

学 位 論 文 の 要 旨

Combustion reactivity of ilmenite with coal volatiles under steam reforming atmosphere

水蒸気改質雰囲気下における石炭揮発分とのイルメナイトの燃焼反応性

TSEDENBAL BATTSETSEG

印

ケミカルルーピング石炭燃焼技術は、金属酸化物（酸素キャリア）の格子酸素で石炭を燃焼するため、従来の空気吹き石炭燃焼では不可避である、窒素による生成ガスの希釈が無く、分離装置の導入なしに燃焼炉出口で高濃度の CO_2 が得られるため、発電効率を損なうことなく CO_2 を高効率に分離・回収可能な発電技術として注目されている。

このプロセスは、主に石炭ガス化炉、揮発分燃焼炉、空気炉の3つから構成される。まず、石炭ガス化炉において石炭を熱分解・ガス化する。ガス化ガスと揮発分は、分散板を介してガス化炉上部に設置された揮発分燃焼炉に運ばれ、酸素キャリアにより燃焼され CO_2 に転換する。これによって、燃焼炉からは、高濃度の水蒸気と CO_2 が排出され、分離・回収される。また、揮発分燃焼炉からオーバーフローでガス化炉に落下したキャリアは空気炉に運ばれ、消費されたキャリアの格子酸素を回復させることにより再生される。ケミカルルーピング石炭燃焼技術では、これら一連の化学プロセスが繰り返される。

通常、石炭の熱分解・ガス化では、燃料ガスの他、高分子炭化水素（タール）や炭素析出物、硫黄ガスなどが発生する。これらの汚染物質が CO_2 回収・貯留に悪影響を及ぼすことが懸念される。さらにケミカルルーピングプロセス運転障害や酸素キャリアの失活、大気汚染などの問題を起こす可能性がある。

本論文では主に石炭ケミカルルーピング燃焼プロセスの揮発分燃焼炉に着目し、酸素キャリアの酸化前処理、反応時の水蒸気濃度（Steam/Carbon(S/C) 比）、石炭の熱分解・ガス化により生成する硫黄不純物が、酸素キャリアによる揮発分の燃焼に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、天然鉄チタン鉱物であるイルメナイト(FeTiO_3)を酸素キャリアとして、水蒸気改質条件及び硫黄ガス雰囲気下における酸素キャリアと石炭揮発分との燃焼反応性を詳細に評価した。また、比較試料として、人工酸素キャリア $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ についても検討した。酸素キャリアによる石炭揮発分の水蒸気改質実験は固定層流通式二段反応器を用いて、1173Kで行った。

イルメナイトを酸化前処理することにより揮発分の CO_2 転換率が著しく増加し、タールの生成がほとんど見られなくなることを見出した。イルメナイトは酸化前処理すると比較的緻密な微構造を形成するが、水蒸気改質実験後には、内部及び表面が多孔質化していた。また、イルメナイトは、広範な水蒸気濃度において高い反応性が維持され、S/C 比の増加に伴って炭素析出が大幅に減少す

ることが明らかとなった。イルメナイトは、高 S/C 雰囲気下でも還元状態の FeTiO_3 が比較的安定であるのに対して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の還元状態 FeAl_2O_4 は高 S/C 雰囲気下では再酸化され、水素ガス収量が大幅に増加した。

さらに、固定層流通式二段反応器を用いて、水蒸気改質雰囲気下におけるイルメナイト及び $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の石炭揮発分との反応性への H_2S の影響について検討した。その結果、低濃度の H_2S 存在下では、イルメナイトによる揮発分の燃焼が著しく促進され、 H_2S なしと比べて CO_2 への転換率が向上することを見出した。さらに、様々な H_2S 濃度下において、イルメナイトの 8 サイクル酸化還元テストを行なった結果、低濃度の H_2S 存在下においてイルメナイトの初期還元反応速度が著しく上昇することがわかった。この結果より、イルメナイトの鉄成分の内部から表面への移動を H_2S が促すことで、イルメナイトの燃焼反応性が向上したと推定できる。一方、高濃度の H_2S 存在下では、還元さにより生成した金属鉄が硫化し、硫化鉄 (Fe_{1-x}S) が析出するため、イルメナイトの燃焼反応性が低下するものの、析出した硫化物が次の酸化処理でほぼ完全に除去されることを確認した。 H_2S とキャリアとの反応性は、キャリアの酸化状態（格子酸素）に大きく依存し、格子酸素が豊富な条件では、ほとんどの H_2S が酸素キャリアで酸化され SO_2 ガスとして揮発分燃焼炉から排出されるが、格子酸素が乏しい条件では、イルメナイトの硫化反応が進行し、硫黄成分が空気炉に持ち込まれるため、実際のプロセスでは、空気炉から SO_2 として放出されることが懸念される。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸素キャリアでは、イルメナイトと比べて硫黄析出量が遥かに多く、より硫化しやすい傾向があり、 H_2S による鉄硫化物 (Fe_{1-x}S) の生成の影響により、水蒸気改質雰囲気下における石炭揮発分との燃焼反応性が著しく低下した。

これらの結果より、ケミカルルーピング石炭燃焼プロセスにおいて、十分な量のイルメナイトを高酸化状態に保つことによって、石炭の熱分解・ガス化により生成した揮発分を完全に燃焼することができ、また、高い硫黄被毒耐性を持たせることが可能であることを明らかにした。また、イルメナイトは、人工キャリアと比較して水蒸気との反応性が低いため、高い S/C 比で炭素析出を抑制しながら、安定的な運転が可能であることが示唆された。

学 位 論 文 の 要 旨

Combustion reactivity of ilmenite with coal volatiles under steam reforming atmosphere
水蒸気改質雰囲気下における石炭揮発分とのイルメナイトの燃焼反応性

TSEDENBAL BATTSETSEG 印

Chemical-looping combustion is one of the most promising technologies for generating electricity from coal with high CO₂ capture. Apart from H₂, CO, and CH₄, coal volatiles usually contain various pollutants such as condensable higher hydrocarbons (tar), carbon deposit, and sulfur gas. CO₂ capture and storage may be negatively affected by these pollutants. Moreover, they can damage oxygen carriers and decrease their reactivity, in addition to causing environmental and operational problems.

In this thesis, the combustion reactivity of ilmenite with the coal volatiles under steam reforming and sulfur gas atmosphere was investigated in order to evaluate the behavior of sulfur impurities, higher hydrocarbons (e.g., tar) and carbon depositions. A synthetic oxygen carrier of Fe₂O₃/Al₂O₃ was used for comparison. Steam reforming experiments of coal volatiles with oxygen carriers were carried out in a two-stage fixed-bed reactor. It was found that the CO₂ conversion reactivity of ilmenite was greatly enhanced after pre-oxidation, and there was no tar formation. The internal and external porosity of ilmenite also increased after steam reforming of coal volatiles. Ilmenite showed good performance under the various steam conditions, so that carbon deposition decreased considerably as steam ratios increased. The reduced phase FeTiO₃ of ilmenite was maintained with the addition of steam, and its reactivity was relatively stable compared with the reduced phase FeAl₂O₄ of Fe₂O₃/Al₂O₃.

Sulfur contaminant in coal is an important issue that needs be handled carefully in the coal chemical-looping combustion process. The effect of H₂S on the combustion reactivity of ilmenite and Fe₂O₃/Al₂O₃ with coal volatiles under a steam reforming environment was investigated in a two-stage fixed bed reactor. Ilmenite's combustion reactivity with carbon volatiles was greatly promoted in the presence of H₂S, and more CO₂ was obtained than without using H₂S. However, the reactivity activation of ilmenite decreased with a higher concentration of H₂S due to the formation of sulfur deposits (e.g., Fe_{1-x}S) on the reduced iron particles. Furthermore, eight-cycle redox tests of ilmenite were performed with various concentrations of H₂S. The presence of H₂S greatly enhanced the initial reaction rate of ilmenite. This could be due to that H₂S promotes the migration of more active iron species from the bulk structure of ilmenite to the external surface. While a higher amount of H₂S causes sulfidation on ilmenite, decreasing its combustion reactivity, all the sulfur accumulation on ilmenite can be removed by oxidation.