

P113

石炭燃焼時の脱硫・脱フッ素に関する研究(2)

(有明高専) ○ (学) 栗山 明子・(有明高専) (正) 劉 丹*

1 背景・目的

中国炭はフッ素と硫黄の含有率が高く、石炭燃焼時に放出する HF、SO₂による大気汚染は深刻な問題になっている。Ca(OH)₂を混合した石炭ブリケットを燃焼すれば、Ca(OH)₂の熱分解で生成した CaO と HF、SO₂が反応を起こし、CaF₂ と CaSO₄ になり石炭燃焼灰に固定され、HF、SO₂による大気汚染問題の解決に役立つものである¹⁾。既往の研究²⁾によると、炉内設定温度 900℃では、Ca(OH)₂を混合したブリケット中の硫黄・フッ素の存在は脱フッ素・脱硫反応を阻害することが明らかになった。

本研究は、既往の研究²⁾を踏まえて、HFの放出速度及び燃焼温度が脱フッ素・脱硫反応に与える影響を明らかにすることを目的とする。

2 実験方法

Table 1 に示す割合でグラファイト、白雲母¹⁾、FeS₂、Ca(OH)₂を混合し、2.5 ton/cm²の圧力を加え、直径と高さが 1 cm のブリケットを作製した。燃焼装置¹⁾で空気により完全燃焼を行った。燃焼時の排ガスを 0.1 mol/dm³ NaOH 溶液 200 ml に吸収し、吸収液を 15 分毎に交換した。さらに、フッ素複合電極を用いて吸収液中のフッ素イオン濃度を測定し、ブリケット燃焼時の HF の放出速度と脱フッ素率を求めた。また、ブリケット燃焼時の排ガス中の SO₂濃度を SO₂計によって測定し、脱硫率を算出した。

Table 1 Compositions of four sorts of briquettes

	A	B	C	D
Fluorine [wt %]	0.05	0.05	0.05	0
Sulfur [wt %]	0	0	1	1
Ca/(F ₂ +S) [Mole ratio]	0	2	2	2

3 結果と考察

ブリケット中のフッ素初濃度を C₀、燃焼時間 t が経過した時のブリケット中のフッ素濃度を C、HF の放出速度定数を k とすると、ブリケット燃焼による HF の放出速度は式(1)となる。これを積分して式(2)となり、展開すると式(3)が得られる。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C} dC = - \int_0^t k dt \quad (2)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (3)$$

炉内設定温度 900℃での燃焼時間と ln(C₀/C)の関係を Fig.1 に示す。ブリケット B に比べて C は硫黄を含んでおり、HF 放出速度が増加する、即ち脱フッ素率が減少することを確認した。これは、C 中の脱硫反応により生成し

た CaSO₄の分子容が CaO よりも大きく、CaO 粒子表面の細孔が閉塞してしまい、HF ガスの CaO 粒子内部への拡散が抑制されたためである³⁾。

Fig.2 に炉内設定温度(600℃~900℃)と脱硫率の関係を示す。ブリケット D(硫黄含有、モル比 Ca/S=2)と C(フッ素・硫黄含有、モル比 Ca/(F₂+S)=2)を比較すると、700℃以下では脱硫率にほとんど違いは見られなかった。しかし、800℃以上では、D(フッ素なし)の脱硫率よりも C(フッ素含有)の脱硫率が低くなるのがわかった。その原因として、800℃以上では、白雲母¹⁾の熱分解反応が進行し、脱フッ素反応が進行するため、CaO が消費され、脱硫率が低下したものと考えられる。

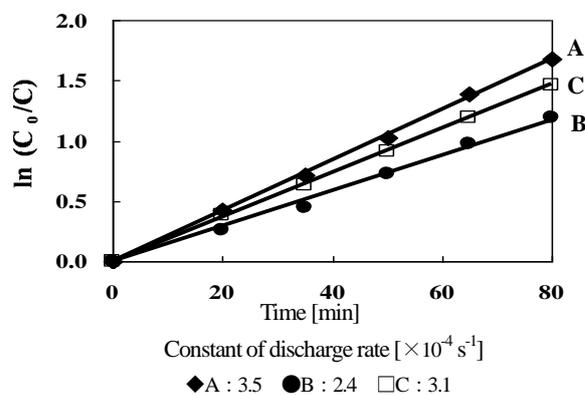
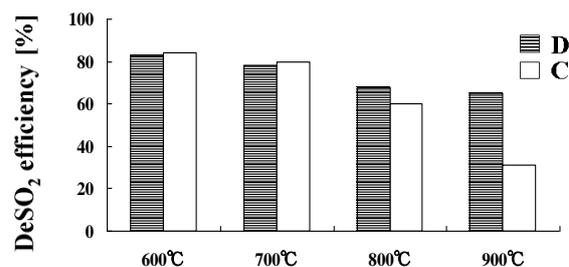
Fig.1 Relationship between combustion time and ln(C₀/C)

Fig.2 Relationship between temperature and DeHF efficiency

4 結論

白雲母に含まれるフッ素化合物の熱分解温度以上で、硫黄とフッ素が共存するブリケットを燃焼した場合、Ca(OH)₂による脱硫・脱フッ素反応は競争反応であるため、脱硫・脱フッ素の反応速度が遅くなり、脱硫・脱フッ素率が減少することが明らかになった。

5 参考文献

- 1) 劉丹;東京大学博士論文(2004)
- 2) 栗山明子,劉丹;化学工学会第 41 回秋季大会(2009,広島)
- 3) 定方正毅;大気クリーン化のための化学工学,株培風館,(1999)

*Tel/Fax : 0944-53-8736, E-mail : d_liu@ariake-nct.ac.jp