

49 微粉炭火力プロセス内におけるホウ素分配メカニズム

(岐阜大)○神原信志, 守富 寛

Partitioning mechanisms of boron in a coal fired power plant

○Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)

SYNOPSIS

Boron is an environmental harmful element because high boron concentrations give toxic effects on land plants. In Japan, boron concentration in waste water discharging to sea, namely, boron concentration in waste water from wet flue gas desulphurization system in coal fired power plants have been regulated less than 230 ppm since 2002. Therefore, the partitioning behavior of boron in pulverized coal fired processes is an important issue for Japanese coal users. This paper describes the boron partitioning behavior for twelve different coals in a large-scale pulverized coal fired power plant. To explain the behavior and coal quality impacts, boron release behavior and boron functionalities are investigated by DTF combustion tests and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements.

1. 緒言

石炭には様々な元素が含まれており、石炭火力発電プロセスにおいて、それらは排ガス、フライアッシュ (FA)、排水として環境に放出される。これらの元素には人体や環境に有害なものも含まれる。しかしながら、それらの分配・排出挙動とそのメカニズムおよびそれに及ぼす炭種の影響は明らかになっておらず、微量元素の排出について定量的に把握するまでに至っていない。本報では、2002年に水質汚濁防止法改正により規制が開始されたホウ素に着目する。微粉炭燃焼発電プロセス内でのホウ素の分配メカニズムを明らかにするため、プラント内での分配挙動と FA に分配されたホウ素の化学結合形態を溶出試験と XPS 分析から検討した。

2. 実験方法および試料

2.1 試料

Table 1 に示す 12 炭種についてプラント内分配挙動を調べた。このうち分配挙動が特徴的な 3 炭種について、溶出試験および XPS 分析を行った。

Table 1. Proximate analysis and boron content for 12 coals.

Coal	Proximate analysis, wt%, ad				FR	B content mg/kg, db	Produced country
	Mois.	Ash	VM	FC			
A	7.1	7.4	43.2	42.3	0.98	114	Indonesia
B	3.8	15.2	30.8	50.2	1.63	40	Australia
C	4.3	10.8	30.4	54.5	1.79	43	Australia
D	2.4	14.4	26.8	56.4	2.10	43	Australia
E	2.5	14.0	30.6	52.9	1.73	42	Australia
F	2.6	15.0	26.4	56.0	2.12	18	Australia
G	4.9	7.1	41.8	46.2	1.11	109	Indonesia
H	2.6	17.3	27.0	53.1	1.97	24	Australia
I	2.8	12.5	33.9	50.8	1.50	36	Australia
J	2.0	12.6	35.0	50.4	1.44	32	Australia
K	4.2	11.1	32.4	52.3	1.61	42	Australia
L	2.6	15.2	33.1	49.1	1.48	50	China

2.2 プラント内サンプリング

Fig. 1 にホウ素分配挙動について調査した微粉炭火力発電プラントのフローを示す。ホウ素 Input は、ミルから供給される微粉炭中ホウ素のみである。Output は、ボトムアッシュ、マルチサイクロンアッシュ、電気集塵機フライアッシュ、石膏、脱硫排水、煙突排ガスであり、12 炭種についてこれらのサンプルを採取し、ホウ素含有量を測定した。

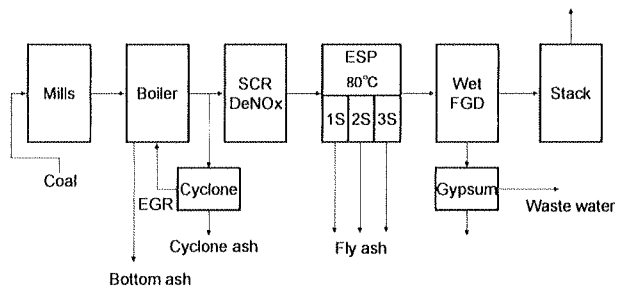


Fig. 1 Outline of a pulverized coal fired power plant.

3. 結果および考察

3.1 ホウ素分配挙動

Fig.1 に示した採取サンプルについてホウ素含有量を測定したところ、ほとんどが ESP フライアッシュと脱硫排水に分配されることがわかった。ホウ素は揮発性が高く、グループ II と III の中間的な特性を持つことが知られているが、脱硝装置前マルチサイクロンでもホウ素含有量はわずかであったことから、ホウ素は排ガス温度の低下する低低温電気集塵機の領域で FA に凝縮するか電気集塵機をガス状で通過し、湿式脱硫装置排水に溶け込む挙動をとって

いることがわかった。

Fig.2 には、12 炭種のホウ素の FA 分配率と脱硫排水への分配率を示す。4 炭種 (A, D, G, H) はホウ素マスバランスが極端に悪いが、これは主に脱硫排水量の計測の困難さに主因がある。分配率を詳細に見ると、炭種によって大きく異なり、FA には 10~60% 程度が分配され、残りは脱硫排水に分配されている。これは、炭種によっては脱硫排水中ホウ素濃度が極めて高くなり、放流水中ホウ素濃度が規制値を越える炭種もあることを示している。

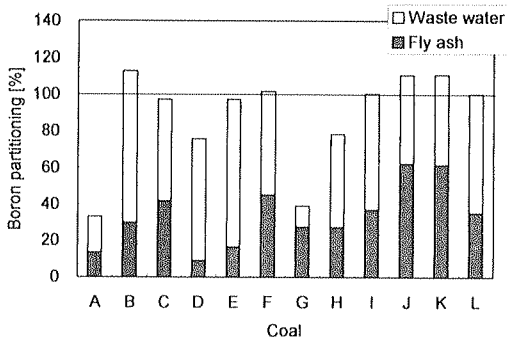


Fig.2 Boron partitioning to fly ash and waste water.

3.2 B の溶出特性

湿式脱硫装置には、ガス状のホウ素と電気集塵機で捕集されなかった FA がはいる。煙突出口排ガスのホウ素濃度は分析下限以下であったことから、ホウ素分配挙動に及ぼす炭種の影響としては、FA 分配率の違いのほか、脱硫装置内における FA 中ホウ素の溶出の違いが考えられる。そこで、FA 中ホウ素の溶出試験および XPS 分析を行い、その特性化を行った。

溶出試験は、環告 13 号の試験方法を参考に固液比:10 倍で行なった。溶出試験時間は、0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 h に変化させた。各々の溶出試験後の試料は、ろ過・乾燥後、ICP によりホウ素含有量を測定、溶出率を算出した。

Fig. 3 に溶出試験時間に対する B 溶出率の変化を示す。FA(a)(e)は迅速に B が溶出し、約 1h で溶出率 100% に達する。一方、FA(b)は溶出時間 4 h でも 50% の B 溶出率である。これより、溶出しやすい B 形態とそうでない B 形態が FA に存在することが推定される。

Fig.4 (上) には、溶出試験前の FA(e)の B 1s スペクトルを、また Fig.4 (下) には、溶出試験後のスペクトルを示す。B 形態は 185 eV および 188 eV の 2 つに観測された。溶出試験後の試料には、185 eV のピークが消失し、188eV のピークのみ観測される。これより、188eV のピークは非水溶性の B 化合物、185 eV のピークは水溶性の B 化合物であるといえる。

185 eV のピークをもつ水溶性 B 形態を同定するため、微粉炭燃焼場での化学平衡計算を HSC Chemistry 5.0 を用いて行なった。考慮した化合物は 595 種の B 化合物である。ここでは詳細を示さないが、低低温 ESP の温度領域では、水溶性のホウ素形態はホウ酸 (H_3BO_3) である可能性が高いことがわかった。

これらの結果を総合して、Fig.5 に微粉炭燃焼プロセス内におけるホウ素分配メカニズムをまとめた。燃焼により石炭中のホウ素の約 95% は揮発し、その 10~62% が FA にホウ化アルミニウム (188eV) とホウ酸 (185eV) として凝縮し、ガス状ホウ素と FA 中ホウ酸は脱硫排水に溶け込む。

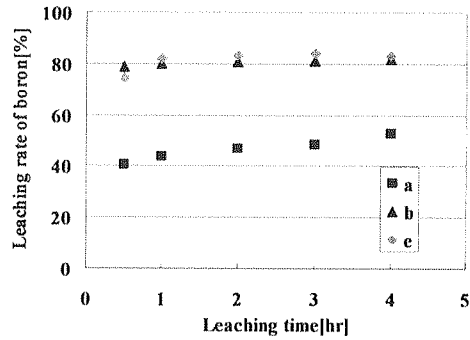


Fig.3 Leaching fraction of boron for FA (a), FA (b) and FA (c)

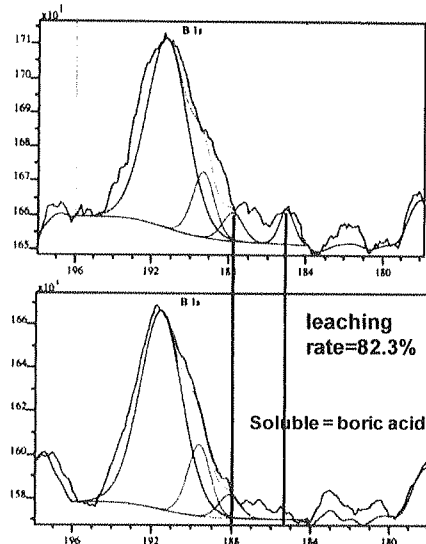


Fig.4 B 1s spectra of FA(e) before and after leaching tests.

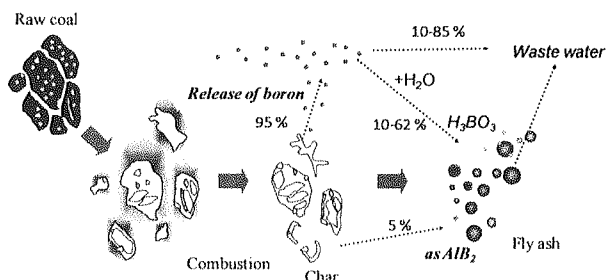


Fig.5 Partitioning mechanisms of boron in combustion.