

石炭ブリケットによる自動脱硫と 環境汚染の抑制効果

— 1996.6.4 受理 —

豊橋技術科学大学*1 金 熙濬
 東京大学*2 橋本 賢, 松井幸次郎, 小名 清一, 定方 正毅

1. 緒 言

近年中国を中心としたアジア諸国がめざましい経済発展を遂げているが、反面、大気汚染や水質汚濁などの環境問題の深刻化が憂慮されている。特に12億人以上の人口を抱え、世界最大の石炭消費国である中国では地球規模での環境への負荷が懸念され、酸性雨問題については東アジアに及ぼす影響が指摘されている。

中国における酸性雨は、石炭燃焼により排出される硫酸酸化物が主因だといわれている。中国はエネルギー源の75%以上を石炭に頼っており、しかも硫黄分が平均3%と非常に高いにも関わらず、燃焼により発生するSO₂はほとんどが脱硫されることなく大気中に放出されている。わが国で用いられている湿式石灰石屑脱硫装置は、高コストで水を大量に必要とするために、中国への導入は困難であり、技術的、経済的、あるいは社会的実状に見合った脱硫法が求められている¹⁾。

筆者らは1993年11月に中国・重慶市の視察を行ったがその結果、重慶市におけるSO₂の排出量に対する発電所・大工場と中小工場および民生分野の占める割合はそれぞれ29.3%、32.9%、および37.8%であり(Fig. 1)、この三分野のうち、とりわけ中小工場および民生分野での対策が遅れていることが分かった。中小工場ではストーカー炉(火格子燃焼炉)が用いられているが、この中小ボイラーは重慶市におよそ23,000基あるといわれている¹⁾⁻⁵⁾。ストーカー炉は塊

炭のまま燃焼できることが特長だが、使用されている石炭の粒径分布が広いため燃焼効率が悪い⁶⁾。従って、中小工場における対策としては、ボイラーの改造・更新が不要で、脱硫だけでなくボイラーのエネルギー効率の向上も同時に達成できる方法が望ましいと考えられる。

このような条件に適合する方法として、粉炭に石灰石などの脱硫剤を添加した後、高压で成形したブリケットを代替燃料とすることによって、燃焼時に脱硫するいわゆるブリケット燃焼法が有効であると考えられる。しかもこの方法では、粒径が揃えられるので燃

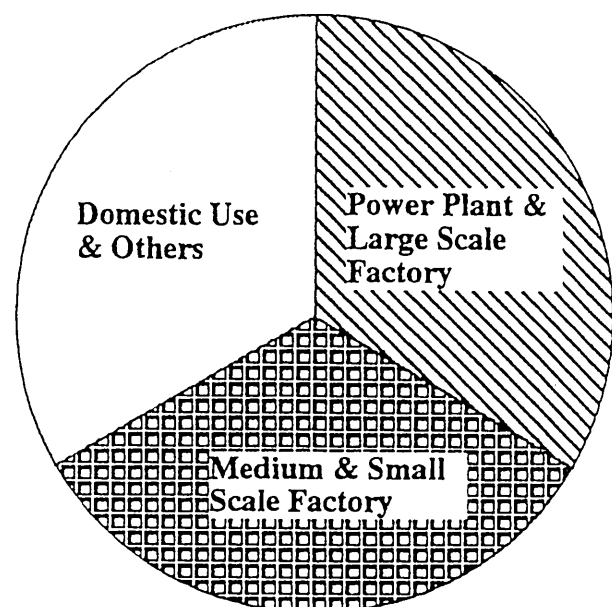


Fig. 1 Contribution of Different Coal Combustion Facilities to Total SO₂ Emission in Chongqing Area

*1 エコロジー工学系

愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

*2 工学部化学システム工学専攻

東京都文京区本郷7-3-1

焼効率の向上も同時に期待できる。

本研究では、脱硫剤を添加した石炭ブリケットによる脱硫に関する基礎的な実験を行うと共に、ブリケット燃焼法のコスト計算も行い半乾式簡易脱硫法や流動層炉内脱硫法と比較した。さらに、この方法によって脱硫を行った場合の植生や地域住民の健康に与える影響についても考察した。

2. ブリケットによる脱硫の基礎的実験

2.1 実験手順

実験に使用した石炭は、三池炭 (Miike) および重慶市郊外で産出される南桐炭 (Nan Tong), 芙蓉炭 (Fu Rong), および中梁山炭 (Zhong Liang Shan) の四種類である。各炭種の性状を Table 1 に示す。石炭ブリケットは ϕ 15 mm, 長さ 15 mm の円筒状で、成型圧は 0.5~3 ton/cm² の範囲で変化させた。脱硫剤については、消石灰は JIS R9011 ($\phi < 149 \mu\text{m}$ 95% 以上) を用い、石灰石は粒径 ϕ 44~1000 μm 範囲のもの (Ignition Loss 44%, CaO 55%, MgO 0.1%) を用

いた。脱硫剤は Ca/S が 0.5 から 3.0 の間で添加した。ここで Ca/S は脱硫剤中の Ca と石炭中の S とのモル比を示す。

実験装置の概要を Fig. 2 に示す。予め 500~600℃ に設定されている炉内に石炭ブリケットを一個供給し、揮発分燃焼をさせる。供給ガスは三池炭の場合には空気 3 L/min 固定したが、南桐炭, 芙蓉炭, および中梁山炭の場合は酸素濃度による脱硫率の変化を調べるために空気量と窒素量との比を変化させた。揮発分燃焼が終了したのを確認した後炉温度を 1000℃ に設定し直し、固定炭素分を燃焼させた。排気ガス中の SO₂ 濃度は主として SO₂ メーターにより測定することで脱硫率を算出した。測定はブリケット表面の温度が 250℃ 以上の温度範囲において行った。また、燃焼灰を 1.2 規定塩酸で溶かした後、灰中の Ca と S 分を ICP (誘導結合プラズマ発光分光分析法) により測定し、排ガス分析で求めた結果との整合性を確認した。

さらに、脱硫率の石灰石の粒径や、成型圧、供給ガスの酸素濃度に対する依存性を検討した。

Table 1 Ultimate and Proximate Analysis of Used Coal

	C	S	Ash	V. M.	Pyritic	Organic
	(wt%, daf)	(wt%, dry)	(wt%, dry)	(wt%, dry)	(wt% of total S)	
Miike (三池炭)	83.0	2.3	13.8	40.8	—	—
Nan Tong (南桐炭)	89.5	4.1	17.8	17.0	34	66
Fu rong (芙蓉炭)	90.1	5.2	22.6	10.5	77	23
Zhong Liang Shan (中梁山炭)	90.1	4.3	18.0	21.6	68	33

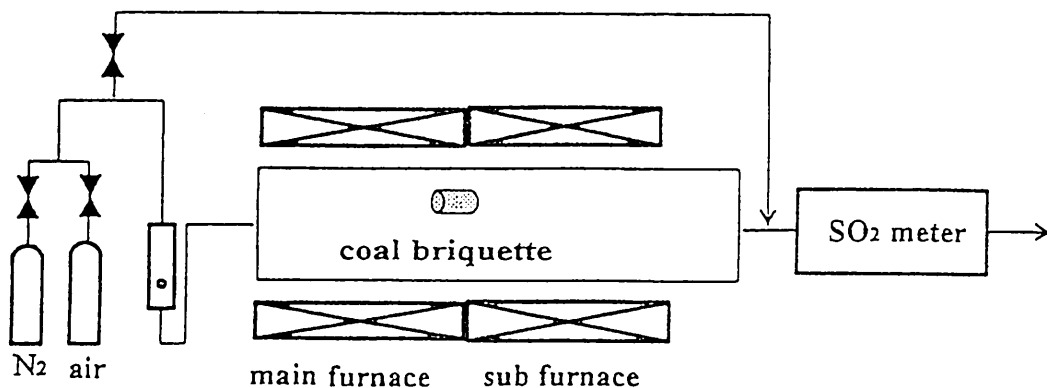


Fig. 2 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

2.2 結果と考察

脱硫剤が石灰石の場合の脱硫率の結果を Fig. 3 に示す。脱硫剤として石灰石を用いた場合、炭種に関係なく Ca/S が 0 から 2 までの脱硫率は Ca/S 比に対して 1 次に正比例して増加する。Ca/S が 2 から 3 の間では炭種によって異なるが、最高脱硫率が 60~70% 得られた。また、Ca/S が 3 以上では各炭種とも脱硫率の変化がなかった。

石灰石粒径が脱硫率に及ぼす影響について、粒径を 40 μm から 1000 μm の範囲で変化させたときの結果を Fig. 4 に示す。石炭は三池炭を用い、Ca/S が 3 に

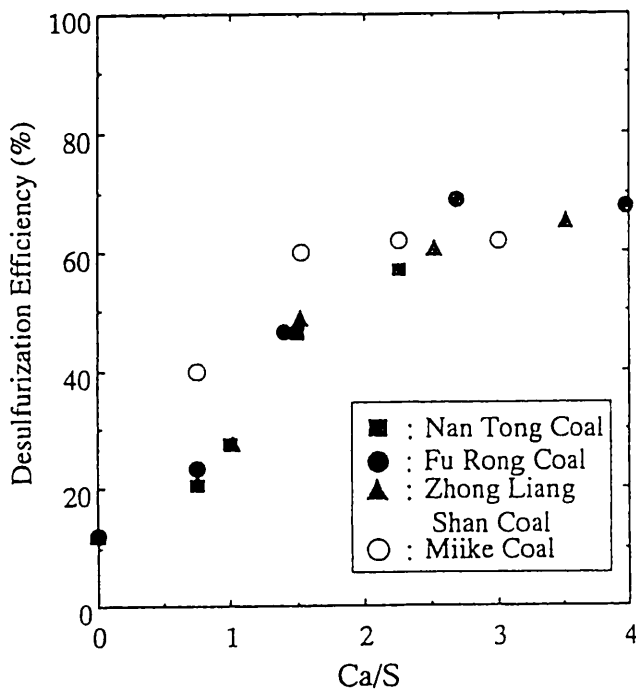


Fig. 3 Effect of Ca/S Ratio on the Desulfurization using Limestone (75-90 μm)

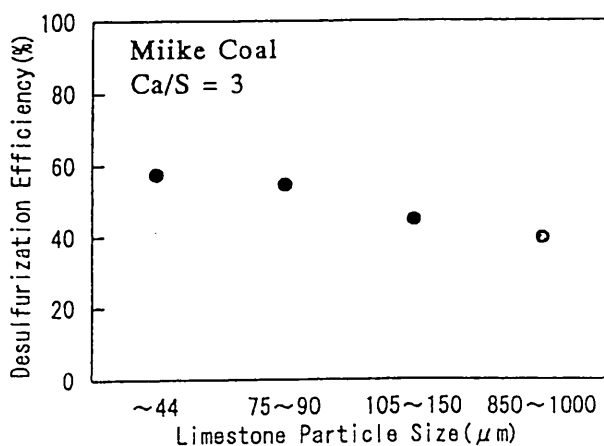


Fig. 4 Dependence of Desulfurization on Particle Size of Limestone

なるように石灰石を添加し 2 ton/cm^2 の圧力で成型した。全体的には石灰石粒径が小さいほど脱硫率は増加するが、粒径が 90 μm 以下では粒径が半分になっても単位重量あたりの (粒子表面積は 2 倍に増加) 脱硫率は 5% しか増加しない。また、粒径が 100 μm 以上では粒径が 10 倍増加しても単位重量あたりの (粒子表面積は 1/10 に減少) 脱硫率は 5% しか減少しないことがわかった。以上の結果から石灰石による脱硫率は、石灰石粒径から単純に計算される粒子表面積ではなく粒子内の細孔表面積も脱硫に関与していることが推察される。

成型圧力はブリケットを作製するときコスト面でもっとも重要な因子である。また、脱硫率と成型圧力との関係は明らかになってはいない。そこで、成型圧力が脱硫率に及ぼす影響について、成型圧力 0.5 から 2 ton/cm^2 の範囲で変化させ脱硫率の成型圧依存性を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。圧力が 4 倍増加しても脱硫率の成型圧依存性は認められなかった。このことから、ブリケットの最適成型圧力は、輸送時及び実際のストーカー炉でのハンドリング時に割れない程度の硬さでよいと考えられる。ブリケットの成型圧力としては炭種によって異なるが、1 ton/cm^2 以下の成型圧力ではラミネーションを起こし、割れやすくなっている。本実験で使用された炭種に対しては各炭種の特性、石炭の不均一性等を考慮すると 2 ton/cm^2 くらいの成型圧力が最適であると考えられる。

燃焼場での酸素濃度は炉の最適運転条件、脱硫反応の脱硫率等に大きな影響を与える重要な因子である⁷⁾。空気比過剰の条件で脱硫率に対する初期酸素濃度の依存性について調べた。その結果を Fig. 6 に示す。初

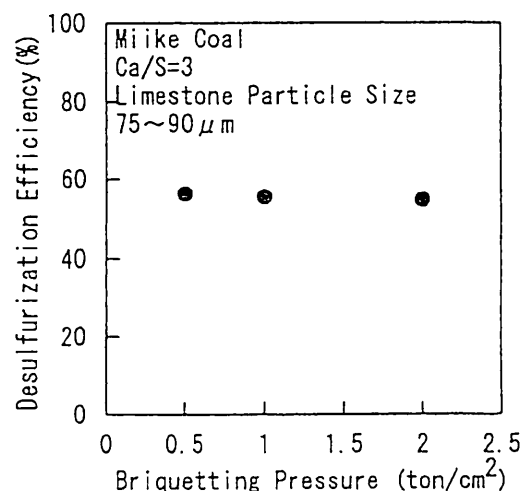


Fig. 5 Dependence of Desulfurization on Briquetting Pressure

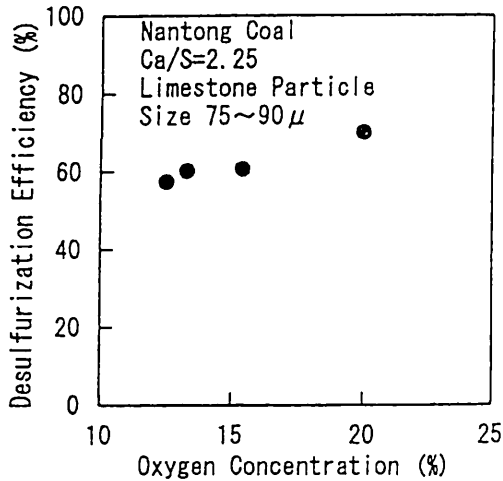


Fig. 6 Dependence of Desulfurization on Oxygen Concentration

期酸素濃度が12%から20%までの範囲では、酸素濃度が高くなるにつれて、60%から70%まで脱硫率が向上する。また、脱硫率は酸素濃度に対して直線的依存性を示している。脱硫反応で初期酸素濃度増加に伴って脱硫率が向上する原因としては、 $\text{CaCO}_3 + 1/2 \text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$ の反応で酸素が重要な役割を果たしており、もし酸素が存在しない場合は、 $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$ 反応により CaSO_3 が生成され脱硫反応がそれ以上進まないことに起因する⁷⁾。

Fig. 7に、脱硫剤として消石灰を用いた場合の結果を示す。消石灰を用いることにより、石灰石に比べ

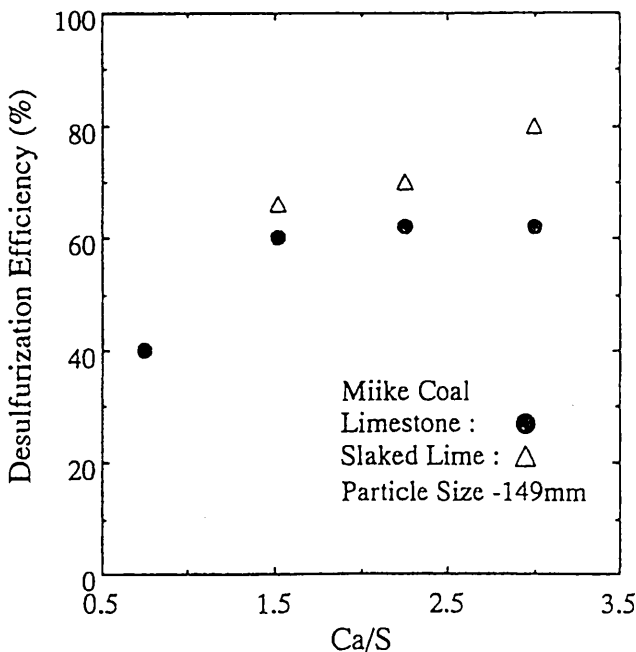


Fig. 7 Effect of Ca/S Ratio on the Desulfurization for Slaked Lime and Limestone

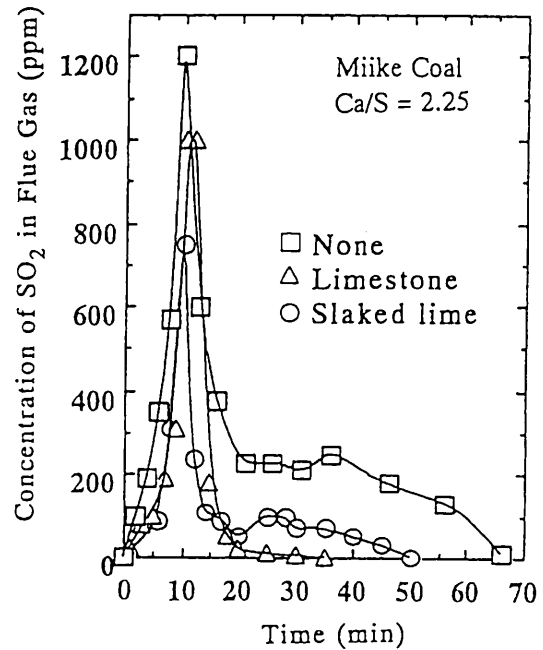
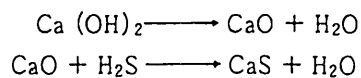


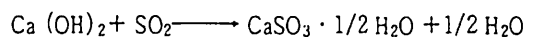
Fig. 8 Time Profile of SO₂ Concentration in the Flue Gas (Miike Coal)

て10~20%脱硫率が向上した。脱硫後の排ガス中のSO₂濃度の経時変化をFig. 8に示す。図中に示した時間のうち、最初の15分程度までは揮発分燃焼、その後は固定炭素分燃焼として概ね分けて考えることができる。Fig. 7, 8より石灰石を混入しない時のSO₂濃度を基準として、揮発分燃焼時における脱硫率を計算すると、石灰石を用いた場合には20~30%であるのに対して消石灰を用いた場合には60~70%にまで昇ることがわかる。したがって、石灰石に比べて消石灰の方が脱硫率が上昇したのは、消石灰を用いることにより、揮発分燃焼時において、脱硫効果が向上したことに起因する (Fig. 8)⁸⁾。

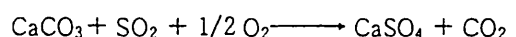
消石灰の場合、揮発分燃焼中の脱硫が石灰石に比べて進む理由は、消石灰を用いた場合、350℃以上で分解反応が進行すると同時に、揮発分燃焼中は還元雰囲気なので硫黄分の一部がH₂Sとして放出され、以下の反応が



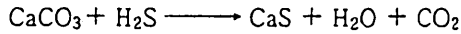
進行することや、300℃以下でも



の反応が進行することに対して、石灰石を用いた場合は分解反応や以下の直接反応



が、600℃以下ではほとんど進行しないことに起因する。ただし、わずかではあるが揮発分が燃焼中に脱硫されるのは、



の反応が進んで CaS として捕捉されるからと考えられる。

Table 1 に示すように、南桐炭、芙蓉炭、および中梁山炭の三炭種の形態別硫黄分を考察すると、総硫黄含有率、揮発分量がほぼ同一の条件下で、硫黄分中の Pyritic Sulfur (FeS_2) の割合は南桐炭で34% (有機硫黄66%) であるのに対して、中梁山炭は68% (有機硫黄含有率32%) と2倍も違うにも関わらず、Fig. 3 に示したように、脱硫率はほぼ一致している。また、総硫黄含有率、Pyritic Sulfur (FeS_2) の量がほぼ同一で、揮発分だけが芙蓉炭10.5%から中梁山炭21.6%に変化しても脱硫率はほぼ一致している。これらの原因はまだ明らかではない。

無機硫黄である Pyritic Sulfur (FeS_2) の脱硫メカニズムを探るため、Pyritic Sulfur の多い中梁山炭のブリケットの燃焼灰を XRD (X線回折) により分析し、燃焼後の存在形態を調べた。Fig. 9 に示すように Pyritic Sulfur は検出されずに Hematite (Fe_2O_3)、 CaSO_4 のみが確認された。従って、Pyritic Sulfur はブリケット燃焼中に分解し、発生した SO_2 が脱硫剤によって Gypsum Anhydride (CaSO_4) の形態で捕捉されたと確認されたもので、そのため Pyritic Sulfur の割合が脱硫に大きく影響しなかったと推測された。

3. コスト計算

石炭ブリケット製造コストを設備費、動力費、および脱硫剤費用から計算し、半乾式簡易脱硫法や流動層炉内脱硫法と比較した。中国・重慶市の中小工場で消費される年間500万 ton の石炭を対象とし、以下の仮定をおいた。

- 1) 石炭中の硫黄分を中国・四川省産石炭の平均値である3.2%とする。
- 2) 設備の減価償却は20年とする。
- 3) 設備は日本で製造し、中国で運転するものとする。
- 4) 半乾式簡易脱硫法や流動層炉内脱硫法は、蒸気量が10 ton/h であるボイラー500基に対して適用するものとする。
- 5) 半乾式簡易脱硫法にかかる設備費とボイラーの規模との相関関係は、湿式脱硫法に準じて設備費が排ガス量の0.8乗に比例するものとする⁹⁾。
- 6) 石炭ブリケットに添加する脱硫剤は脱硫率60%を達成する条件として、消石灰の場合は $\text{Ca/S} = 2$ 、石灰石の場合は粒径100 μm 以下のものを $\text{Ca/S} = 3$ に添加するものとする。さらに、半乾式簡易脱硫法で添加する石灰石は $\text{Ca/S} = 3$ であり、流動層炉内脱硫法で添加する石灰石は $\text{Ca/S} = 1.4$ とする。
- 7) 半乾式簡易脱硫法の脱硫率は80%、流動層炉内脱硫法の場合は70%とする。
- 8) 流動層炉内脱硫法の動力費はボイラーの規模に比例するものとする。
- 9) 設備は1日24時間、年間360日稼働させるものとする。

ブリケット製造設備費としては、粉砕機、混合機、

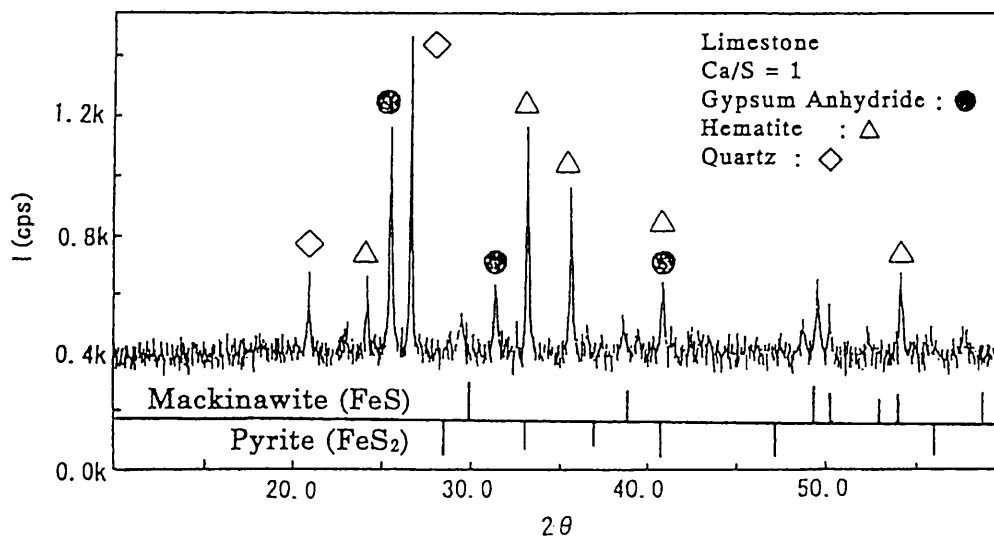


Fig. 9 XRD Pattern (Ash from Zhong Liang Shan Coal)

Table 2 Desulfurization Cost of 5 Million Tons Coal Used at Chongqing's Small and Medium Size Factories for One Year

	Semi-Dry Desulfurization	Fluidized Bed Desulfurization	Briquette (Slaked Lime)	Briquette (Limestone)
Facility Cost	62.5	112.5	4.6	4.6
Power Cost	42.5	0.1	12.5	12.5
Desulfurization Agent Cost	4.5	3.8	13.6	5.5
Total	109.5	116.4	30.7	22.6
%	100.0	106.0	28.0	20.6

(100 million yen/year, 1992当時, 1元=25円で計算)

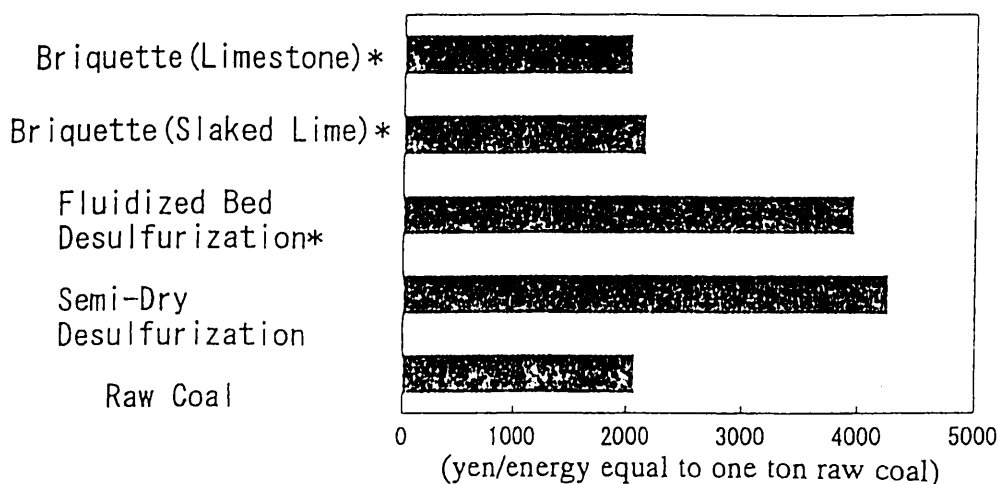


Fig. 10 Price of Coal Including Desulfurization Cost

* The Cost Included Assumption of Boiler Efficiency 10% Improvement

および高圧成型機の三つを考慮に入れた。

重慶市の中小工場で消費される年間500万 ton の石炭に対する脱硫コストを Table 2 に示す。さらに、脱硫コストおよびボイラー効率向上分を計算した後、現状の石炭ボイラーで、石炭 1 ton あたりのエネルギーを得るため必要な価格を Fig.10 に示す。ただし、ボイラー効率向上分の計算はブリケットを用いた場合や流動層炉を採用したときには、ボイラー効率が50%から60%に向上して従来に比べて20%石炭の消費を抑えられると仮定して、0.8 ton あたりの石炭価格をもちいた。

以上の計算により、ブリケット製造コストは半乾式簡易脱硫法や流動層炉内脱硫法の20~30%ですむことが示された。さらに、ブリケット製造コストの大部分は、ブリケットを用いてボイラー効率が向上することによって、削減することが可能な石炭消費量に相当す

る利益によって賄えることがわかった。

4. ブリケット燃焼法導入により予想される住民の健康ならび植生への効果

次に、重慶市の中小工場や民生分野において石炭ブリケットの利用により脱硫がなされたと仮定したときの、人体および植生への影響について検討した。脱硫の基礎実験に基づき、中小工場あるいは民生分野でブリケットを燃料に利用した場合、排出量の60%が脱硫されるとする。さらに、大気中のSO₂濃度への寄与は、発電所・大工場、中小工場、および民生の各分野によるSO₂の排出量に比例して決まるものと仮定した。

(a) 住民の健康への影響

Fig.11は重慶市内の、大気中SO₂濃度が異なる三つの地域における、SO₂濃度と慢性喉頭炎や鼻炎の罹

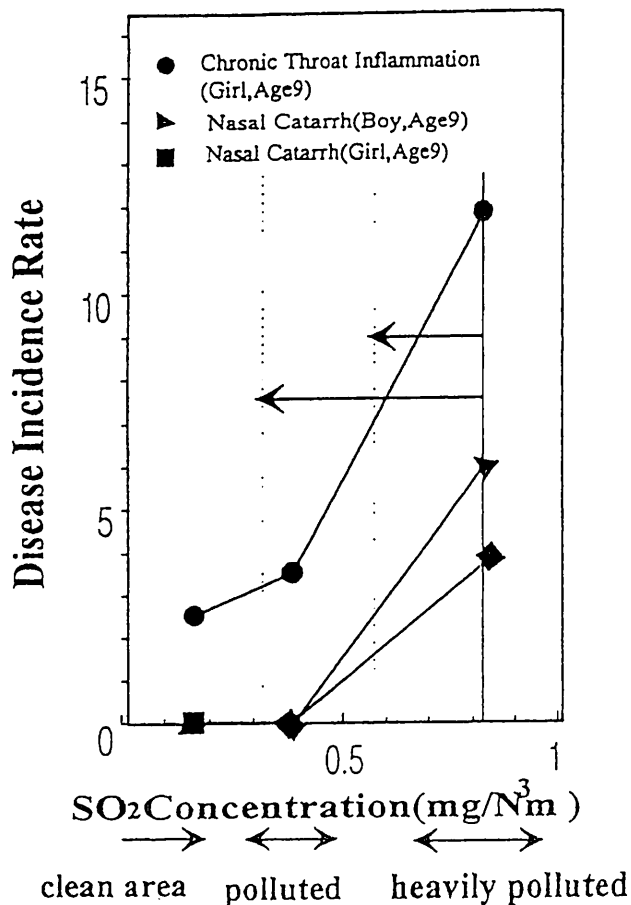


Fig. 11 Regional SO₂ Concentration to Disease Incidence Rate (Zhou Yanrong)¹⁰⁾

病率との相関関係を示したものである¹⁰⁾¹¹⁾。住宅や中小工場の密集している重慶市中心部におけるSO₂濃度は0.83mg/Nm³であり、SO₂の主な発生源は中小工場と民生分野である。こうした重汚染地域では呼吸器系統の罹病率が高くなっている。これに対し、石炭ブリケットを全ての中小工場で用いた場合、SO₂濃度は0.58 mg/Nm³まで低減すると予想される。さらに民生分野においてブリケットによる脱硫を行った場合には、0.31 mg/Nm³まで減少させることが出来ると考えられ、Fig.11に従えば、石炭ブリケットの利用によるSO₂の排出抑制は住民の健康改善に有効であると考えられる。

(b) 植生への影響

Fig.12は、重慶市郊外に生育する馬尾松の苗木の乾重量に与える大気中のSO₂濃度の影響を示したものである¹²⁾。SO₂濃度が0.133 mg/Nm³以下の場合には馬尾松の生育に影響を与えないが、0.266 mg/Nm³以上では著しく生育が阻害されることが分かる。

現在重慶市の松の生育地域におけるSO₂濃度は

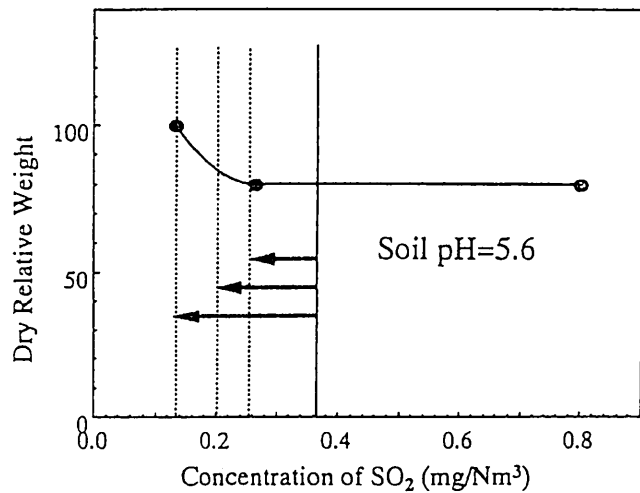


Fig. 12 Influence of SO₂ on Dry Weight of Young Ma Wei Song Pine (T. Totsuka)¹¹⁾

0.363 mg/Nm³ (140 ppb) であり、Fig.12から苗木が通常の80%の乾重量にしか生育しないことが分かる。生育地域が市郊外に立地しているため、大気中のSO₂濃度に影響を与えているのは発電所と中小工場だけであると考えられる。従って全ての中小工場においてブリケットによる脱硫が実施された場合、SO₂濃度が0.256 mg/Nm³まで低減されることが考えられる。さらに、ブリケット使用に伴う10%のエネルギー効率の向上を見込んで石炭消費量が20%節約出来たと仮定すると、0.202 mg/Nm³まで低減できると予測される。ただし、この濃度では松の乾重量の改善に大きな効果がないので、発電所において半乾式簡易脱硫法などにより40%の脱硫を行い、SO₂濃度を0.133 mg/Nm³まで低下させる必要があると考えられる。

4. 結 言

- 1) 石炭ブリケットを用いた場合、脱硫剤が石灰石の場合は60%、消石灰の場合は80%の脱硫率を得た。
- 2) 石炭中の無機硫黄分であるPyriteは分解して鉄分はHematiteとなり、硫黄分はGypsum Anhydrideとして捕捉された。
- 3) ブリケットを用いた場合、脱硫コストは半乾式簡易脱硫法や流動層炉内脱硫法の20~30%で済むことが示された。
- 4) 中国・重慶市においてブリケットを導入した場合、住民の健康改善に寄与できると期待できる。

(謝 辞)

本研究は文部省科学研究費の助成 (G088-N16B-

01) を受けたことを記し、感謝いたします。また、ブリケットを提供して下さった大塚鉄工(株)と石灰石を提供して下さった吉沢石灰工業(株)に御礼申し上げます。

最後に、本研究に対して重慶炭を御提供いただきました秋田大学教授の菅原拓男先生、SO₂濃度が馬尾松の生育に与える影響に対して御助言いただきました東京農工大学教授の戸塚績先生に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) M. Sadakata, H. J. Kim, S. Hashimoto, K. Matui and X. Xu "Briquette combustion as countermeasure against acid rain damage in Chongqing", Report of New Program for Promotion of Basic Sciences Studies of Global Environmental Change with Special Reference to Asia and Pacific Regions, Vol.11-4 Ministry of Education, p. 67-76 (1995)
- 2) International Symposium on the Air Control Policy and Strategy Chongqing' 92, Chongqing Envir. Protec. Bureau & A Group of Monbusho Inter. Sci. Res. Program of Japan, Chongqing China, 1992
- 3) G. Y. Chen, "Chongqing Environmental Science", pp. 2-5, vol.13, No.5, Oct. 1991, China
- 4) Personal Communication in "International Symposium on the Air Pollutain Control Policy and Strategy Chongqing' 92"
- 5) Y. H. Zhuang, D. X. Shen and P. L. Xiao, "Processing and Utilization of High Sulfur Coals III", edited by R. Markuszewski and T. D. Wheelock, p. 653-662, Elsevier Sci. Pub., 1990
- 6) N. W. J. Ford, M. J. Cooke and B. M. Gibbs, Trans. IChemE, pp. 167-172, vol. 69, Part B, Aug., 1991
- 7) 定方正毅, 山本 宏, 原野安土, 金 熙濬, "酸化カルシウム超微粒子による高速脱硫及びそのメカニズム", 化学工学シンポジウムシリーズ48, 21世紀をめざす石炭利用技術, 化学工学会, p. 217-220, 1995
- 8) 金 熙濬, 橋本 賢, 定方正毅, "Ca系を添加した石炭ブリケットによる自動脱硫", 化学工学シンポジウムシリーズ48, 21世紀をめざす石炭利用技術, 化学工学会, p. 229-232, 1995
- 9) H. Nishimura and M. Sadakata, How to Conquer Air Pollution-A Japanese Experience edited by H. Nishimura, p. 153, Elsevier Sci. Pub. (1989)
- 10) D. Anguo and Y. Daye, Meteorological Causes of SO₂ Pollution and Its Prevention and Countermeasures in Chongqing, 中日大気汚染防止対策シンポジウム—重慶92, 講演要旨集, p. 137-142 (1992)
- 11) Zhou Yanrong et al, "The Influence of the Acid Precipitate on Pollution Health Status", International Symposium on the Air Pollutain Control Policy and Strategy Chongqing' 92, p. 145-154 (1992)
- 12) T. Totsuka, Y. Liany, Z. Fuzhn and F. Zongwei "Effects of acid precipitation on the growth of mason pine trees in chongqing area of china", Reports of a New Program for Promotion of Basic Sciences Studies of Global Environmental Charge with Special Reference to Asia and Pacific Regions Vol.11-4 Ministry of Education p. 39-51 (1995)



Desulfurization by Coal Briquette Combustion and It's Effect on Environment

Hee-Joon KIM^{*1}, Satoshi HASHIMOTO^{*2}, Seiichi ONA^{*2}, Koujiro MATSUI^{*2}
and Masayoshi SADAKATA^{*2}

(*1 Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology)
(*2 Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

SYNOPSIS : — Chongqing city, which is located in the southwest of China, suffers from acid rain damage caused by SO₂ in coal combustion gas. Particularly, stoker type boilers in medium and small factories have no emission control facility in spite of using coal with high sulfur content (3~5%), so that a suitable countermeasure is required in angles of the cost, technological level and social conditions.

We proposed a coal briquette combustion with the additive of limestone or slaked lime as one of the countermeasure. The possibility of coal briquette combustion methods was examined experimentally and compared with other methods from points of view of the cost and energy saving effect. The desulfurization rate of 70% was obtained in the briquette combustion method with the additive of limestone and 80% for slaked lime. Most of sulfur in the coal (both organic and pyritic) was trapped as gypsum anhydride (CaSO₄). The desulfurization rate slightly depended on initial oxygen concentration in the supplied gas and size of limestone, while it was not influenced by briquetting pressure.

The desulfurization cost of coal briquette was calculated as 20-30% of semi-dry or fluidized bed process. The briquette combustion method was expected to be effective in improving the human health and forest conservation in Chongqing city.

.....
Key Words

Desulfurization, Briquette, Coal, Acid rain, Combustion, Human health,
Forest conservation
