作で温度を安定させる間のCaO生成量が、CaS生成率に影響を与えた。100%のCO₂ガスでセットアップ操作を行うことで、CaS生成率の実験再現性がよくなり±5%程度に収まるようになった。セットアップ操作および反応を終了させ試料取り出す操作の時には100%のCO₂ガスを流すことにした。

反応管内のH₂Sガスの吸着 Fig. 3に脱硫実験例を示す。Fig. 3の(1)脱硫の点線は石灰石がない場合のH₂S濃度の経時変化を示す。ガスの予熱用として反応管内に充填したアルミナボール③、反応管内面の金属、および白金網等によりH₂Sの吸着と分解が生起すると考えられた。試料皿に石灰石を充填せず脱硫ガスを流し、Fig. 3の(1)脱硫の点線で示すようなH₂Sの濃度の経時変化が起きた後、引き続いてカルシネーションガスへ切り替えると反応管内に吸着されたH₂Sが約10~15分で脱着された。再度脱硫ガスを流しても、ほぼ同様のFig. 3の(1)脱硫の点線の濃度変化が生じたので、脱硫ガスのH₂S濃度の初期減少は吸着が主体と考えた。同様の操作を各温度で行い、石灰石を充填しない場合のH₂S濃度変化を取得した。Fig. 3の(1)脱硫の実線は石灰石セットした場合を示す。実線と点線の間の斜線の区間をH₂Sと石灰石の反応によるCaS生成量とした。

CaS生成率の算出方法 固定層出口のガスの硫黄化合物としてH₂Sのみを計測し、COSを計測していない。後述の流動層実験ではH₂Sの一部がCOSへ転換し、COS濃度はH₂S濃度の10分の1程度になった。

上述のように本実験の誤差の要因として反応開始時の

Fig. 3 Product gas profiles at both CaS formation and CaS oxidation reaction

石灰石内のCaO生成率、反応管内のH₂Sの吸着、分解、およびCOSの発生がある。しかし、実験値の再現性は±5%あり、H₂Sから算出したCaS生成率で脱硫反応の定性的な検討は可能であると考えている。

1.3 固定層実験結果

脱硫およびカルシネーション実験 温度が約1100~1250K、反応器圧力が約0.22~1.6MPaの範囲で実験を行った。Fig. 4に圧力約0.25MPaで温度を変化させた場合のカルシネーション反応によるCaO生成率と脱硫反応によるCaS生成率の経時変化を示す。温度が1106Kと1155KではCaS生成速度はほぼ同じであった。温度を1205Kに上昇させるとCaS生成速度は1106Kより小さくなった。1223Kのカルシネーション反応が完了した30min以降は、同温度でのCaSの生成反応が進まず、CaS生成率は約9%で増加が止まった。Fig. 5に圧力0.8MPaの実験結果を示す。1122Kではカルシネーション反応が進まず、CaSの生成率の増加は4%で止まった。1161Kと1208Kではカルシネーション反応速度は異なるが、CaS生成速度はほぼ同じであった。Fig. 6に1.6MPaの実験結果を示す。1118Kではカルシネーション反応が進まず、CaSの生成率の増加は0.6%で止まった。温度が上昇しカルシネーション反応が速くなるとCaS生成率の増加速度が大きくなった。固定層出口のガスはほぼCO₂+H₂=CO+H₂Oの反応の平衡値にシフトしていた。

Fig. 4, 5, 6からCaS生成率の0~20%の区間の傾きを初期脱硫反応速度 r [min⁻¹] (毎分当たり石灰石単位モル当たり反応するH₂Sモル量)とする。初期脱硫反応速度

Fig. 4 Reactions between limestone and H₂S, and calcination at 0.25 MPa

Fig. 6 Reactions between limestone and H₂S, and calcination at 1.6 MPa

Fig. 5 Reactions between limestone and H₂S, and calcination at 0.8 MPa

Fig. 7 Effect of temperature and CO₂ pressure on reaction constant of desulfurization

r が Eq. (5) のように H₂S のガス分圧 P_{H_2S} [Pa] に比例すると仮定する。

$$r = k P_{H_2S} \quad (5)$$

Fig. 7 に初期反応速度定数 k と温度と CO₂ 分圧の関係を示す。Fig. 7 の温度、CO₂ 分圧平面上の斜線領域はカルシネーション反応の化学平衡から計算される CO₂ 分圧が、実際のガス中の CO₂ 分圧よりも小さい範囲を示す。

Table 2 Analyses of coal

Coal	T	N
Proximate analysis [%]		
moisture	5.4	1.4
F.C.	35.8	58.0
V.M.	43.3	25.8
ash	15.5	14.8
Total-S	0.3	0.3
Ultimate analysis [%] (moisture free)		
C	65.7	73.7
H	5.2	4.4
Combustible-S	0.13	0.28
O	11.9	5.2
N	1.0	1.4

CaS酸化実験 石灰石試料と H_2S を反応させてCaSを生成させ、試料を取り出す。試料の取り出しのために、反応管の圧力を下げる際に SO_2 が発生した。発生した SO_2 を正確に定量できないが、モル比で試料の全Caの1%程度に相当する量と推定された。反応管内に吸着した H_2S をバージ後、試料を反応管にセットしTable 1の(4)に示す O_2 、 CO_2 、 N_2 の混合ガスをCaSの酸化用ガスとして流すと、Fig. 3の(2)酸化に示すように SO_2 が発生する。

CaS生成反応がほぼ完了するのに120minを要するに対し、 O_2 によるCaS酸化反応は約10minで完了する。 H_2S 濃度からCaS生成率を計算すると60.4%である。酸化後の試料を取り出し分析すると、 CaCO_3 、CaS、CaO、 CaSO_4 がモル比でそれぞれ16.7%、33.1%、45.0%、5.2%であった。酸化後の試料中のCaOはCaSから22.1%生成すると計算される SO_2 は22.1%発生することになる。しかし、ガス側の SO_2 濃度からは SO_2 発生量は約10%であり、組成分析とガス分析の SO_2 発生量が一致しない。 SO_2 の計測には計測器の応答遅れがあり、 SO_2 濃度が0ppmから1000ppmのガスに切り替えた場合の2分後の計器の指示値は約900ppmであった。Fig. 3のCaS酸化実験では切り替え直後に発生した SO_2 濃度が計測できなかったと推定される。

2. 流動層実験

2.1 石炭試料

原炭をロールミルで粉砕、乾燥後、ふるい上累積重量50%の粒子径が0.8mm、トップサイズが2mm、アンダーサイズが0.5mmに分級した石炭を使用した。Table 2に工業分析値と元素分析値を示す。

使用した石灰石は固定層実験と同じもので、石灰石の状態では常圧、常温の流動化開始速度は0.21m/s、カルシネーション後の石灰石では0.17m/sであった。

Fig. 8 Pressurized fluidized bed reactor for desulfurization

2.2 流動層実験方法

反応器はFig. 8に示すように、下部を石炭で流動層を形成させるガス化炉とし、上部を石灰石で流動層を形成させる脱硫炉としている。ガス化炉底部のガス流速を1.1m/sに設定し、脱硫炉ガス流速は流動化開始速度の約2倍とし、0.36~0.4m/sに設定した。

石炭を空気で気流搬送してガス化炉の炉底のガス分散板の中心より供給する。ガス分散板の石炭供給ノズルの周囲から窒素および水蒸気を供給する。 H_2S を供給する場合は石炭供給用の空気に混入する。ガス化炉を電気炉で外熱し、1273K以上で数時間以上予熱した後、石炭と空気を供給し、石炭着火後に水蒸気を供給し、徐々に温度とガス流速を目標値へ設定して行く。

ガス化炉から発生するガス組成が安定したら、脱硫炉の上部から石灰石あるいは前回使用した脱硫炉の流動材

Table 3 Comparison of desulfurization efficiency by feeding portion of limestone into fluidized bed apparatus

Desulfurization				
Limestone	—	None	Gasifier	Desulfurizer
Feed	kg h ⁻¹	0	0.38	0.34
Ca/S	—	0	2.1	1.92
Temperature	K	1193	1199	1217
Efficiency	%	15.9	29.3	77.2
Gasification				
Coal (N)	kg h ⁻¹	10.6	11.2	9.8
Air	kg h ⁻¹	22.2	22.2	19.4
N ₂	kg h ⁻¹	11.5	11.1	12.0
Feed H ₂ S	mol h ⁻¹	0.94	0.85	0.94
Steam	kg h ⁻¹	1.5	1.5	1.5
Temperature	K	1208	1236	1209
Pressure	MPa	1.3	1.3	1.3
Production gas				
H ₂ S	ppm	934	773	249
COS		76	67	21
H ₂ O		13.2	14.7	13.6
H ₂		5.0	5.0	4.4
CH ₄	%	1.8	1.6	1.6
CO ₂		7.9	7.8	6.85
CO		4.6	4.5	4.91

を供給して、脱硫剤の流動層を形成する。その後、脱硫炉上部より石灰石をスクリュフィーダを用いて条件に応じた量供給する。

温度が約1100Kのフリーボード上部および反応器の後流の温度が約800Kのサイクロン出口よりガスを採取し、H₂SとCOSを計測した。H₂S濃度はサンプリング管の先端に設置したダストフィルターの微粒子捕集量が増大すると計測H₂S濃度が低下した。窒素ガスでフィルターを逆洗すると計測H₂S濃度が最初の値に復帰した。サイクロン出口ガス採取用のダストフィルターは常温の部分に設置した。サイクロン出口のガスの計測値は逆洗直後のフリーボード上部のガス計測値とほぼ一致した。サイクロン出口の計測値をH₂S、COS濃度として採用した。

ガス化炉のオーバーフロー管高さは1000mmである。流動層内のチャー重量を排出チャー重量で除した値を石灰石の流動層滞留時間と考えると、流動層滞留時間は10～15minである。脱硫炉のオーバーフロー管高さは600mmである。石灰石の流動層滞留時間は2～6h、流動層ガス滞留時間は約1.5sである。

2.3 流動層実験結果

脱硫方法と脱硫性能 脱硫率とCa/S比をモル単位として次のように定義する。

脱硫率=100-(脱硫ガス中の硫黄量)/(供給した石灰石中の燃焼性硫黄と添加したH₂Sの硫黄量の

Table 4 Typical desulfurization results obtained by feeding limestone into desulfurizer in fluidized bed apparatus

No.	1	2	3
Desulfurization			
Ca/S	—	1.63	1.34
Limestone	kg h ⁻¹	0.31	0.29
Temperature	K	1226	1220
Efficiency	%	86.0	85.6
Gasification			
Coal	kg h ⁻¹	10.9 (T)	8.0 (N)
Air	kg h ⁻¹	30.5	21.4
N ₂	kg h ⁻¹	8.8	11.7
Feed H ₂ S	mol h ⁻¹	1.25	1.38
Steam	kg h ⁻¹	0	1.5
Temperature	K	1228	1287
Pressure	MPa	1.3	1.3
Production gas			
H ₂ S	ppm	126	182
COS		13	17
H ₂ O		5.0	9.7
H ₂		10.0	5.7
CH ₄	%	2.0	1.3
CO ₂		4.5	9.4
CO		16.7	6.5

和)×100

Ca/S比=(石灰石中のCa量)/(石灰中の硫黄と添加したH₂Sの硫黄量の和)

石灰石を石灰に添加してガス化する場合と、ガス化したガスを脱硫炉の石灰石流動層を通過させて脱硫する場合の脱硫率を比較した。石灰のガス化条件と脱硫実験結果をTable 3に示す。石灰石を添加しない石灰をガス化しても脱硫率は16%になった。Ca/S比2の石灰石を添加した石灰をガス化すると脱硫率は約30%になった。石灰石を添加しない石灰をガス化し、Ca/S比2の石灰石を脱硫炉に供給すると脱硫率は77%に向上した。

脱硫温度 別置の石灰石脱硫炉とすると、脱硫性能が向上することから、この形式の脱硫特性を調べた。T炭を使用し、Ca/S比を2、ガス化ガス中の水蒸気濃度を約5%の一定値に保って脱硫炉の温度を変化させた。実験の代表的な条件と結果をTable 4のNo.1に示す。石灰ガス化炉へ供給された石灰の燃焼性硫黄と添加H₂Sが100%ガス化ガスへ移行したとするとH₂S+COS濃度は約950ppmとなる。Fig. 9に示すように脱硫炉の温度の上昇により脱硫性能が向上し、1203K以上ではほぼ一定となった。H₂S+COS濃度は140ppmまで低下した。

Squires⁸⁾らがまとめたEq. (2)の反応の平衡定数をEq. (6)に示す。Tは温度[K]、P_{H₂O}は水蒸気分圧である。Eq. (6)から計算される平衡H₂S濃度をFig. 9の点線で

Fig. 9 Effect of temperature on $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ concentration at desulfurizer outlet

示す。JANAF¹¹⁾のデータから求めた平衡定数をEq.(7)に示す。Eq.(7)から計算される平衡 H_2S 濃度を一点鎖線に示す。

$$\log_{10} (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{S}}) = 3519.2/T - 0.268 \quad (6)$$

$$\log_{10} (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{S}}) = 3657.1/T - 0.0804 \quad (7)$$

Ca/S比の影響 石灰石量の変化とガス化炉へ添加する H_2S 量を変化させてCa/S比を変化させた。N炭を使用し、ガス化ガス中の水蒸気濃度を約10%、脱硫炉の温度は1173~1228Kであった。実験の代表的な条件と結果をTable 4のNo.2, 3に示す。Fig. 10に示すように、Ca/S比を増大させても、脱硫炉出口ガスの $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ 濃度の減少量は小さかった。

水蒸気分圧の影響 Ca/S比を2、温度を1173~1223 Kでのガス化ガス中の水蒸気濃度と脱硫炉出口 $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ 濃度の関係をFig. 11に示す。水蒸気濃度が5%付近はT炭、10~14%はN炭である。水蒸気濃度が增大すると $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ 濃度は増大した。Fig. 11の点線はEq.(6)から、一点鎖線はEq.(7)から計算した、温度が1193Kにおける平衡 H_2S 濃度である。

H_2S とCOSの生成比 脱硫炉出口の H_2S とCOS濃度の関係は、1173~1243KではFig. 12に示すように、ガス組成に関わらず $\text{H}_2\text{S}:\text{COS}$ が10:1とほぼ一定となった。Fig. 12に $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2=\text{COS}+\text{H}_2$ のJANAFのデータから計算した化学平衡を記した。実験のCOS値は平衡COS値よりも大きな値となった。

3. 考 察

3.1 脱硫装置形式による脱硫性能の差

石炭ガス化炉へ直接石灰石を供給すると高い脱硫性能

Fig. 10 Effect of Ca/S on $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ concentration of desulfurizer

Fig. 11 Effect of H_2O concentration of gasifier on $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ concentrations at desulfurizer outlet

が得られないのは、以下に説明するように一つは石灰石の滞留時間が短いためであり、もう一つは CaS と O_2 の反応が生じるためと考えられる。

石灰石滞留時間 実験に用いた流動層石炭ガス化炉の流動媒体に適した0.5~1.5mmの石灰石のCaS生成率を50%以上とするには、例えばFig. 3の左図に示すように1223Kでは約120min以上必要である。本実験の石灰

Fig. 12 Relation between H_2S and COS in desulfurized gas

の滞留時間は15min程度である。一般的には必要な石炭の滞留時間は約20~40minである。そのような滞留時間では、本実験の粒子径の石灰石のCaS生成率を50%以上にできない。

CaSと O_2 の反応 Fig. 3の固定層実験ではセットアップに使用した CO_2 から H_2S あるいは SO_2 へのガスの切り替え時の逆混合や、 H_2S の吸着、分解、 SO_2 濃度の計測応答遅れがあり、初期反応速度を定められない。反応開始から5分間で比較してみる。Fig. 3の脱硫実験の5分間のCaS生成率は約2%である。Fig. 3の酸化実験の粒子分析の結果からは、約10分で生成したCaSの45%が O_2 と反応したことになり、それは全Caの27.3%に当たる。5分後にはCaSのCaOあるいは $CaSO_4$ 酸化量は全Caの約20%以上と推定される。これより反応初期の酸化速度はCaSの平均生成速度よりも1桁程度オーダーの速い反応と推定される。

石炭ガス化炉では、供給した酸素ガスは速やかに石炭等と燃焼反応等で消失しており、 O_2 の存在領域は小さいと考えられる。しかしCaSの O_2 による酸化速度は石灰石からCaSが生成する速度よりも1桁以上大きいので、脱硫生成物であるCaSの O_2 による分解量が無視できないと考えられる。

3.2 脱硫反応機構

Figs. 4, 5, 6から、脱硫反応が進む場合は常にCaO生成率よりもCaS生成率が大きくなることはない。また、カ

ルシネーション反応が進まない場合はCaS生成率は数%以下である。Fig. 4の1223Kの例のようにカルシネーション反応速度が速く、反応が速く完結してしまうと、その後のCaS生成率の増加が止まってしまう。これより、石灰石のカルシネーション反応が進行し、ポーラスとなり石灰石粒子内部の反応表面積が増大を続けている間は、CaSと H_2S の反応が進むと考えられる。60~80%の高いCaS生成率を得るにはカルシネーション速度と脱硫反応速度を同程度とする必要があり、 CO_2 分圧に応じてカルシネーション速度は変化するので CO_2 分圧に応じた最適な脱硫温度を制御する必要がある。

1223Kの水蒸気濃度が5%ではEq. (7)による平衡 H_2S 濃度は60ppmであり、今回の実験値は140ppmでありそれらの値には開きがある。Fig. 11に示すように脱硫炉出口の H_2S 濃度の水蒸気濃度依存性はEq. (7)のCaOと H_2S の反応の平衡 H_2S 濃度と同様の傾向を示している。

H_2S 濃度が940ppmと高いFig. 6の温度1219K、圧力1.6MPaでは、CaS生成率が50%の脱硫反応速度は、CaS生成率が0%の脱硫反応速度の約2分の1である。CaS生成率が大きくなると反応速度が低下するのは、石灰石粒子内へのガスの拡散抵抗が大きくなるためと考えられる。

Fig. 10の流動層実験ではCa/S比が1.4の場合はCaS生成率が60%であり、Ca/S比が12.5ではCaS生成率は3%である。Ca/S比が12.5の脱硫炉出口の H_2S +COS濃度は、Ca/S比が1.4の場合よりも約20ppm小さい程度で差はない。 H_2S 濃度が200ppmと低くなり平衡濃度に近づく、CaS生成率が脱硫反応速度に与える影響は小さくなる。石灰石の H_2S による脱硫速度については更に詳細な検討が必要である。

結 言

固定層および流動層の実験装置を用い石灰石と H_2S からCaSが生成する反応特性を検討し次のような知見を得た。

- 1) 石灰石を流動層石炭ガス化炉へ供給する脱硫方法は、高効率脱硫に適さない。その理由を次に記す。
 - a) 0.5~1.5mm程度の粒径では、50%以上のCaS生成率を達成するために必要な粒子滞留時間を通常の石炭ガス化炉では確保できない。
 - b) 脱硫生成物のCaSと酸素が反応しCaSが分解する反応速度が脱硫反応速度よりも速い。
- 2) カルシネーション反応が進行し、石灰石がポーラスとなり石灰石粒子内部の反応表面積が増大する条件で、カルシネーション速度とCaSの生成速度がほぼ等しいと、CaOと H_2S の反応でCaOの60~80%が

CaSへ転換する。

- 3) 石炭ガス化炉の後流に石灰石の流動層を形成させた脱硫炉を別置き、石炭ガス化ガスを流すことによりCa/S比1.7、H₂O濃度5%で脱硫後のH₂S+CO₂濃度を140ppmに低減した。

次世代石炭ガス化炉 (AFGC) の運用条件と石灰石によるH₂S脱硫条件は合致し、石灰石を脱硫剤とした高温、加圧の脱硫方法が明らかとなった。

Nomenclature

- k = initial reaction rate constant defined by Eq. (5) [Pa⁻¹min⁻¹]
 P_{H_2O} = H₂O pressure [Pa]
 P_{H_2S} = H₂S pressure [Pa]
 r = initial reaction rate of CaS formation [min⁻¹]
 T = temperature [K]

Literature cited

- 1) Chase, M.W. Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.

- J. Frurip, R.A. McDonald and A.N. Syverud: *Jou. Phy. & Chem. Ref. Data*, **14**, JANAF Thermochemical Tables Third Edition (1985)
2) Goyal, A., B.G. Bryan, A. Rehmat, J.G. Patel and M.R. Ghate: *Energy Sources*, **12**, 161-179 (1990)
3) Kawahara, T., K. Nakajima, K. Sato, H. Kameyama and K. Yoshida: *Nippon Kagakukai-shi*, **6**, 1066-1071 (1980)
4) Minchener, A.J., M.S. Arnold and S.G. Dows: *Proc. 12th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*, San Diego, No. 2, 1129-1132 (1993)
5) Morooka, K.: *Jou. Japan Inst. Energy*, **72**, 403-404 (1993)
6) Fujioka, Y., S. Shirakawa, S. Hozumi and J. Arai: *Proc. World Congr. 3 Chem. Eng.*, vol. 1, 495-500 (1986)
7) Rehmat, A. and A. Goyal: *Proc. 12th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*, San Diego, No. 2, 1133-1142 (1993)
8) Squires, A.M., R.A. Graff and M. Pell: *Chem. Eng. Progress Symp. Ser.*, **67**, 23-35 (1971)
9) Weinzierl, K.: *VGB Kraftwerkstechnik*, **69**, 553-557 (1989)

Evaluation of High Temperature Desulfurization of Coal Gasification Gas with Limestone

Yuichi Fujioka, Yoshihiko Tsuchiyama and Kimishiro Tokuda

Nagasaki Research and Development Center,
Mitsubishi Heavy Industries, LTD., Nagasaki, 851-03

Fumiya Nakashima and Satoshi Uchida

Power Systems Engineering Department,
Mitsubishi Heavy Industries, LTD., Yokohama, 220

Key Words: Desulfurization, Limestone, Coal Gasifier, Fluidization, Hydrogen Sulfide, High Temperature

Experiments on the reaction between limestone and hydrogen sulfide were conducted with fixed bed and fluidized bed experimental apparatus under high pressures and temperatures. This study made it clear why desulfurization efficiency was low when limestone was directly fed into a coal fluidized bed gasifier. The first reason is that the residence time of limestone in the gasifier is too short. The second reason is that the oxidation rate of CaS is larger than the formation rate of CaS. When the rate of CaS formation was nearly equal to the rate of calcination, the CaS mole fraction of limestone was above 60%. Passing coal gasification gas through a limestone fluidized bed in the fluidized bed experimental apparatus decreased H₂S concentration at the fluidized bed to about 140 ppm.