

J18**Ca を含む石炭ブリケット燃焼による排気汚染物質除去についての研究**

(有明高専) ○ (学) 栗山 明子・(正) 劉 丹*

1 背景・目的

近年、中国は経済発展に伴い石炭需要量が増大している。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民生用石炭の代わりに使用すれば、石炭燃焼に起因する大気汚染問題の解決に役立つものと考えられる¹⁾。

本研究は、既往の研究²⁾を踏まえて、石炭燃焼時の石炭中の硫黄の存在が脱フッ素率に与える影響及びフッ素の存在が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=高さ=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 の放出速度及び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、SO₂放出速度及び脱硫速度を算出した。

Table 1 Compositions of five sorts of briquettes

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

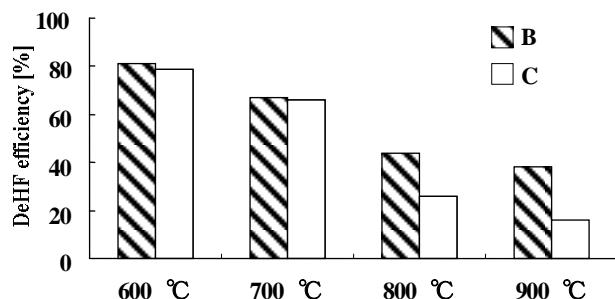
3 結果・考察

脱フッ素率を式 (1)より算出した。

$$\text{脱フッ素率} [\%] = \left(1 - \frac{\text{B,Cからのフッ素放出量}}{\text{Aからのフッ素放出量}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Fig.1 に炉内設定温度 600 °Cから 900 °Cでの脱フッ素率を示す。ブリケット B はフッ素を含有し、C はフッ素と硫黄を含有している。ブリケット B と C を比較すると、700 °C以下では脱フッ素率にほとんど違いは見られなかった。しかし、800 °C以上では、ブリケット B の脱フッ素率に比べ、C の脱フッ素率が低下することがわかった。これは、800 °C以上になると、ブリケット B、C 中のフッ素を含む白雲母の熱分解が進行したため、HF を放出したと思われる。さらにブリケット C 中には硫黄が存在するため SO₂も放出し、放出した HF と SO₂は Ca(OH)₂の熱分解により生成した CaO と脱フッ素反応及び脱硫反応を進行したと考えられる。しかし、脱硫反応により生成し

た CaSO₄の分子容が CaO の分子容よりも大きいため、CaO 粒子表面の細孔が閉塞し、HF ガスの CaO 粒子内部への拡散が抑制された³⁾ことが考察できる。即ち、ブリケット燃焼時、ブリケット中に硫黄が存在すると、脱硫反応が脱フッ素反応を阻害し、脱フッ素率を低下させることが明らかになった。

**Fig.1 Relationship between temperature of furnace and defluorination efficiency**

次に、ブリケット E 及び C を燃焼したときの脱硫速度を式(2)より算出した。

$$r \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right] = \frac{(D \text{ からの } \text{SO}_2 \text{ 放出 mol 数}) - (E, C \text{ からの } \text{SO}_2 \text{ 放出 mol 数})}{\text{CaO の質量} \cdot \text{時間}} \quad (2)$$

ブリケット燃焼時のブリケット C の脱硫速度はブリケット E よりも遅いことがわかった。さらに、脱フッ素反応は燃焼開始から 80 分後まで脱硫反応を阻害し続けることが明らかになった。E は硫黄を含有し、C は硫黄とフッ素を含有している。そのため、ブリケット C 中では脱フッ素反応により CaO が消費され、ブリケット中の Ca/S のモル比が少なくなったことにより脱硫速度が下がったものと考えられる。したがって、ブリケット燃焼時のブリケット中のフッ素の存在は、脱硫反応を阻害することが明らかになった。

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り、互いに阻害し合うことが明らかになった。脱硫・脱フッ素反応の互いの阻害は、ブリケット燃焼開始から完全燃焼するまで続くことがわかった。

5 参考文献

- 劉丹, 東京大学博士論文(2004)
 - 栗山明子, 劉丹, 化学工学会第 41 回秋季大会(2009, 広島)
 - 定方正毅, 大気クリーン化のための化学工学, (株)倍風館(1999)
- *Tel/Fax : 0944-53-8736, E-mail : d_liu@ariake-nct.ac.jp