

論文の内容の要旨

論文題目 石炭燃焼系からのフッ素の生成機構及び抑制に関する研究

氏 名 劉 丹

1. 研究背景及び目的

中国は一次エネルギーの 70%を石炭に依存しているが、今後も石炭への高い依存性に変わりはないことが予想される。したがって、石炭の大量消費による SO_x や煤塵などの大気汚染問題がなお一層深刻化すると考えられる。中国の大気汚染物質の健康への影響としては SO_x による呼吸器系疾患が主として問題とされていたが、近年、これに加えてフッ素による歯や骨への被害が注目されるようになった。中国炭中のフッ素含有量の平均値は世界平均値の 3 倍以上も高く、石炭燃焼によるフッ素汚染は深刻な問題になっている。1995 年の時点で、約 5 億 9 千 6 百万人がフッ素汚染の危険性のある地域に居住し、およそ 4 千 9 百万の人々がフッ素症にかかっている。

フッ素汚染から人々を守るためには、石炭燃焼系からのフッ素の排出抑制技術の確立が急務である。

本研究は石炭燃焼系からのフッ素生成機構の解明とその排出抑制を目的とする。石炭燃焼によるフッ素排出抑制技術確立のためには、石炭中のフッ素の存在形態、石炭燃焼時の排ガス中のフッ素の形態、排出由来、燃焼時のフッ素の挙動などを明らかにし、石炭燃焼時のフッ素の生成機構を解明する必要がある。

2. 石炭に関するフッ素の形態

既往の研究では、石炭中フッ素に関する形態は明確にされていない。本研究は、中国産のフッ素含有量の高い石炭を用いて、XRD、X XPS、TG-MS により、石炭に関するフッ素の形態を調べた。その結果、フッ素は石炭中に白雲母と燐灰石と有機構造の -CF₂- で存在していることがわかった。また、石炭燃焼残渣中のフッ素形態は燐灰石であることが確認

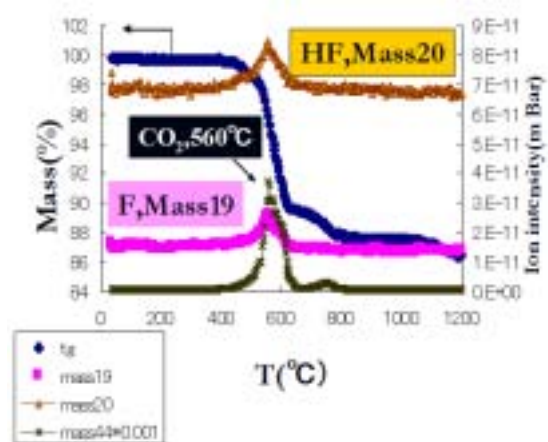


図1 蓮塘炭燃焼によるフッ素の排出

できた。

石炭熱分解と石炭燃焼時の排ガス中のフッ素形態を明らかにするため、TG-MS 実験を行った。石炭熱分解の際、850°Cで Mass20(HF)、Mass19(F)のピークが検出された。また、これは石炭中に存在していた白雲母の熱分解によるものと確認できた。石炭燃焼の際、560°C前後で Mass20(HF)、Mass19(F)の排出が確認された。図 1 に石炭燃焼時の TG-MS 測定結果を示す。同温度に CO₂ の排出も検出されたため、HF 排出は -CF₂- によるものと考えられる。

以上の測定分析により、中国炭に関するフッ素の形態が以下のように明らかになった。

3. 石炭燃焼時におけるフッ素の挙動

これまで、民生用炉の石炭燃焼の際に生じたフッ素の挙動についての研究は行われていない。本研究は先ず、石炭中のフッ素含有量の測定法を確立した (JIS には規定されていない)。次に、民生用炉の石炭燃焼時のフッ素の挙動について調べた。

図 2 の燃焼装置を用いて、酸素流量を 0.5L/min とし、1200°Cで石炭を燃焼させた (高温燃焼)。

発生したガスは吸収瓶で捕集した (吸収液 200ml、0.1MNaOH 溶液)。吸収液を 50ml 取り、更に全イオン強度調整緩衝液 50ml を加え (JISK0105 参考)、フッ素イオン電極 (HORIBA 製) で溶液中のフッ素の濃度を測定して石炭中のフッ素含有量を求めた。各石炭中のフッ素含有量の測定値を表 1 に示す。

図 3 に異なる酸素濃度燃焼時のフッ素の排出挙動を示す。供給された酸素濃度の増加につれてフッ素の排出量が多くなる。これは酸素濃度が高いと、カーボンの燃焼速度が増大し、カーボンと結合していた有機フッ素がより高効率で H や OH、H₂、H₂O などと反応して HF を生成した結果と考えられる。また、酸素濃度の増加につれて、燃焼炉の設定温度より実際に燃焼していた石炭の表面温度が高くなるため、石炭中のフッ素を含む無機物の分解も迅速に進行したものと考えられる。

図 4 に示したのは石炭を各温度で燃焼した際の各形態中のフッ素含有量である。燃焼温度が

表 1 中国炭中フッ素の含有量

炭種	蓮塘	大塘	開化	新集	淮北
[F](ppm)	2407	1828	761	569	461

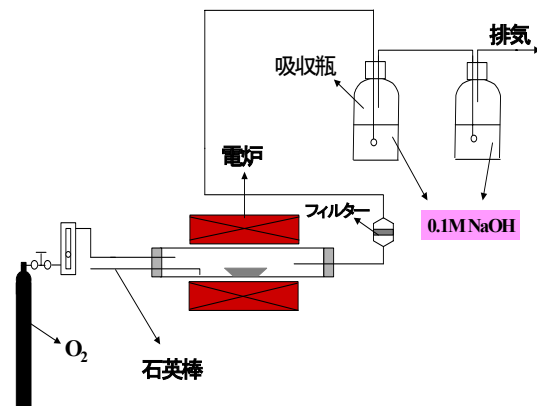


図 2 燃焼装置

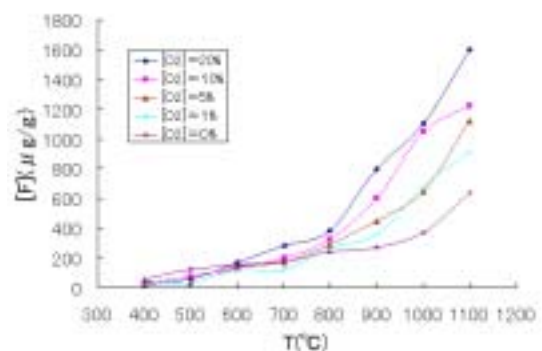


図 3 異なる酸素濃度燃焼時のフッ素の排出状態(蓮塘炭)

高くなるにつれて排ガス、排粒子中のフッ素化合物の排出量が増え、燃焼残渣中のフッ素濃度が減少することが示された。これは、温度の低い燃焼の場合には、石炭中のフッ素無機化合物の熱分解の割合が低く、石炭有機成分の完全燃焼の割合が低いことにより有機部分によるフッ素排出の割合も低くなるためと考えられる。

以上の実験結果により、石炭燃焼時のフッ素の挙動を明らかにした。

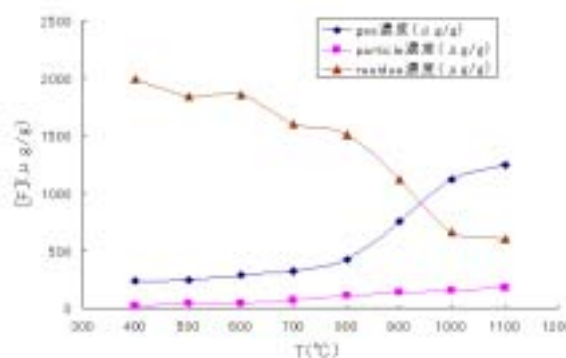
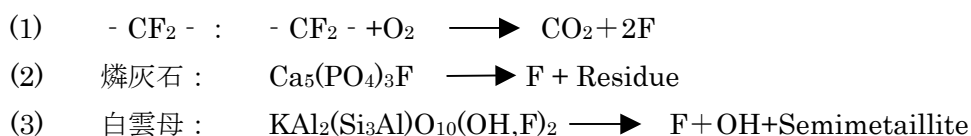


図4 蓮塘炭燃焼時形態別フッ素の排出量

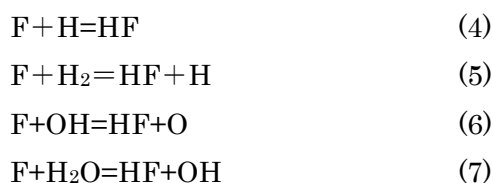
4. 石炭燃焼系からのフッ素の生成機構

これまで、石炭燃焼時フッ素の生成機構についての研究は行われていない。本研究より、石炭中のフッ素の存在形態は白雲母、燐灰石と -CF₂- であり、燃焼排ガス中のフッ素の形態は HF であることが確認された。したがって、石炭燃焼の際、HF の由来は石炭中の -CF₂-、白雲母、燐灰石であり、次の二段階で生成されると考えられる。

第一段階：



第二段階：



反応式(4)-(7)は熱力学的には進行することと反応速度が迅速であることが確認された。

TG を用いて、Fuoss の方法を利用し、白雲母と燐灰石の熱分解速度を求めた。白雲母と燐灰石の熱分解速度定数は

$$\text{白雲母} : k = 2.2 \cdot \exp(-63.5 \text{kJ/RT})(s^{-1})$$

$$\text{燐灰石} : k = 7.6 \cdot \exp(-50.1 \text{kJ/RT})(s^{-1})$$

である。

石炭燃焼時のフッ素生成速度を調べた。石炭中フッ素の濃度は C₀ とする。燃焼時間 t の時の石炭中残存のフッ素の濃度 C は C₀ と吸収溶液中のフッ

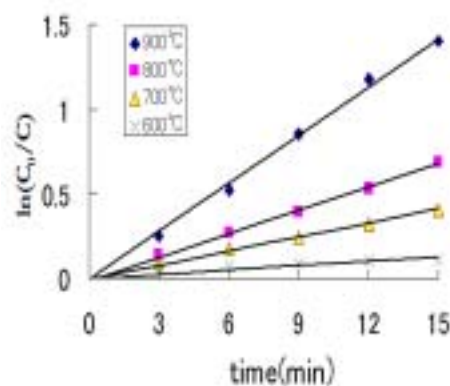


図5 石炭燃焼排出フッ素の ln(C₀/C) ~t のプロット

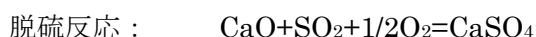
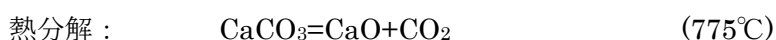
素濃度の差から求めた。

$\ln(C_0/C) \sim t$ のプロットを図 5 に示す。石炭燃焼時フッ素の生成反応は一次反応であることが確認できた。また、アルニウスプロットから活性化エネルギー E と頻度因子 A を求めた。石炭燃焼時フッ素の生成速度定数は $k=0.46 \cdot \exp(-55.9kJ/RT)$ である。

5. 石炭燃焼系からのフッ素排出抑制法の検討

フッ素症予防に向けて、石炭燃焼時のフッ素排出抑制をしなければならない。炉内脱フッ素法は民生用石炭燃焼時の脱フッ素に最も適していると考えられる。脱フッ素剤は $CaCO_3$ と $Ca(OH)_2$ を選択した、脱硫もできるのがメリットである。

炉内の反応プロセスは以下のようにになっている：



単位重量の石炭ブリケットは石炭粉末と比べて燃焼時間が長いのに加えて、単位時間あたりの SO_2 排出濃度が低いことが実験により明らかになった。これは石炭ブリケットの作製により、酸素の石炭ブリケット内部への拡散速度が遅くなったため、カーボンの燃焼速度が遅くなったと考えられる。このため、石炭ブリケット燃焼の際、排出された HF と SO_2 が CaO と反応する時間は石炭粉末より多く与えられ、脱フッ素率と脱硫率が高いと推測される。そこで、 $Ca(OH)_2$ を添加した石炭粉末と石炭ブリケットを用いて(モル比 $Ca/S=2$)、脱フッ素率と脱硫率を測定した。その結果、 $Ca(OH)_2$ 入りの石炭ブリケットの燃焼による脱フッ素率と脱硫率は石炭粉末より高いことが明らかになった。

石炭燃焼時の脱フッ素率、脱硫率は以下の式で計算を行った：

$$\eta_F\% = \left(1 - \frac{[F]_{(Ca/S=n)}}{[F]_{(Ca/S=0)}}\right) \times 100\%$$

$$\eta_{SO_2}\% = \left(1 - \frac{[SO_2]_{(Ca/S=n)}}{[SO_2]_{(Ca/S=0)}}\right) \times 100\%$$

また、脱フッ素率は石炭の炭種、石炭の燃焼温度と関係について調べた。

石炭の燃焼温度が低くなるにつれて脱フッ素率が増加することが示された。これは温度の低い燃焼ではフッ素の排出量が少ないため、石炭ブリケット中の Ca/F のモル比が相対的に高く、脱フッ素率が高くなると考えられる。

図 6 に異なる燃料比の石炭ブリケットを燃焼した際の脱フッ素率を示す。燃料比の低い石

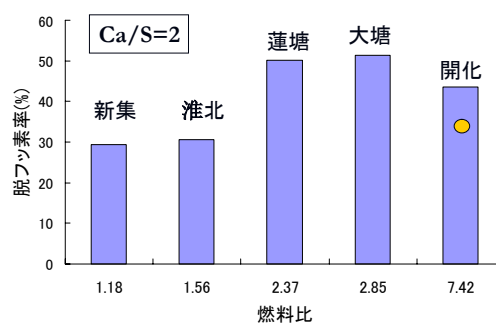


図 6 石炭燃料比と脱フッ素率の関係

炭の脱フッ素率が低い傾向を見られる。燃料比の低い石炭では揮発分が相対的に多く、燃焼の時間が短く、排出された HF が脱フッ素剤と反応する時間が短いためと考えられる。開化炭中の S/F 含有量の比が最も大きく、脱硫反応で生成した CaSO_4 の分子容積は CaO より大きいいため、 CaO 粒子の細孔の閉塞により脱フッ素率が低くなり、脱フッ素率が低下したと考えられる。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した ($\text{Ca}/\text{S}=2$) 石炭ブリケットを用いて民生用石炭として使用すれば、フッ素症の予防が可能になる。

6. 石炭ブリケット燃焼時のフッ素排出機構のモデル化

これまで、脱フッ素反応速度についての研究は行われていない。本研究は脱フッ素反応速度の測定し、石炭中の硫黄の存在が脱フッ素反応に与えた影響を明らかにした。

実験では4種のブリケット A、B、C、D を作製した。白雲母と硫黄の添加率は本研究で使用した蓮塘炭の成分を参考にした。

- ① グラファイト+白雲母 (A)
- ② グラファイト+白雲母+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (B)
- ③ グラファイト+白雲母+ FeS_2 (C)
- ④ グラファイト+白雲母+ FeS_2 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (D)

900°Cでブリケット A とブリケット B をそれぞれ燃焼させ、A と B から排出した HF のモル量の差から、硫黄が存在しない場合の脱フッ素反応速度を求めた。

$$r = \text{HF のモル変化量} / (\text{CaO の質量}) \cdot (\text{時間})$$

$$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

C と D のブリケットも同様に燃焼させ、硫黄が存在する場合の脱フッ素反応速度を求めた。

図 7 に示したように、硫黄の存在により、反応速度は低下している。また、ブリケットが完全燃焼した後、硫黄なし、硫黄ありの場合の脱フッ素率がそれぞれ 68.5%と 53.6%であった。したがって、石炭中の硫黄の存在が脱フッ素率の低下をもたらすことが示唆された。

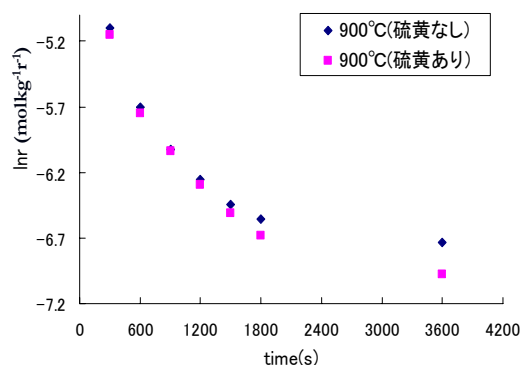


図 7 ブリケットの脱フッ素速度

7. 結言

中国炭を用いて、石炭、石炭熱分解と燃焼時排ガスおよび燃焼残渣中のフッ素の形態、燃焼時のフッ素の挙動を明らかにした。また、石炭燃焼系からのフッ素の生成機構の解明を試みた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加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、フッ素症予防が可能になることを明らかにした。更に、石炭ブリケット燃焼時の脱フッ素速度を測定し、石炭中硫黄の存在は脱フッ素率の低下をもたらすことを実験によって示した。