

# 微粉炭燃焼プロセスにおける 微量金属の分配挙動

神 原 信 志

## 1. はじめに

石炭には炭素、水素、窒素、硫黄などの主要元素のほか、ppmからppbオーダーの水銀、ヒ素、ホウ素、セレンなど様々な微量金属が含まれており、それらが環境中に暴露されたり生体に蓄積した場合、環境汚染や健康被害をもたらす可能性がないとは言えない。我々は石炭利用プロセスから排出される様々な有害微量金属に注意をはらう必要があり、その排出経路や排出量、化学形態について定量的に明らかにし、環境負荷をできる限り低減する方策をとらなければならない。

近年、水質汚濁防止法施行令の一部改正があり、石炭火力発電所から海域へ排出される排水中のホウ素やセレン濃度の規制が追加されたり、その他の元素の排出量に対しても関心が高まってきている。しかし、欧米に比較して我が国における微量金属の挙動や排出に関する調査・研究は十分とはいえず、その必要性が高まってきている。

ここでは、微粉炭燃焼プロセスにおける微量金属の挙動、特に石炭利用事業者から関心をもたれているホウ素、セレン、ヒ素に着目しながら、その知見について整理し、今後の課題と対策技術について展望する。

## 2. 微粉炭燃焼プロセスにおける微量金属の挙動

### 2.1 プロセス内微量金属挙動の特徴

微粉炭燃焼プロセス内の微量金属の挙動に関する研究は、Andrenら(1975)による実プラント内でのセレン挙

動に関する研究<sup>1)</sup>を皮切りに、石炭利用に関する研究が盛んとなった1980年から1990年代にかけて様々な元素を対象に研究がなされており、それらのレビューはIEA Coal Research publications<sup>2,5)</sup>にまとめられている。国内では、1980年から4年間、環境庁大気保全局(当時)が化学工学協会(当時)に委託して実施した「石炭種別大気汚染負荷評価」プロジェクトが微量金属挙動研究の草わきの研究である<sup>6)</sup>。

微量金属挙動に関する研究は、石炭中の微量金属の起源と存在形態、分析法、燃焼中放出挙動、プロセス内マスバランス、化学形態、溶出特性、低減法・固定化、自然環境や健康への影響という分野にまとめることができる。なかでもプロセスから環境中に排出する微量金属という観点では、燃焼プロセス内マスバランスの知見が重要となる。

微粉炭燃焼プロセスへの微量金属のインプットは、

- ・石炭中微量金属
- ・石灰石など脱硫剤中の微量金属
- ・プロセス用水中の微量金属

が考えられ、アウトプットとしては、

- ・ボトムアッシュ
- ・フライアッシュ(エコノマイザ、電気集塵器、エアヒーターなどで回収されるもの)
- ・石膏(脱硫生成物)
- ・脱硫排水
- ・煙突からの排ガスおよび微粒子

が主にあげられる。微量金属のマスバランス、すなわち分配挙動とは、インプットされた微量金属がアウトプットとしてどこにどのような割合で配分されるのかを意味する。ボトムアッシュやフライアッシュは管理型の埋立て処理がなされるが、溶出した微量金属は環境基準以下ではあるが環境中に排出される。脱硫排水や煙突排ガス中も同様に環境中に排出される。

実プラント内のマスバランスについては、Maier<sup>7)</sup>、Meij<sup>8)</sup>、Yokoyamaら<sup>9,10)</sup>、Sander<sup>11)</sup>のデータがよく知られている。図1に、デンマークの350 MWe発電プラント(脱硫方式はSDA: Spray dry absorption)におけるホウ素とヒ

Trace Metals Partitioning during Pulverized Coal Combustion Processes

Shinji KAMBARA (正会員)

1993年 3月 群馬大学大学院生産工学専攻博士後期課程修了(工学博士)

現在 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 助教授

連絡先; 〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

E-mail kambara@cc.gifu-u.ac.jp

URL <http://apchem.gifu-u.ac.jp/~energy/>

2006年5月8日受理

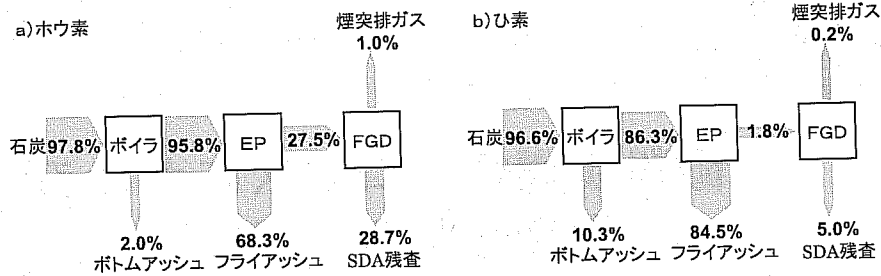


図1 微粉炭燃焼プラント内におけるホウ素 (a) とひ素 (b) の分配挙動<sup>11)</sup>

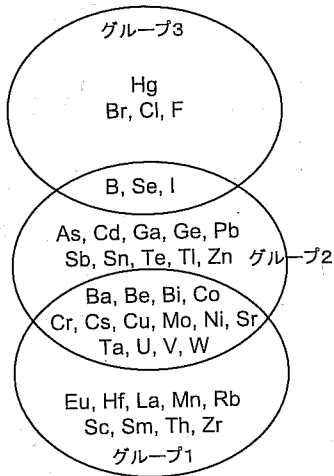


図2 燃焼・ガス化中における微量元素挙動の分類<sup>2)</sup>

素の分配挙動<sup>7)</sup>を例として示す。ホウ素の場合、ボトムアッシュや排ガスには1-2%程度しか分配されず、フライアッシュに約70%、SDA残渣に約30%が分配される。ここには示さないがセレンもホウ素と同様の傾向である。一方、ひ素はボトムアッシュとフライアッシュにそれぞれ約10%、約85%分配され、微量元素の種類によってプロセス内の挙動は大きく異なることがわかる。

微粉炭燃焼プロセス内の微量元素の挙動は、その揮発性と凝縮性が大きく影響するとされ、多数の研究者の研究結果<sup>7-15)</sup>をもとに図2のようにまとめられている<sup>2)</sup>。すなわち、グループ1は非揮発性(凝縮性)元素であり、これらの元素はボトムアッシュやフライアッシュに主に残留する。グループ2は半揮発性元素、グループ3は揮発性元素で主に気相に存在するか、あるいは湿式脱硫装置内で液相に移行する元素である。図2中、B, Se, Iのようにグループ1とグループ2に属する元素は、文献によっては(燃焼プロセスが異なるために)どちらかに分類される元素を意味している。

図1にもどると、ホウ素・セレンはグループ1と2、ひ素はグループ2に属し、元素の揮発性とその挙動と深く関連していることがわかる。しかし、個別の燃焼プロセス内の微量元素の挙動を定量的に把握するとすると、実際には燃焼方式(粒径、バーナー、炉構造、空気比)や集塵装置、脱硫・脱硝装置のシステムが少なからず影響を与えるた

め、それぞれのプロセスについて分配挙動を調査することが必要である。

## 2.2 プロセスの違いによる微量元素挙動の特徴

ある単一のプロセスで微量元素の挙動を調べた研究は非常に多いが<sup>16)</sup>、プロセスの違いの影響を検討した研究は少ない。国内では、(社)産業環境管理協会が平成10年度から平成12年度の3年間で実施した調査が、燃焼方式と微量元素排出の関連を調べた数少ない報告である<sup>17,18)</sup>。この調査では、燃焼方式の違いとして微粉炭燃焼(PC: Pulverized coal combustion)と流動層燃焼(FBC: Fluidized bed combustion)が、集塵装置の違いとして電気集塵器(EP: Electrostatic precipitators)とバグフィルター(Bag house)が、また排煙脱硝装置(SCR: Selective catalytic reduction)の有無および排煙脱硫装置(FGD: Flue gas desulphurization)の有無および方式の違いが微量元素排出にどのように影響するかを調べている。

調査結果を要約すると、どのプラントにおいてもグループ1の非揮発性元素はボトムアッシュやフライアッシュに多く分配されること、流動層燃焼では微粉炭燃焼に比較して燃焼温度が低いため、ボトムアッシュに分配される割合が高いこと、さらに気泡流動層と循環流動層では、気泡流動層燃焼の方が高い分配率となることを示している。また、燃焼温度(燃焼方式)、電気集塵器の操作温度や脱硝・脱硫装置のシステムの違いがプロセス内の温度分布に影響するため、特に半揮発性や揮発性の元素の分配挙動がプラント間で大きく異なることも示している。環境浄化システムの効果については、電気集塵器に比較してバグフィルターの方がすべての元素について回収率が高いこと、FGDがないプラントでは揮発性元素(グループ3)の排出が高いことを明らかにしている(具体的なデータは本特集の守富著図1を参照されたい)。Meijの結果もEP+FGDシステムでは、ほとんどの種類の微量元素は固体側に回収されると報告している<sup>8)</sup>。

プロセスの違いによる微量元素の分配挙動の変化は、プロセス中温度分布と集塵装置や湿式脱硫装置のシステムの違いが主因子であり、グループ2とグループ3の元素の挙動の変化が特に大きいとまとめることができるが、まだ定量的な整理に至っていないのが現状である。

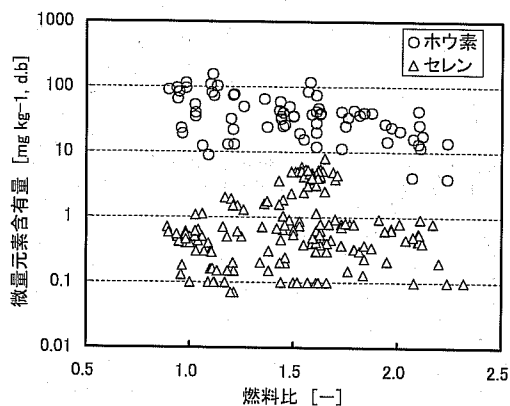


図3 100炭種以上の原炭中ホウ素含有量とセレン含有量

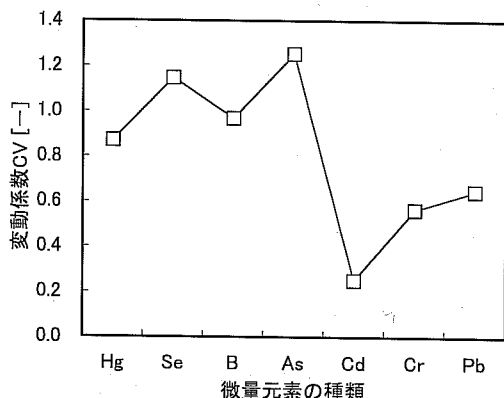


図4 120炭種の微量元素含有量の元素別変動係数

### 2.3 炭種からみた微量金属挙動の特徴

わが国で使用される石炭のほぼすべてが輸入炭であり、その炭種数は100種以上にもほなる。1つのプラントで30種以上の炭種を使用することも珍しくないため、炭種が微量金属の分配挙動におよぼす影響についての知見が特に重要となろう。しかし、炭種の影響について検討した例は極めて少なく、Mardon and Howerによる研究<sup>19)</sup>があるのみである。ここでは、筆者らの調査結果<sup>17,18)</sup>をもとに炭種の影響について知見を述べる。

まず、微量金属が石炭中にどの程度含有されているか、国内の微粉炭火力発電に使用される瀝青炭と亜瀝青炭120炭種<sup>19)</sup>の原炭中のホウ素およびセレン含有量の分布を燃料比を指標として図3に示す。ホウ素含有量は、約10-100 mg·kg<sup>-1</sup>であり炭種によって異なるとともに、燃料比が小さい炭種ほどホウ素含有量は増加する傾向がみられる。これはホウ素が石炭微細組織成分であるビトリナイトに多く含有するためである<sup>20)</sup>。セレン含有量は0.1-10 mg·kg<sup>-1</sup>に分布し、炭種によって実に100倍もの大きな差がみられる。セレンは石炭の有機質と無機質の両方に存在し<sup>21)</sup>、硫黄分との関連もあるため<sup>22)</sup>、燃料比や石炭ランクなどの指標とは無関係なのであろう。

図4には、図3で示した炭種の各種微量金属の変動係数(CV: coefficient of variation = 標準偏差/平均値)を示す。水銀、

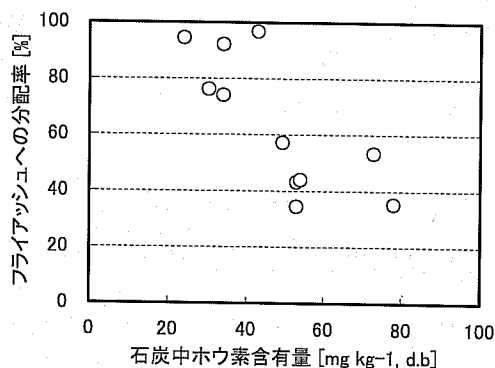


図5 フライアッシュへのホウ素分配率におよぼす炭種の影響

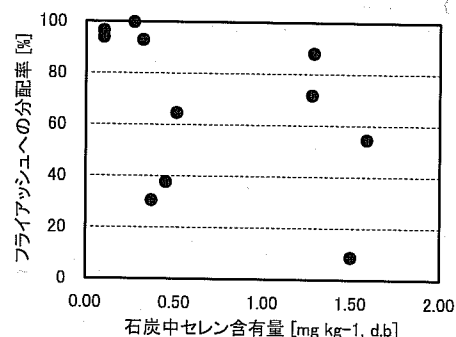


図6 フライアッシュへのセレン分配率におよぼす炭種の影響

セレン、ホウ素、ひ素は変動係数が高く炭種によって含有量に大きなばらつきがあることを示している。これらの元素はグループ2と3に属するため(図2)、プラントや環境浄化システムの影響も受けやすいうえ、炭種の影響も大きいことが容易に予想できる。

図5および図6には、ある中型微粉炭火力プラントにおけるフライアッシュへの分配率(石炭中微量元素がフライアッシュに分配された割合)をホウ素とセレンについて示す。特にホウ素のフライアッシュへの分配率は、ホウ素含有量の増加とともに減少する傾向がみられるが、明確な関連を見いだせるものではなく、セレン分配率ではその含有量との間には全く相関はない。このように、微量元素の分配挙動におよぼす炭種の影響はあきらかではなく、プラントの影響も含め定量的に把握することが急務の課題であらう。

### 3. おわりに

我が国では年間約1億6千万トンの石炭が消費され、うち電力事業や産業エネルギー用として一般炭8千万トン強が使用されている(2003年度)。これらの石炭は、オーストラリアやインドネシアを主として様々な国々から数多くの炭種が輸入されている。それゆえ、炭種別の微量元素含有量のみならず微量元素分配挙動におよぼす炭種の影響を把握することが石炭ユーザーにとって最も関心が高いといえる。炭種やプロセスの影響が定量的に明らかになれば、石炭利用事業者は微量元素排出に対し論理的な思考をもって

対処できるであろう。このためには、かつて窒素酸化物の生成メカニズム研究や抑制・対策研究が行われた以上に基礎研究の積上げが必要である。

#### 引用文献

- 1) Anderson, A.W. *et al.* : *Env. Sci. Tec.*, 9(9), 856-858 (1975)
- 2) Clarke, L. B. and Sloss, L. L. : Trace elements - emissions from coal combustion and gasification, IEA Coal Research, London, UK (1992)
- 3) Davidson, R.M. and Clarke, L. B. : Trace elements in coal, IEA Coal Research, London, UK (1996)
- 4) Davidson, R.M. : Modes of occurrence of trace elements, IEA Coal Research, London, UK (2000)
- 5) Davidson, R.M. : How coal properties influence emissions, pp.41-45, IEA Coal Research, London, UK (2000)
- 6) 定方正毅, 岡崎健 : *化学工学*, 51(11), 822-827 (1987)
- 7) Maier, H. : *VGB Kraftwerkstechnik*, 69(8), 721-725 (1990)
- 8) Meij, R. : *KEMA Scientific and Technical Reports*, Special Issue, 7(5), 267-355 (1989)
- 9) Yokoyama, T. *et al.* : *Komae Research Lab. Rep.*, CRIEPI, Komae, Japan, No.ET 91002 (1991)
- 10) 横山隆寿 : *ケミカルエンジニアリング*, 45(3), 202-211 (2000)
- 11) Clarke, L. B. and Sloss, L. L. : Trace elements - emissions from coal combustion and gasification, pp.62-66, IEA Coal Research, London, UK (1992)
- 12) Klein, D.H. *et al.* : *Env. Sci. Tec.*, 9(10), 973-979 (1975)
- 13) Conzemius, R. J. *et al.* : *Env. Sci. Tec.*, 18(1), 12-18 (1984)
- 14) Mojtahedi, W. and Mroueh, U. M. : Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VIT-TUTK-663, Espoo, Finland (1989)
- 15) Germani, M. S. and Zoller, W. H. : *Env. Sci. Tec.*, 22(9), 1079-1085 (1988)
- 16) 例えば最近では Srinivasa, R.M. : *J. Hazardous Materials*, 123(1-3), 242-249 (2005)
- 17) 社団法人産業環境管理協会 : 石炭利用設備からの微量有害物質等排出実態調査報告書 (2000)
- 18) 玉 永壮ら : *日本エネルギー学会誌*, 84(5), 431-437 (2005)
- 19) Sarah M. Mardon and James C. Hower : *Int. J. Coal Geology*, 59(3-4), 153-169 (2004)
- 20) 桑原 隆ら : 資源と素材, 印刷中
- 21) Palmer, C. A. and Lyons, P. C. : *Int. J. Coal Geology*, 16, 189-192 (1990)
- 22) Finkelman, R. B. *et al.* : *Energy Fuels*, 4, 755-766 (1990)



#### ☆ 人名の単位 ☆

国際単位系 (SI) が導入されてだいぶ年月もたち、化学工学の分野でもすでに定着した感がある。基本単位、補助単位および固有の名称をもつ組立単位から構成され、我々は日頃これらを使用している。昨年末の日刊工業新聞 (平成17年11月24日) に「単位名となった天才たち」というこぼれ話が載っていた。よく用いるものから、あまりなじみのないものまでいろいろであるが、引用させていただき、まとめてみると次のようである。

圧力・応力 (Pa, パスカル, 30), 力 (N, ニュートン,

24), 摂氏温度 (°C, セルシウス度, 40), 仕事率・電力 (W, ワット, 29), 電気量 (C, クロウン, 49), 電圧・起電力 (V, ボルト, 54), 電流 (A, アンペア, 47), 電気抵抗 (Ω, オーム, 39), インダクタンス (H, ヘンリー, 34), 静電容量 (F, ファラド, 45), 仕事・エネルギー (J, ジュール, 21), コンダクタンス (S, ジーメンズ, 31), 熱力学温度 (K, ケルビン, 23), 磁束 (Wb, ウェーバ, 48), 周波数 (Hz, ヘルツ, 32) 磁気密度 (T, テスラ, 39), 放射能 (Bq, ベクレル, 43), 吸収線量 (Gy, グレイ, 31) および線量当量 (Sv, シーベルト) である。ここで、カッコ ( ) 内の末尾の数字は、発見や発明をなしたときの年齢である。

それぞれ活躍した時期は、パスカルとニュートンを除けば18～19世紀 (我が国では元禄～明治時代) である。21世紀に入りすでに数年たっているが、科学の分野での偉大な発見や発明が100年以上も前になされていることにあらためて気付く。また、よく自然科学の分野では、若いときに成果があげられると言われている。こうしてながめると、たしかに20歳代も見られるが、40～50歳代での発明・発見もあり、シニア世代にとって心強く感じている。

(Y.A.)