

P225

微粉炭燃焼で生成するフライアッシュ組成の特性化

Characterization of coal fly ashes composition generated by pulverized coal combustion

遠藤 倫子^{1*}・ 神原 信志¹・隈部 和弘¹・ 守富 寛¹

ENDO, Michiko^{*}, KAMBARA, Shinji¹, KUMABE, Kazuhiro¹, MORITOMI, Hiroshi¹

¹ 岐阜大学大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

1. 緒言

石炭は微量ながら As, Se, B などの有害元素を含有し、石炭利用プロセスにおいては、気相(排ガス)、固相(フライアッシュや石膏)、液相(脱硫排水)に分配され、その一部は環境中に排出される。石炭火力発電プロセスで発生するフライアッシュは、その大部分が電気集塵機で集塵され、セメント製造などへの有効利用または管理型埋立処理が行われる。管理型埋立処理場においては、フライアッシュから溶出する様々な化学成分の流出を抑制するため、今後なんらかの積極的な対策が求められるようになってくるものと予想される。

我々はこれまで、微粉炭燃焼フライアッシュから溶出する微量元素の特性を調べてきた^{1,2)}。その結果、微量元素の溶出量は、溶媒 pH によって大きく変化し、溶媒 pH の増加によって溶出量が増加するタイプと溶媒 pH の減少によって溶出量が増加するタイプの 2 タイプに分類できることを明らかにした。周知のとおり、微粉炭火力発電プラントでは多種類の炭種が使用されており、それらのフライアッシュがどのような微量元素溶出特性をもつのか、事前に判断することは環境管理上、重要である。

本研究では、様々な炭種のフライアッシュ (FA) の溶出液 pH を調べ、微量元素溶出特性との関連を定量的に明らかにすることを目的としている。ここでは、微粉炭火力発電プラントの低低温電気集塵器で収集された 14 炭種のフライアッシュについて、環告 13 号試験に準拠した溶出試験を行った。炭種別および集塵室別の溶出液の pH および溶出試験前後の灰組成を調べ、溶出液 pH を決定する因子について検討した。

2. 実験方法

2.1. 微粉炭燃焼プラントからのフライアッシュサンプリング

Fig. 1 に試料のサンプリングを行った微粉炭火力プラントの構成と 100% 負荷での平均的な排ガス温度を示す。プラントはボイラ、脱硝装置、低低温 EP、湿式脱硫装置 (石灰-石膏法)、煙突から成り、途中にエアヒータ (AH) とガス-ガスヒータ (GGH) の 2 つの熱交換器が設置されている。低低温 EP は排ガスの流れ方向に対し 3 つの室から構成されており、それぞれ 1S, 2S, 3S と呼ぶことにする。1S では流入したフライアッシュの約 85 wt% が、2S では約 10 wt% が、3S では約 5 wt% が集塵される。微粉炭燃焼で発生する粒子は、低低温 EP で集塵されるフライアッシュのほか、ボイラ底部から排出されるボトムアッシュ、ボイラ出口ホッパーから排出されるフライアッシュ、排ガス再循環ラインに設置されたマルチサイクロンで収集されるフライアッシュがある。サンプリングは、定常状態とコンタミネーションの防止に留意し、これらすべての粒子について行った。すなわち、100% 負荷のもと、給炭量や NO_x 濃度、SO₂ 濃度がほぼ一定となったところを燃焼の定常状態とみなし、その 48 時間後、コンタミネーションのない粒子とみなしてサンプリングを行った。

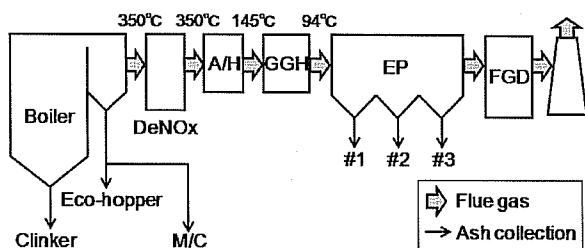


Fig.1 Configuration of the plant and ash collection points

2.2. 試料の分析

Table 1 に試料分析の一例を示す。原炭および 1S-3S のフライアッシュについて、Table 1 に示す項目について分析を行った。フライアッシュの平均粒径は、1S から 3S に向かって小さくなるのが特徴的である。また、灰組成変化の観点では、CaO は 1S から 3S に向かって少なくなる傾向および SO₃ は逆に多くなる傾向が見られる。

Table1 原炭性状とフライアッシュの性状

サンプル名	単位	ベース	原炭	灰 1 区	灰 2 区	灰 3 区	
全水分	wt%	ar	8.5				
HGI		a.d	65				
発熱量	kcal/kg	a.d	6750				
工業灰分分析	水分	wt%	a.d	2.8	0.1	0.0	0.1
	灰分	wt%	a.d	14.7			
	揮発分	wt%	a.d	26.6			
	固定炭素	wt%	a.d	55.9			
燃料比		—	2.10				
未燃分	wt%	d.b		2.31	2.27	0.68	
元素分析	炭素	wt%	d.a.f	84.74			
	酸素	wt%	d.a.f	4.78			
	窒素	wt%	d.a.f	1.98			
	燃焼性硫黄	wt%	d.a.f	0.22			
全硫黄	wt%	d.b	0.32	0.08	0.09	0.16	
	灰中硫黄	wt%	—	0.87	0.01	0.07	0.1
ボタン指数	—	a.d	1 1/2				
灰溶融温度	酸化点	°C	—	>1500			
	融点	°C	—	>1500			
	溶流点	°C	—	>1500			
	還元融点	°C	—	>1500			
灰組成	SiO ₂	wt%	—	46.00	47.83	47.02	47.24
	Al ₂ O ₃	wt%	—	35.27	35.88	35.76	34.21
	TiO ₂	wt%	—	1.63	1.69	1.72	1.58
	Fe ₂ O ₃	wt%	—	4.05	4.10	4.20	5.71
	CaO	wt%	—	3.57	3.55	3.26	3.83
	MgO	wt%	—	0.98	0.94	0.98	1.12
	Na ₂ O	wt%	—	0.32	0.28	0.35	0.49
	K ₂ O	wt%	—	0.92	0.99	1.04	1.00
	P ₂ O ₅	wt%	—	1.07	0.95	1.36	2.00
	MnO	wt%	—	0.03	0.03	0.02	0.05
V ₂ O ₅	wt%	—	0.05	0.05	0.05	0.05	
SO ₃	wt%	—	2.16	0.02	0.18	0.25	
平均粒径	μm	—		35.0	16.1	2.1	
溶出水 pH		—		11.7	11.6	5.0	

2.3. 溶出試験

試料 1.0 g 前後を入れた栓付き試験管に、蒸留水 10 ml を加え、200 rpm, 30 分間、振とう機にかけた。溶出試験後の試料は、減圧ろ過器で回収し、組成分析のために 107°C で乾燥した。

14 炭種の 1S, 2S, 3S のフライアッシュについて溶出試験を行い、溶出液の pH を測定した。また溶出前後の灰組成を XRF により分析した。

3. 結果および考察

3.1. 集塵室別 B/A 比の変化

Fig.2 に、11 炭種のフライアッシュについて 1S, 2S, 3S の B/A 比の変化を示す。B/A 比は、灰成分のうち塩基性成分と酸性成分の比を意味し (次式)、Table 1 に示した灰組成分析結果を用いて計算した。

$$B/A = \frac{(CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)}$$

多くの炭種で 1S から 3S に向かって B/A 比は小さくなった。これは主に CaO の含有率減少の影響によるものである (Table 1)。このような B/A 比の変化は、溶出液 pH に直接影響を及ぼすものと考えられる。

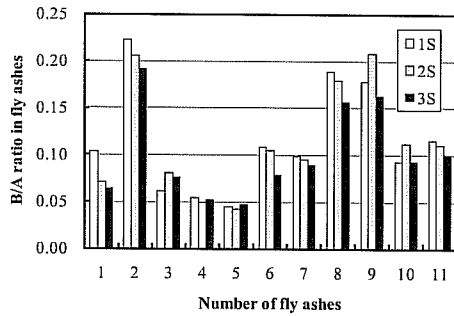


Fig.2 Variation in B/A ratio for different fly ashes collected at 1S, 2S, and 3S.

3.2. 炭種および集塵室別の pH 変化

Fig.2 は 14 炭種のフライアッシュ (1S~3S) について溶出試験を行い、その溶出液 pH を調べた結果である。溶出液の pH は炭種により大きく異なり、1S の溶出液 pH は 7.32~13.02 の範囲にあった。全体的な傾向として、1S から 3S に向かって溶出液 pH は低くなる傾向にあるが、1S の溶出液 pH が 12 以上の場合、2S, 3S の pH 変化は小さくなる。

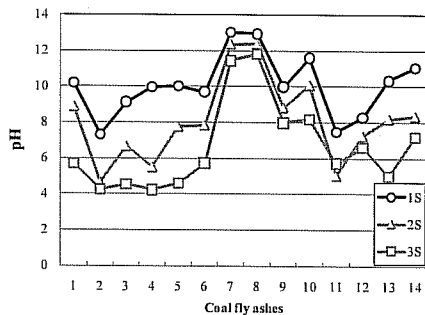


Fig.3 Variation in pH for different fly ashes collected at 1S, 2S, and 3S.

3.3. 溶出前後の灰組成変化と pH

溶出液 pH を支配する灰組成を特性化するために、溶出前後の灰組成変化 (Table 1 に示した組成) を比較した。Fig.4 はフライアッシュ中 CaO の含有量を溶出前と溶出後で比較した図である。明らかに CaO は溶出試験後多くの炭種で減少しており、CaO が溶出液 pH に大きく影響していることがわかる。この他、アルカリ土類金属 (Mg, Na) の溶出も少し認められたが、CaO の溶出に比較するとごくわずかなレベルであった。一方、酸性成分では SO₃ の溶出が顕著であった。

以上の結果から、溶出液 pH は、B/A 比あるいは Ca+S が影響するものと考えられる。

Fig. 5 は 14 炭種について、B/A 比と溶出液 pH の関係を 1S, 2S, 3S 各々についてプロットした図である。B/A 比が低い炭種ほど pH が低くなる傾向が見られるが、各室で比較すると同じ B/A 比でも pH は大きく異なり、一般的な整理は困難である。

3.4. 溶出液 pH の支配因子

溶出前後の灰組成成分の測定と比較から、主要な溶出成分は、どの炭種についても Ca²⁺ と SO₄²⁻ であることがわかった。そこで溶出

液は Ca(OH)₂ と H₂SO₄ の混合液であると仮定して pH を計算した。

Fig.6 は、溶出前フライアッシュの Ca/SO₄ モル比から計算した pH (実線) と実測値を比較した図である。計算値と測定値は概ね傾向が一致し、Ca/SO₄ モル比が溶出液 pH の主な支配因子であることが明らかとなった。

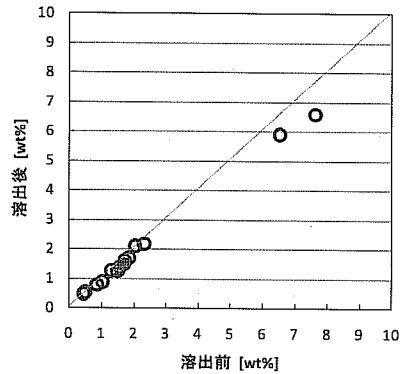


Fig.4 Comparison of CaO content before and after leaching.

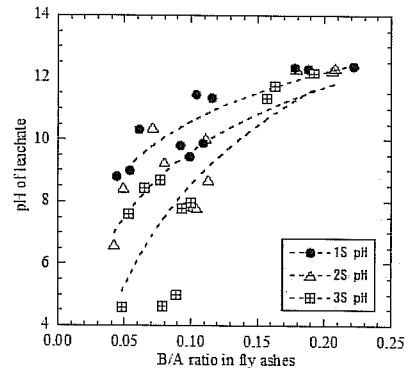


Fig.5 Effect of B/A ratio on pH of leachate for 1S, 2S, and 3S.

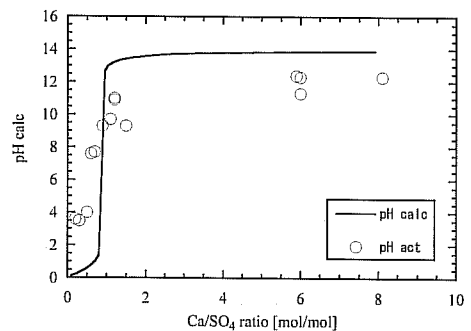


Fig.6 Comparison between actual pH and calculated pH.

4. 結言

微粉炭燃焼火力発電プラントから採取されたフライアッシュの溶出液 pH を決定する因子を探索した。溶出液 pH は炭種によって大きく異なり、1S から 3S にかけて溶出液 pH は小さくなった。溶出前後の灰組成成分の測定と比較から、主要な溶出成分は Ca²⁺ と SO₄²⁻ であることがわかった。Ca/SO₄ モル比が溶出液 pH の主な支配因子であることが明らかとなった。

参考文献

1. A. Iwashita et al., *Fuel* **84**, 479-485 (2005).
2. A. Takeyama et al, 第 46 回石炭学会会議講演論文集 No.48 (2008).