CaO による低品位固体燃料からのガス化ガスの高温脱硫

—還元性ガス中の H_2S ・ SO_2 の CaO による高温同時反応吸収—

架 谷 昌 信・湯 沢 恩*
矢 島 功

名古屋大学工学部 化学工学科†

ガス化ガス中の H_2S および SO_2 の高温直接除去を目的として、粒径 $5\sim 1000\ \mu\text{m}$ 石灰石からの熱分解生成 CaO と H_2O および SO_2 との同時反応実験を熱天秤を用いて、反応温度 $750\sim 1150^\circ\text{C}$ にて行い、個別反応と比較し検討を行った。

本実験条件下における同時および個別反応に対して、最終反応固体生成物として CaS が得られた。 $d_p=5\ \mu\text{m}$ の粉末試料に対して、得られた見掛けの反応速度定数および活性化エネルギーは、本反応例のすべてについてほぼ同一値であった。また、同時反応に対する反応の選択性は認められなかった。

$d_p=300\sim 1000\ \mu\text{m}$ 粒子の同時反応における硫黄吸収容量 (S/CaO モル比) は、既知の CaO と SO_2 および O_2 との反応での値に比し著しく高い値を示した。

緒 言

周知のごとく、固体燃料のガス化ガスあるいは直接燃焼排ガスの脱硫に関しては、プロセスの総合熱効率の観点から、固気反応を利用した高温直接脱硫法が有望視され、現在 CaO による FBC 排ガス中の SO_2 あるいは Fe_2O_3 による石炭ガス化ガス中の H_2S の高温反応吸収などに関し検討^{1-3,5,6)}が進められ、その有用性が認められている。

ところで、著者ら⁴⁾は最近、固体燃料の熱分解および抑制燃焼実験を行い、燃料中硫黄分のガス化特性について検討した。その結果、無煙炭、瀝青炭などの高品位炭に比し、硫黄分および酸素分を比較的多く含む亜炭、余剰活性汚泥などいわゆる低品位固体燃料を用いた場合には、周知の H_2S に加えて、燃料中の硫黄分の一部が酸素分と化合し SO_2 として生成ガス中に放出されることを確認し、その一部について、既に報告を行った。したがって、このような低品位固体燃料のガス化あるいは抑制燃焼プロセスから生成されるガスの脱硫問題に対処するためには、 H_2S あるいは SO_2 単成分のみならず、これら両成分を同時に除去することが重要な課題であると考えられる。しかし、現在 H_2S あるいは SO_2 単成分を除去対象とした研究は見受けられるが、 H_2S ・ SO_2 同時除去を目的とした研究は皆無と思われる。

上記観点から、本研究では、 H_2S および SO_2 の高温同時反応吸収を目的として、吸収剤には一例として、

FBC 排ガスの脱硫に多用されている石灰石を選び、その熱分解生成 CaO の反応性について実験的検討を行った。すなわち、まず CaO と H_2S あるいは SO_2 との個別反応実験を、還元性雰囲気、反応温度 $750\sim 1150^\circ\text{C}$ にて TGA を用いて行い、最終反応固体生成物、反応速度などについて検討した。ついで、CaO と H_2S ・ SO_2 との同時反応を、個別反応と同様な実験条件下にて行い、個別反応の結果と対比して、反応の選択性、最終反応固体生成物などについて検討を加えるとともに、既報の酸化雰囲気中での脱硫特性とも比較し、低品位固体燃料利用方式を高温脱硫という観点より総合的に考察する。

1. 実験方法

試料原材料には、岡山産寒水石を呼び径 $5\ \mu\text{m}$ のマイクロシープにより湿式篩い分けしたものおよび 42, 24, 10 メッシュ篩にて乾式篩い分けしたものを用いた。上記試料の熱分解生成物中の CaO 含有率は 99.9 wt% でまた、空隙性状は前報⁵⁾と同様であった。実験装置には、前報と同様、流入気体流量調節用ニードルバルブ付きロータメータ、切り換えコックなどを連結したマイクロ熱天秤 (TGA) を用いた。実験は以下の手順に従って行った。試料をマイクロ天秤 (長製, Jupiter M₁-20) にて約 10 mg 精秤後、TGA 内試料ホルダーに設置し、TGA 内を三方コックの一方より流入する N_2 ガスで完全に置換する。ついで、あらかじめ設定した流量の還元ガスを N_2 ガスの一方と切り換え TGA 内に流入させるとともに、熱分解温度 850°C まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ にて昇温し、熱

† 〒464 名古屋市千種区不老町

* 群馬大学工学部 建設工学科

Fig. 1 Measured weight change of CaO powder with $d_p = 5 \mu\text{m}$ (effects of components contained in a reacting gas)

分解反応を完結させる。このうち、任意設定の硫化反応温度まで昇温または降温させ、定常状態を確認した後、既定流量の H_2S 、 SO_2 または $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ 混合ガスを N_2 ガスのもう一方と切り換えコックにより瞬間切り換えして TGA 内に混入し、直ちに反応を開始させる。このうち、試料重量の経時変化および試料ホルダー直下に設置した P-PR 熱電対により試料温度をそれぞれペンレコーダーにより反応終了まで連続測定する。なお、その他の反応条件は下記のとおりとした。反応温度：750～1150°C，反応気体濃度： H_2S ；0.1～0.9 vol%， SO_2 ；0.1～0.4 vol%， H_2 ；13～15 vol%， CO ；15～17 vol%， CO_2 ；5.5～7.5 vol%， N_2 ；バランス，気体流量：100～200 ml/min。

2. 結 果

2・1 最終反応固体生成物

まず、本反応系における量論関係を明らかにするため、粒径 $5 \mu\text{m}$ の粉末試料の最終反応固体生成物について、重量基準で次の検討を行った。すなわち、反応固体生成物を CaS または CaSO_X ($X=1 \sim 4$) と仮定し、熱分解生成試料重量 W_0 に対する硫化反応終了後（試料重量が定常状態に達してから 30 min 経過後）の試料重量 W_e の比 W_e/W_0 を $M_{\text{CaS}}/M_{\text{CaO}}$ あるいは $M_{\text{CaSO}_X}/M_{\text{CaO}}$ の分子量比と比較した。

Fig. 1 には、粉末試料に対する重量比 (W/W_0) (W ：任意反応時間での試料重量) の経時変化の一例を既報の酸化雰囲気中での粉末 CaO と SO_2 との反応に対する結果と対比して示した。なお、図中には、比較のため $M_{\text{CaS}}/M_{\text{CaO}}$ および $M_{\text{CaSO}_X}/M_{\text{CaO}}$ ($X=1 \sim 4$) を破線および一点鎖線でそれぞれ示しておいた。図から、酸素を含む酸素雰囲気下での CaO と SO_2 との反応では、重

Fig. 2 Ultimate capacity of CaO powder with $d_p = 5 \mu\text{m}$ for the individual reaction (effect of reaction temperature)

Fig. 3 Ultimate capacity of CaO powder with $d_p = 5 \mu\text{m}$ for the simultaneous reactions (effect of the values of $\text{CSO}_2/\text{CH}_2\text{S}$)

量比は既報のごとく $M_{\text{CaSO}_4}/M_{\text{CaO}}$ に収れんしているのに対し、還元雰囲気下での各反応では、その値はいずれも $M_{\text{CaS}}/M_{\text{CaO}}$ に収れんしていることがわかる。なお、各反応とも、試料重量が定常に達した後 15 時間実験を継続したが、試料重量に変化が認められなかったため、この時点で反応は平衡に達したとみなし、以下の検討を加えた。まず CaO と H_2S あるいは SO_2 との個別反応について、重量比の平衡値 (W_e/W_0) と $(M_{\text{CaS}}/M_{\text{CaO}})$ との比 β_∞ を計算し、反応温度に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。 β_∞ は、両反応とも約 $\pm 1\%$ 以内で 1.0 に収れんしていることが図から認められる。Fig. 3 には、 CaO と $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ 同時反応に対する β_∞ を SO_2 と H_2S との濃度比 $(\text{CSO}_2/(\text{CH}_2\text{S} + \text{CSO}_2))$ に対してプロットした結果を示す。この場合にも、 β_∞ は SO_2 と H_2S との濃度比によらず個別反応と同様 1.0 に収れんしている。また、最終反応固体生成物中硫黄重量含有率を、燃焼法に基づき測定した結果、還元雰囲気ではいずれの反応においても、その値は 0.43～0.48 であり、 $M_{\text{S}}/M_{\text{CaS}}$ の理論値 0.44 に近い値を示した。以上の結果から、本実験条件下における CaO と H_2S あるいは SO_2 との個別反応および $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ との同時反応による最終反応固体生成物として CaS が得られたものと結論しうる。

この結論に基づき、本反応例に対する反応率を $M_{\text{CaS}}/M_{\text{CaO}}$ 基準で表し、次式で定義する。

$$X = \frac{1 - (W/W_0)}{1 - (M_{\text{CaS}}/M_{\text{CaO}})} \quad (1)$$

Fig. 1 の結果を、反応率の経時変化として整理し、以下の考察を加える。

Fig. 4 X vs. θ and F_1 vs. θ for the reaction of CaO with H_2S

Fig. 5 X vs. θ and F_1 vs. θ for the reaction of CaO with SO_2

Fig. 6 Effect of gaseous reactants concentration on the sulfuration rate at $X=0.7$ of CaO powder with $d_p=5 \mu m$ (Temp: 880~910°C)

Fig. 7 Arrhenius plot of apparent reaction rate constants determined from the reactivity data of CaO powder with $d_p=5 \mu m$

2.2 反応速度

2.1で得られた結果から、本反応例に対しては、CaOは最終的にCaSへ転換されることが明らかにされたため、CaOのCaSへの反応速度を固体側から測定し、還元性雰囲気下でのCaOの H_2S および SO_2 との個別の反応速度を決定するとともに、これら個別反応の結果と H_2S-SO_2 同時反応の結果とを比較し、同時反応におけるCaOの H_2S と SO_2 に対する反応の選択性について検討する。

1) 個別反応 Eq. (1)に示した反応率の定義から、 $d_p=5 \mu m$ の試料を用いた場合の試料重量の経時変化を反応率の経時変化に整理した結果の一例をFigs. 4, 5に示す。

著者らは、先に本実験試料と同様 $d_p=5 \mu m$ の石灰石を用い、酸化雰囲気中での SO_2 吸収反応($CaO+SO_2+1/2O_2=CaSO_4$)実験を行い、この粒径範囲では反応は化学反応速度支配であり、その積分反応速度式が、グレインモデルに基づき、次式で表示しうること示した。

$$\theta = \frac{(r_0/k_s)}{c_A} \{1 - (1-X)^{1/3}\} \quad (2)$$

本反応例に対しても、同様の観点から、Figs. 4, 5の関係を $F_1\{1 - (1-X)^{1/3}\}$ の経時変化に再整理した結果を同図にそれぞれ併示する。図から、 F_1 と θ との関係は、 H_2S との反応では0.9、 SO_2 に対しては0.8程度の反応率までほぼ良好な直線関係を示していることが認められる。Fig. 6には、 $X=0.7$ における両反応の速度 $(dX/d\theta)_{X=0.7}$ をそれぞれ、 H_2S および SO_2 の濃度に対して両対数図表にプロットした結果が示されている。これより、両反応とも濃度に対する勾配1の直線関係を示しており、反応速度は H_2S 、 SO_2 濃度に関しともに1次となることが認められる。なお、前報と同様、本実験条件下においても、気体流量の影響がないことを確認した。

以上の結果に基づき、Eq. (2)における見掛けの反応速度定数 (k_s/r_0) を求め、これをアレニウス型に整理すると、Fig. 7の結果となる。図から、両反応に対する見掛けの反応速度定数および活性化エネルギーの値は極めて近接した値となっていることが認められ、本実験条件下におけるCaOの H_2S あるいは SO_2 に対する基礎的反応性(反応速度および反応平衡)はおおむね同一であると結論しう。なお、Figs. 6, 7には、同時反応の結果も併示したが、これについては以下に検討を加える。

2) 同時反応 個別反応と同様、 $d_p=5 \mu m$ の粉末CaOと H_2S-SO_2 との同時反応実験を、反応温度および H_2S と SO_2 の合計濃度をほぼ一定に保ち、濃度比を種々変化させて行った結果の一例をFig. 8に示す。図か

Fig. 8 Effect of C_{SO_2}/C_{H_2S} on the simultaneous reaction rate and a comparison between reaction rate calculated from Eq. (4) and measured data ($d_p = 5 \mu m$)

ら、反応率およびその経時変化は、 H_2S と SO_2 との濃度比によらず、酷似した値をとることが認められ、2・2 1) の結果をあわせると、同時反応速度の値は、 H_2S 、 SO_2 各濃度に対応した個別反応速度を単純加算したものに近いと考えられる。すなわち、同時反応に対する積分反応速度式を、次式で近似することができる。

$$\theta = \left\{ \left(\frac{k_s}{r_g} \right)_{SO_2} C_{SO_2} + \left(\frac{k_s}{r_g} \right)_{H_2S} C_{H_2S} \right\} F_1(x) \quad (3)$$

または、 $(k_s/r_g)_{SO_2} \div (k_s/r_g)_{H_2S}$ であることから、単に、

$$\theta = \left(\frac{k_s}{r_g} \right)_{H_2S-SO_2} (C_{SO_2} + C_{H_2S}) F_1(x) \quad (4)$$

なお、参考のため、Eq. (4) により計算した F_1 の経時変化と実験結果との比較の一例を Fig. 8 に併示した。図から、反応率 0.9 程度まで両者に良好な一致が認められている。以上の結果をまとめて、見掛けの反応速度定数を、反応温度 $900^\circ C$ を一例として、 $C_{SO_2}/(C_{H_2S} + C_{SO_2})$ に対してプロットした結果を、個別反応の結果と対比して Fig. 9 に示す。

以上を要約すると、1) 本実験条件下における粉末 CaO と H_2S および SO_2 との同時反応は反応率 0.9 程度まで化学反応律速で進行し、その速度は、 H_2S 、 SO_2 各濃度に対応した個別反応を単純に加え合わせたものに近いこと、2) 同時反応速度は H_2S 、 SO_2 合計濃度に関して 1 次で表され、またその積分反応速度式を Eq. (4) で大略表示し得ること、3) 同時反応に対する見掛けの反応速度定数は、 H_2S と SO_2 との濃度比によらず、個別反応に対する見掛けの反応速度定数とほぼ同一値であること、などが結論しうる。

2・3 硫黄吸収容量に与える粒径の影響

周知のごとく、石炭の FBC 排ガスの直接脱硫 ($CaO + SO_2 + 1/2O_2 = CaSO_4$) にとって、脱硫剤 CaO の硫黄

Fig. 9 Effect of C_{SO_2}/C_{H_2S} on apparent reaction rate constants

Fig. 10 Effect of particle diameter on overall reaction rate (for the simultaneous reactions)

吸収容量が極めて低いことが大きな問題となっている。

このことは、脱硫反応により生成される $CaSO_4$ と CaO との分子比容に大きな差があるため、実用上使用可能な粒径 ($0.3 \sim 5 \text{ mm}$) をもつ粒子を用いた場合、反応進行に伴う CaO 粒子表面付近の空隙閉塞によって、多量の CaO が未反応のまま反応停止することに主な原因があると考えられている。

ところで、2・1、2・2 の結果から、 $d_p = 5 \mu m$ の粉末状石灰石からの熱分解 CaO と H_2S および SO_2 との同時反応では、反応の選択性を示さず、 CaO はほぼ完全に CaS へ転換される、すなわち量論関係は $CaSO_4$ 生成の場合と同様であることが認められた。しかし、反応固体生成物が CaS である場合には、 CaO に対する CaS の分子比容比が $CaSO_4$ に比して小さく、反応進行に伴う空隙閉塞は起こりにくいと考えられ、この点で脱硫反応選択上の実用的優位性があると思われる。

いま、反応進行に伴う空隙率の変化を、反応固体が CaS である場合と $CaSO_4$ の場合について、それぞれ次式を用いて試算してみる。

$$\epsilon = \epsilon_0 - (1 - \epsilon_0)(\gamma - 1)f_c x \quad (5)$$

本実験試料に対して、 $\gamma_{CaS} = 1.7$ 、 $\gamma_{CaSO_4} = 2.8$ であり、 $\epsilon_0 = 0.57$ 、 $f_c = 1.0$ とすると、 CaS では $X = 1.0$ で $\epsilon = 0.27$ となるのに対して、 $CaSO_4$ では $X = 0.71$ で $\epsilon = 0$ となり空隙は閉塞する。

Fig. 11 Effect of gaseous components on the ultimate capacity of CaO pellets (Temp: 900~920°C for H₂S+SO₂, 840~860°C for SO₂+O₂)

以上の理論的優位性を実験的に検討する目的で、ここでは、粒径 300~1000 μm の比較的粒径の大きな寒水石試料を用い、熱分解生成 CaO と H₂S·SO₂ 同時反応実験を行い、CaO 粒子の粒径増大に伴う硫黄吸収容量および総括反応速度の変化などに関して、酸化雰囲気中での SO₂ との反応実験結果と対比して検討を行った。

Fig. 10 には、反応温度 850~950°C の場合について、反応率の経時変化の実験結果例を示した。図から、粒径増大とともに、総括反応速度は低下するものの、本実験条件下における最終反応率はいずれも 1.0 に達しており、CaO の H₂S および SO₂ の吸収容量は粒径増大により低下しないことが認められる。

Fig. 11 には、本反応系および酸化雰囲気中の反応系について、反応温度 850~950°C における硫黄吸収容量すなわち S/CaO を、反応時間をパラメータとして、粒径に対してプロットした結果を示す。図から、両反応系を比較すると、反応時間 6 min と極めて短い場合には、両者に大きな差は認められない。しかし、反応時間が 60~90 min になると、両者の差は著しく増大していき、150 min 以上とさらに長時間反応を続けると、先に示したごとく、本反応系では S/CaO=1.0 に到達するのに比し、酸化雰囲気系では、 $d_p=5 \mu\text{m}$ の場合を除き 0.2~0.5 程度の極めて低い値で見掛け上反応は停止することが認められる。

総括反応速度、空隙減少機構などに関し、なお不明な点を多く残してはいるが、得られた結果を総括し、高温脱硫という観点から考えると、固体燃料有効利用方式について、次のような大まかな結論が導出できると考えられる。

すなわち、粒径 1 mm 程度の石灰石を用いた場合、還元雰囲気中では、酸化雰囲気中になし、脱硫容量を著しく増大しうる。しかし、反応装置内粒子滞留時間が比

較的に短い（たとえば 30 min 以内）場合には、その増大効果は小さい。このことから、比較的滞留時間の長い固体燃料利用プロセスを想定するに限り、ガス化あるいは抑制燃焼段階を含む多段階の燃焼法を用い、抑制燃焼段に CaO を投入することにより、CaO 利用効率の高い脱硫を行いうる可能性を示唆しているものと思われる。

結 言

粒径 5 μm の粉末状石灰石からの熱分解生成 CaO と H₂S、SO₂ および H₂S·SO₂ 混合ガスとの反応実験を、還元性雰囲気、反応温度 750~1150°C にて TGA を用いて行い、CaO の反応速度、反応平衡および H₂S、SO₂ に対する反応の選択性について検討を行った。ついで、粒径 300~1000 μm の試料を用いた実験を行い、粒径増大に伴う硫黄吸収容量の変化を、酸化雰囲気中での結果と比較し考察を加えた。その結果、

1) 粒径 5 μm の試料を用いた場合、CaO と H₂S、SO₂ および H₂S·SO₂ 混合ガスとの反応による最終反応固体生成物として CaS が得られ、また反応の見掛けの反応速度定数もほぼ同一値を示し、CaO の H₂S あるいは SO₂ に対する反応の選択性は認められない。

2) 粒径 300~1000 μm 試料を用いた場合、粒径増大に伴い総括反応速度は低下するものの空隙閉塞に伴う CaO の死滅は認められず、酸化雰囲気系に比し 0.5 h 以上の比較的長い反応時間においても高い反応活性を示すことが認められた。

Nomenclature

C_A	= concentration of gas A	[mol/cm ³]
d_p	= diameter of sample pellet	[cm]
f_c	= initial volume fraction of solid reactant in sample pellet	[-]
k_s	= reaction rate constant	[cm ⁴ /mol·s]
M	= molecular weight	[g]
r_g	= radius of solid grain	[cm]
W	= weight of sample pellet	[g]
X	= conversion of reaction	[-]
β	= $(W_e/W_0)/(M_{O_{2S}}/M_{O_{2O}})$	[-]
γ	= ratio of molar volume of solid reactant to solid product	[-]
ε	= porosity within sample pellet	[-]
θ	= reaction time	[s]

<Subscripts>

e	= ultimate
0	= initial

Literature cited

- 1) Borgwardt, R. H.: *Envi. Sci. & Tech.*, 4, 59 (1970)
- 2) Hasatani, M., M. Yuzawa, S. Sugiyama and C. Y. Wen: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 6, 515 (1980)

- 3) Hasatani, M., M. Yuzawa and N. Arai: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 45 (1982)
- 4) Hasatani, M., N. Arai and Y. Ninomiya: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 416 (1982)
- 5) Simons, G. A. and W. T. Rawlins: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19**, 565 (1980)
- 6) Tamhankar, S. S., M. Hasatani and C. Y. Wen: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181 (1981)
- (1982 年 3 月 5 日受理; 化学工学協会第 46 年会 (名古屋, 1981 年 4 月) にて発表)

Desulfurization of Hot Fuel Gases Produced from Low-Grade Solid Fuels with Calcium Oxide Pellets

——Simultaneous reactions of H_2S and SO_2 with CaO in a reducing gas——

Masanobu Hasatani, Megumu Yuzawa* and Isao Yashima

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464

For removal of H_2S and SO_2 from hot fuel gases produced from low-grade solid fuels, a reactivity study of the simultaneous reactions of H_2S and SO_2 with CaO in a reducing gas was conducted by means of thermal gravimetric analysis with pellet size of 5 to 1000 μm and reaction temperature of 750 to 1150°C, and the measured reactivity was compared with those of the individual reactions.

For the simultaneous reactions as well as for the individual reaction, all the solid products obtained at the final stage of sulfurization were observed to be CaS regardless of the experimental conditions employed. The reaction rate constants and the activation energies determined from the reactivity data of CaO powder of 5 μm particle diameter also showed almost the same values regardless of reaction scheme, and almost no selectivity of reactions was recognized.

Compared with that of the existing reaction of CaO with SO_2 and O_2 , the ultimate capacity (the molar ratio of S absorbed to CaO) of the simultaneous reactions in a reducing gas was shown to be much greater for CaO pellets of 300 to 1000 μm in size.

* Gunma Univ.