

5 8 . 様々な炭種の微量元素含有量分布とその放出特性

(出光石炭研) 神原信志、寺前 剛

Distribution of trace elements in various coals and their emission characteristics

Shinji KAMBARA and Tsuyoshi TERAMAE
(Idemitsu Coal Research Labs.)

SYNOPSIS:- Toxic elements, such as boron, selenium, mercury, etc., are present in coals. Recently, boron and selenium regulation in drain from coal-fired power plant was decided, so it is necessary to elucidate their emission characteristics as soon as possible.

More than 100 coals in the world were analyzed content of trace elements. Amount of arsenic, boron and mercury is strongly difference from coal type. Emission characteristics during combustion were also investigated using drop tube furnace. Decomposition rate of boron was lower than that of carbon, however selenium decomposition rate was proportion to carbon conversion. It is seems that boron emission is influenced by coal quality.

1 . 緒言

石炭には地殻に存在する様々な元素が含有しており、それらが環境に暴露された場合、環境汚染や健康被害をもたらす可能性を有している。窒素酸化物や硫黄酸化物、煤塵の排出は、厳しい規制のもと、それらの抑制技術の開発が進歩してきた。今後、さらなる石炭のクリーン利用を考えるにあたり、様々な元素について、その危険性を明確にしていく必要がある。

このような背景から、我々は石炭利用プロセスから排出される様々な有害元素に注意を払う必要がある。すなわち、石炭燃焼プラントから排出される有害元素について、排出メカニズム、排出経路および排出量、その形態（ガス状、粒子状、化学形態）について明らかにし、可能な限り環境負荷を低減する方策をとらなければならない。

最近、火力発電所から海域へ排出される排水中のホウ素およびセレンの濃度規制が追加された。本研究では、石炭に含まれる様々な微量元素の含有量分布を調べるとともに、特にホウ素とセレンに着目し、燃焼過程におけるホウ素とセレンの放出特性について調べたので報告する。

2. 石炭中の微量元素とその含有量分布

石炭は、植物が堆積し地中に埋没、地圧と地熱を長い間受けて生成した物質と考えられている。したがって、石炭には地中に存在するあらゆる元素が含まれることになる。石炭に含有する元素は、その含有量に応じて次の2つに大別される。

主要元素 (major elements): 石炭中に % オーダーで存在するもの

微量元素 (trace elements): 石炭中に ppm 以下で存在するもの

石炭を燃焼すると、これらの元素が様々な形態 (排煙、煤塵、フライアッシュ、石膏、排水) となって環境に排出されることになる。

U.S. National Research Council は、石炭利用プロセスから排出される元素のうち、環境に影響を及ぼす元素を影響度に応じて6つに分類している。

Elements of Major Concern (主に影響を及ぼす元素)

As, B, Cd, Hg, Mo, Pb, Se, C, N, S

Elements of Moderate Concern (ほどではないが影響を及ぼす元素)

Cr, Cu, Ni, V, Zn, F

Elements of Minor Concern (影響を考慮すべき元素)

Ba, Co, Ge, Li, Mn, Sb, Sr, Na, Br

Radioactive Elements (放射性元素)

Po, Ra, Rn, Th, U

Elements of Concern, but with Negligible Concentrations (影響あるがほとんど無視しうる微量の元素)

Ag, Be, Sn, Tl

Elements of No Immediate Concern (現状考慮しなくとも良い元素)

~ 以外の元素

以上の知見から、我々は特に の元素についてその排出特性を明らかにしなければならない。しかし、主要元素 (C,N,S) を除けば、その排出特性はほとんど定量的な解明がなされていないのが現状である。

まず、これらの微量元素が石炭中にどの程度含有されているか、世界中の118 銘柄について分析した結果を Table.1 に示す。また、Fig.1 および Fig.2 には各元素の平均含有量および変動係数を示した。これらの図表には、比較として ACARP の調査結果も示してある。

これらの図表から、微量元素の中ではホウ素、クロム、鉛、セレン、ヒ素の含有量が多く、さらにヒ素、セレン、ホウ素、水銀の含有量は炭種による違いが特に大きいことがわかる。したがって、ホウ素やセレンの挙動解明においては、炭種の影響も考慮するべきであることがわかる。

Table 1 118 銘柄の微量元素含有量分布

Elemnts	This study 1			ACARP Report (1996) 2		
	Range(mg/kg, db)	Average	CV*	Range(mg/kg, db)	Average	CV
Hg	<0.01-0.19	0.047	0.87	0.03-0.19	0.091	0.60
Se	<0.1-8.8	1.8	1.15	0.15-5.0	2.15	1.05
B	3.9-114	30	0.97	11-123	47	0.66
As	<0.1-15	2.1	1.25	0.36-9.8	2.69	0.92
Cd	<0.1-0.24	0.1	0.25	0.01-0.19	0.093	0.42
Cr	2.2-39	15.9	0.56	2.9-34	17.6	0.47
Pb	0.2-23	8.5	0.65	1.1-22	7.0	0.55

1 : 118coals were analyzed. Fuel ratio is 0.89 to 5.73

2 : Data from Australian Coal Association Research Program.

*CV: coefficient of variation

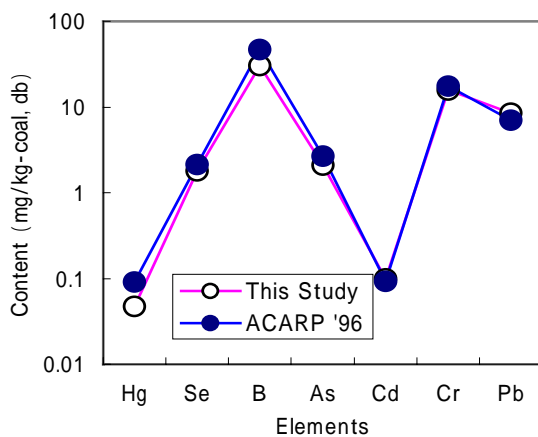


Fig.2 各元素の平均含有量の比較

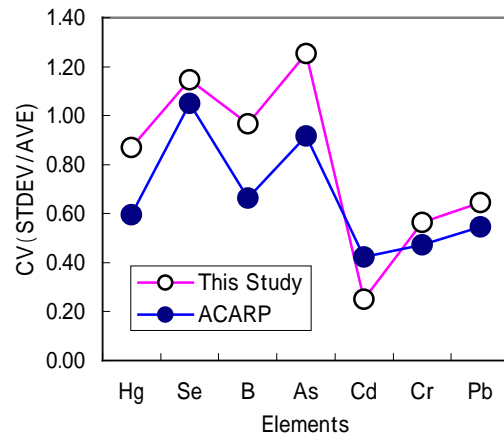


Fig.3 各元素の変動係数の比較

3. ホウ素とセレンの放出挙動

石炭燃焼プラントから排出される微量元素挙動を解明するためには、燃焼中の挙動、フライアッシュなど灰に固定される割合、脱硫装置などで排水に移行する割合を定量的に把握することが必要である。

本研究では、まず管状炉(Drop Tube Furnace)を用いて、900、1100、1300における燃焼率とホウ素放出率およびセレン放出率の関係を調べた。尚、粒径は200-300meshに調整、酸素濃度は7.0%一定とした。炭種は、燃料比1.0(A)、1.6(B)、1.8(C)の3つの瀝青炭である。

Fig.4 および Fig.5 には、3炭種のホウ素およびセレン放出率を燃焼率(Carbon conversion)に対してプロットした結果を示す。

Fig.4 から、ホウ素は燃焼率よりも遅い速度で放出することがわかる。一方、セレンは概ね燃焼率に比例して放出されることがわかる。両者ともに炭種による違いは認められるが、一般的な傾向としてこのようにとらえることができよう。

また、Fig.4 および Fig.5 の結果は、揮発成分中のホウ素は非常に少ないがセレンは揮発分に比例するかそれ以上の量が放出されるであろうことも推察できる。

ホウ素単体の融点は高く（2092）耐火性の高い物性をもち、本実験条件 900 ～ 1300 程度の温度で結晶性ホウ素が分解することは考えられない。すなわち、Fig.4 の結果は、石炭中のホウ素はいろいろな化合物で存在しているであろうことを示している。ホウ化物には化学量論的にも 200 種類以上の化合物が考えられるため、石炭中のホウ化物の形態の特定は極めて難しいが、主要な化合物としてホウ酸塩鉱物が考えられる。したがって、ホウ素の放出挙動の説明には、鉱物の影響を考える必要があるかも知れない。

一方、セレンは燃焼率とほぼ同率で放出される傾向であり、石炭中のセレン存在状態の影響はホウ素ほど大きくないことがわかる。セレンの結合形態は XANES により推定できるが、測定・検討した結果、亜セレン酸塩がほとんどであると推定された。

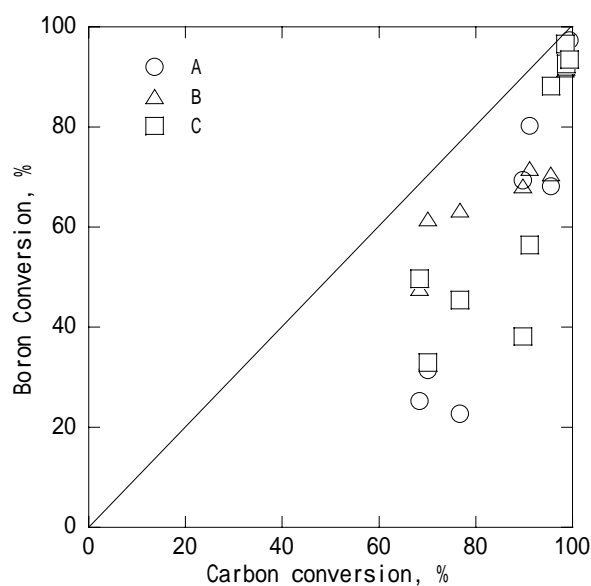


Fig.4 燃焼率とホウ素放出率の関係

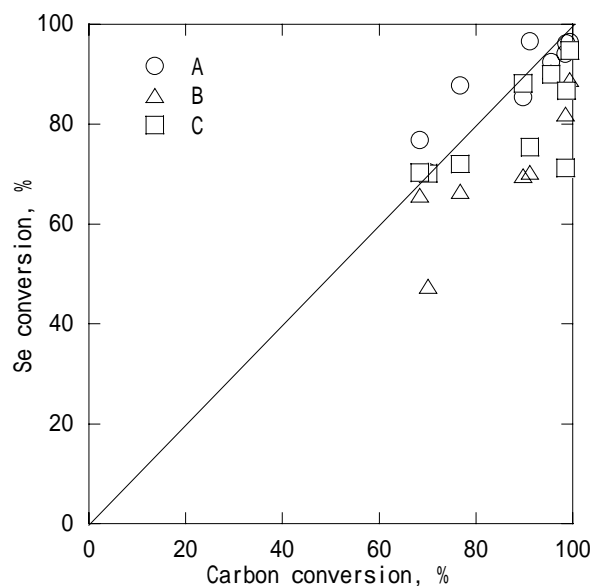


Fig.5 燃焼率とセレン放出率の関係

4. まとめ

石炭火力発電プラントにおける微量元素挙動を定量的に把握するために、まず様々な炭種の微量元素含有量分布を分析し、その特徴を把握した。次にホウ素とセレンの燃焼中における放出挙動を測定し、各々の特徴を把握した。今後、基礎的な試験を重ね、固体 / 気体への分配率を予測する論理を構築する予定である。