Original Paper

Defluorination with Biobriquette during Coal Combustion

Liu DAN

(Received November 19, 2010)

バイオブリケットによる石炭燃焼時の脱フッ素についての検討

劉 丹

The reduction of fluoride emissions from coal combustions is important to reduce fluoride pollution in the atmosphere. It has been suggested that biobriquettes can be used for both desulfurization and defluorination. In this study, effects on defluorination from two biobriquettes were examined. One of the biobriquettes was made by mixing powdered coal, powdered bamboo and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The other biobriquette was made by mixing powdered coal, and powdered bamboo covered by $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The molar equivalency of Ca to ($\text{F}_2 + \text{S}$) was 2 in both of the biobriquettes. The combustion temperature of the furnace was 600 °C ~ 900 °C. The results showed that both of the biobriquettes have high efficiencies on defluorination of coal, and the efficiency of the one made with bamboo covered by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is higher. The defluorination efficiency increases with decreasing temperature. The concentration of SO_2 emitted from the biobriquettes made with bamboo covered by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is lower at the same combustion condition. This study shows that biobriquettes are promising for defluorination of coals.

Key Words

Coal, Combustion, Bamboo, biobriquette, Defluorination

1. 緒 言

中国では急速な経済成長に伴って石炭の消費量は増加していく一方である。2010 年において石炭の消費量は 114.5 億トン、世界の全体の消費量の 13.9% を占める¹⁾。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ことが予想される。中国の大気汚染物質の健康へもたらす影響としては 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(斑状歯、骨フッ素症)が注目されるようになった^{2)~4)}。その原因は中国炭に含まれるフッ素含有量の平均値が世界平均値より 3 倍以上も高い 248 ppm であり³⁾、石炭燃焼時の大気フッ素汚染、特に民生用石炭の使用による室内フッ素汚染が引き起こされているためと考えられる。

中国の石炭燃焼によるフッ素汚染地域では、一人当たりの成人一日のフッ素摂取量は 9.70 mg であった³⁾。フッ素一日摂取量の限界値 8 mg⁵⁾を超えているため、フッ素過剰摂取により人々はフッ素症が多くみられる。また、中国の石炭燃焼に

よるフッ素汚染は主に雲南、貴州、四川、湖南、湖北、山西、河北、河南等 14 の省に所属している約 200 の県で発生し、これらのフッ素汚染地域にはおよそ 3400 万人が居住している。フッ素汚染地域にはフッ素症患者が多く、すでに中国ではフッ素症は地方病として認定されている³⁾。そのうち、フッ素汚染の最も深刻な貴州省では、フッ素症の患者人数は 1000 万を超えた⁴⁾。

中国市民の健康を維持するためには、フッ素含有量の高い石炭の使用を減らすべきであるが、中国のエネルギー事情と田舎の農民の経済状況から考えるとこれは極めて難しい。フッ素公害から農民を守るためには、石炭燃焼からのフッ素の排出を抑制することが急務である。

これまでの研究で筆者は、中国炭中のフッ素の存在形態、燃焼の際に生じた排ガス中のフッ素の形態、燃焼灰中の形態および燃焼の際に生じたフッ素の挙動を明らかにした^{6)~9)}。また、石炭燃焼の際に生じたフッ素化合物の排出を抑制する方法としては、①燃焼前に石炭中から無機フッ素化合物を除去

Department of Chemical Science of Engineering,
Ariake National College of Technology
150, Higashio-machi, Omuta-shi, Fukuoka 836-8585, Japan

有明工業高等専門学校 物質工学科
〒836-8585 福岡県大牟田市東萩尾町 150

する事前脱フッ素法, ②石炭燃焼後の排ガスからHFを除去する排煙脱フッ素法, ③石炭燃焼と同時にHFを除去する炉内脱フッ素法がある。①の石炭事前脱フッ素法により, 石炭を使用する前に洗炭を行えばフッ素が含まれる無機物の除去が可能である。しかし, 中国では洗炭率が低く, 2007年の洗炭率は石炭生産量の24.77%にしか至っておらず, 先進国の60%~95%と比べてはるかに低い¹⁰⁾。また, 水不足の中国で洗炭を行うのは容易でなく, 洗炭後の排水処理の費用が高い。また, ②の排煙からのHFを取り除くことは排煙の設備や排煙ガスを吸収するアルカリ溶液が必要になるので, 民生用炉(ストーブ)を使用している家庭での実施には困難である。したがって, 石炭燃焼と同時にHFを除去する炉内脱フッ素法が最も適していると考え, 本研究では③の石炭燃焼と同時にHFを除去する炉内脱フッ素法を対象とした。

石炭は中小ボイラー, ストーブ燃料として使われており, 中小ボイラーとストーブへのバイオブリケットが使用可能であることはすでに検証されている^{11)~13)}。

上述したように, 民生用ストーブの石炭燃焼の際には炉内脱フッ素法が適していると考えられる。有効な脱フッ素剤を選び, バイオマス, 石炭粉末とバイオブリケットを作製し, これを石炭燃焼排ガス中のHFと反応させてフッ素化合物として石炭燃焼灰中に固定させることによって, 燃焼排ガス中のフッ素の排出量を減らすことができる。中国の民生用石炭使用量は2006年には8386.34万トンに上ったので¹⁴⁾, 炉内脱フッ素が可能になれば, 民生用石炭燃焼からのフッ素汚染予防に繋がると考えられる。

一方, 中国のバイオマス資源は非常に豊富であり, 作物のわらや茎の量は年間3億~3.5億トンにも上る¹⁵⁾。また, 中国のフッ素汚染地域には竹が非常に多く, バイオマスとして利用ができる。すなわち, 中国ではバイオブリケットを作製する際のバイオマス原料は充実していると考えられる。なお, バイオマスの燃焼は熱を放出するため, 熱エネルギー源としても利用できる。また, バイオマスの燃焼はCO₂の排出量が“ゼロ”とされるため, 化石燃料の燃焼による地球温暖化の防止に役に立つものである。

本研究は竹をバイオマスとして石炭粉末と混合し, バイオブリケットを作製した。また, バイオブリケット燃焼の際の炉内脱フッ素効果を狙い, Ca(OH)₂を脱フッ素剤として利用した。本研究はバイオブリケットを民生用石炭として燃焼する際の燃焼ガス中のフッ素排出抑制, フッ素症の予防を目的とする。

2. 実験

実験に用いた燃焼装置を Fig. 1 に示す。吸収瓶への配管部分は 300 mm とし, 吸収瓶と燃焼炉の距離を接近させた。これは, 石炭燃焼時の排ガス中のフッ素化合物が配管部に吸着或いは付着し, 測定誤差となるのを防ぐためである。燃焼炉とした石英管の長さは760 mm, 内径は25 mm, 外径28 mm, 電気炉加熱部の長さ 300 mm, 直径 30mm であった。温度制御は, 石英管外側に配置した熱電対を用いて行った。但し, 炉内温度はあらかじめ測定し, 補正した値を用いた。

本研究は中国産の蓮塘炭を用いて実験を行った。Table 1 と Table 2-1 に蓮塘炭の工業分析結果と元素分析結果を示す。Table 1 と Table 2-1 に示したように, 蓮塘炭の灰分が多く, 発熱量はかなり低いのが特徴である。また, Table 3 に蓮塘炭の蛍光 X 線分析による半定量 (SQX) 分析結果 (酸化物の wt% に換算) を示す。

2.1 バイオマスとした竹のフッ素含有量の測定

本研究は竹をバイオマスとしてバイオブリケットを作製した。使用した竹は地域の里山整備した際に生じたものであり, 種類は特定していない。一般的に, 生竹のC, H, Oの含有量が木材とはほぼ同程度¹⁶⁾であり, その元素分析結果を Table 2-2 に示す。また, カルシウムの存在を確認したが微量のため存在形態の確認が困難である。そこで, 本研究はFig. 1の装置を用いて竹粉末を燃焼し, 竹からフッ素の放出及び放出量について確認し, 竹自身の燃焼時の脱フッ素効果について検討した。

Fig. 1 Schematic of experimental set-up

Table 1 Proximate analysis of Liantang coal (wt%, air-dry)

Sample	Moisture	Ash	VM	FC	Fuel ratio
Liantang	0.5	86.7	3.8	9.0	2.37

Table 2-1 Ultimate analysis of Liantang coal (wt%, daf- basis)

Samples	C	H	N	S	O	F (μg/g)
Liantang	65.7	2.3	1.6	12.7	17.7	2407

Table 2-2 Ultimate analysis of bamboo (wt%, daf- basis)

Sample	C	H	N	S	O	Cl	F (μg/g)	other
Bamboo	50.0	6.4	0.3	0.02	43.0	0.2	260	0.08

Table 3 SQX analysis of Liantang coal

Composition	wt%
C	2.43
F	0.24
Na ₂ O	0.0545
MgO	0.499
Al ₂ O ₃	5.25
SiO ₂	75.5
P ₂ O ₅	2.11
SO ₃	3.49
K ₂ O	2.14
CaO	4.88
TiO ₂	0.299
V ₂ O ₅	0.409
Cr ₂ O ₃	0.0651
Fe ₂ O ₃	2.31
NiO	0.0356
CuO	0.0204
ZnO	0.0791
As ₂ O ₃	0.0158
Rb ₂ O	0.0059
SrO	0.0199
Y ₂ O ₃	0.0069
ZrO ₂	0.007
MoO ₃	0.0104
BaO	0.157

2.2 Ca(OH)₂担持竹粉末の作製

Ca(OH)₂担持竹粉末の作製には粒径0.2 mmの乾燥した竹粉末および市販のCa(OH)₂を用いた。なお、バイオブリケットを作製する際、石炭の割合は80wt%、竹バイオマスは20wt%^{17) 18)}、脱フッ素剤・脱硫剤であるCa(OH)₂の使用量が竹バイオブリケット中の蓮塘炭に含まれた硫黄とフッ素とのモル比Ca/(S + F₂) = 2⁷⁾にした。例えば、重さ1 gの竹バイオブリケット(Ca(OH)₂の重量を除いて)中に含まれる竹バイオマスの重量は0.2 g(20wt%)、蓮塘炭重量は0.8 g(80wt%)である。0.2 g竹バイオマス中の(S + F₂)物質量は1 × 10⁻⁶ molであり、また、蓮塘炭0.8 g中に含まれる(S + F₂)の物質量は5 × 10⁻⁴ molである。すなわち、1 gの竹バイオブリケット中の(S + F₂)モル数 = (1 × 10⁻⁶ mol + 5 × 10⁻⁴ mol) ÷ 5 × 10⁻⁴ molである。モル比Ca/(S + F₂) = 2にするため、Caの物質量を10 × 10⁻⁴ molにしなければならない。10 × 10⁻⁴ mol CaをCa(OH)₂の重量に換算すると0.074 gになる。すなわち、竹バイオマス0.2 g(20wt%)に0.074 g Ca(OH)₂を担持させ、0.8 g(80wt%)の蓮塘炭粉末と混合して竹バイオブリケットを作製すると、竹バイオブリケット中のモル比Ca/(S + F₂) = 2となる。

上述したように、重量割合は竹バイオマス:Ca(OH)₂ = 0.2 g:0.074 g = 2.7:1とし、Ca(OH)₂を測り、竹粉末の細孔体積¹⁹⁾を参考にして純水を加えてCa(OH)₂溶液を作成し、またCa(OH)₂の2.7倍重量の竹粉末がCa(OH)₂溶液を完全に吸収した後、105℃の乾燥機で24時間乾燥し、Ca(OH)₂担持竹粉末の作製ができる。

本来、Table 3に示したように、蓮塘炭中にもカルシウムが存在している。しかし、蓮塘炭中のカルシウムはCa(OH)₂としての存在が認められず、確認できたのはCa₃(PO₄)₃(F, Cl, OH)(燐灰石)とCaCO₃である^{7) 8)}。燐灰石中のカルシウムは石炭燃焼時に生じたフッ素とSO₂が反応しないため、脱フッ素と脱硫に役に立たない。またCaCO₃は750℃以上の熱分解温度⁷⁾にならないと、脱フッ素と脱硫効果がない。750℃以上になると、石炭中のCaCO₃が熱分解してCaOが生じる(CaCO₃ = CaO + CO₂)。生じたCaOは竹バイオブリケット燃焼時に生成したフッ素とSO₂と反応を起し、脱フッ素と脱硫効果をもたらすと考えられる。しかし、蓮塘炭中のCaCO₃の存在は確認できたが微量のため定量ができなかった。さらに、本実験では、竹バイオブリケットを>750℃燃焼する際、フッ素とSO₂の排出が<750℃の燃焼時より多いため、蓮塘炭自身に含まれたCaCO₃による脱フッ素と脱硫を期待できないと判断する。そのため、本研究は脱フッ素剤としてCa(OH)₂を利用した。

2.3 ブリケットの作製

粒径0.2 mmである蓮塘炭粉末と竹粉末を用いて、2.5 ton/cm²の成形圧力で高さ・直径1.0 cmの円柱状のブリケット四種を作製した。

- 1) 蓮塘炭粉末(100wt%)を用いて作製した石炭ブリケット。
- 2) 蓮塘炭粉末(80wt%)と竹粉末(20wt%)を混合し、作製した竹バイオブリケット。
- 3) 蓮塘炭粉末(80wt%)、竹粉末(20wt%)とCa(OH)₂(モル比Ca/(S + F₂) = 2)を混合し、作製したCa(OH)₂混合竹バイオブリケット(竹バイオブリケット中には石炭粉末0.8 g、竹バイオマス0.2 g、Ca(OH)₂は0.074 gになる。Ca(OH)₂の重量を除くと、1 g竹バイオブリケット中には蓮塘炭粉末0.8 g、竹バイオマス0.2 gである)。
- 4) 蓮塘炭粉末(80wt%)、2.2で作製したCa(OH)₂を担持した竹粉末0.274 gと混合して作製したCa(OH)₂担持竹バイオブリケット(Ca(OH)₂の重量を除くと、1 g竹バイオブリケット中には蓮塘炭粉末0.8 g、0.2 g竹バイオマス中に0.074 gのCa(OH)₂を担持している)。

2.4 各種ブリケット燃焼の際に排出されたフッ素の濃度及び脱フッ素率の測定

燃焼温度は600℃、700℃、800℃、900℃に設定した⁷⁾¹⁷⁾。作製したブリケットを置いてある燃焼皿を石英棒で燃焼炉の中心部に押し入れ、空気流量を0.5 l/minに設定し、燃焼を行った。燃焼した際に発生したガスを吸収瓶(吸収液200 ml, 0.1 mol/l NaOH溶液)で捕集した。また、吸収液を50 ml取り、更に緩衝液TISAB(JISK0105参考)50 mlを加え、複合フッ素イオン電極(HORIBA製)を用いて、溶液中のフッ素の濃度を測定し、各種ブリケット燃焼時の放出フッ素の濃度を求めた。さらに、Ca(OH)₂を含むブリケットの脱フッ素率は式(1)で計算した。

脱フッ素率 η %

$$= \frac{[F^-]_{(Ca/(S+F_2)=0)} - [F^-]_{(Ca/(S+F_2)=2)}}{[F^-]_{(Ca/(S+F_2)=0)}} \times 100 \quad (1)$$

但し, $[F^-]_{(Ca/(S+F_2)=0)}$, $[F^-]_{(Ca/(S+F_2)=2)}$ はそれぞれモル比 $Ca/(S+F_2)=0$ (バイオブリケット中 $Ca(OH)_2$ が含まれていない), $Ca/(S+F_2)=2$ の際, ブリケット燃焼により排出されたガスを吸収した NaOH 溶液中の石炭単位重量 (1 g) 当りのフッ素イオンの濃度である。

2.5 SEM 実験

竹粉末の内部構造, $Ca(OH)_2$ を担持した竹粉末の $Ca(OH)_2$ 担持状態を確認するために SEM を用いて観察を行った。

2.6 竹バイオブリケット燃焼温度と脱フッ素率の関係

二種の $Ca(OH)_2$ を含む (混合, 担持) 竹バイオブリケットをそれぞれ 600℃, 700℃, 800℃, 900℃ で燃焼した。燃焼する際の排ガスを 0.1 mol/l の NaOH 溶液によって吸収し, 放出フッ素濃度を測定した。また, 式 (1) を用いて脱フッ素率を算出し, 二種の $Ca(OH)_2$ を含む (混合, 担持) 竹バイオブリケットの脱フッ素率と燃焼温度の関係について検討した。

2.7 竹バイオブリケットの脱硫率について

石炭ブリケット, $Ca(OH)_2$ を担持した竹粉末で作製した竹バイオブリケットと $Ca(OH)_2$ を混合した竹バイオブリケットを燃焼時の SO_2 放出状態について追跡した。また, それぞれの SO_2 放出量に基づいて, 式 (2) を用いて脱硫率 η' を算出した。

$$\text{脱硫率 } \eta' \% = \frac{[SO_2]_{(Ca/(S+F_2)=0)} - [SO_2]_{(Ca/(S+F_2)=2)}}{[SO_2]_{(Ca/(S+F_2)=0)}} \times 100 \quad (2)$$

但し, $[SO_2]_{(Ca/(F_2+S)=0)}$, $[SO_2]_{(Ca/(F_2+S)=2)}$ はそれぞれモル比 $Ca/(F_2+S)=0$ (バイオブリケット中 $Ca(OH)_2$ が含まれていない), $Ca/(F_2+S)=2$ の際, ブリケット燃焼により排出されたガスに含まれた SO_2 濃度である。

3. 結果及び考察

3.1 竹のフッ素含有量

竹粉末中のフッ素含有量を測定した結果, 260 $\mu\text{g/g}$ (260 ppm) のフッ素が含まれることを確認した。竹を燃焼する際にフッ素を放出したことは, 竹の中に存在していたカルシウムは脱フッ素に役に立たないか或いは脱フッ素の効果が低いと言える。また, この実験に使用した蓮塘炭のフッ素含有量は 2407 ppm であるため, 竹のフッ素含有量は蓮塘炭の約 1/10 であることが判明した。竹バイオブリケット中の竹の割合は 20wt% であるため, 燃焼する際, 排出ガス中のフッ素排出量は石炭ブリケットより少ないことになる。また, 乾燥した竹の発熱量は約 7000 J/g²⁰⁾ であり, 今回実験に用いた石炭の重量当たり約 2 倍の発熱量であることがわかった。すなわち, 本実験で使用した竹と蓮塘炭で作製した竹バイオブリケットは

同重量の蓮塘炭ブリケットより高い熱エネルギーを得られることになる。

3.2 ブリケット燃焼時の放出フッ素濃度の測定

蓮塘炭ブリケットおよび竹バイオブリケット ($Ca(OH)_2$ が含まれていない) 燃焼時の温度変化における放出フッ素量を Fig. 2 に示す。

二種のブリケットは, 炉の燃焼温度の増加に伴って排ガス中のフッ素放出量が増加した。これは, 燃焼温度上昇と共に石炭中に含まれる無機フッ素化合物の熱分解率が高くなり, また, 燃焼率が高くなるにつれて, 石炭中の有機フッ素化合物によるフッ素の排出が増加したためと考えられる。蓮塘炭中のフッ素の形態は, 無機フッ素化合物である白雲母 ($KAl_3Si_3O_{10}(OH,F)_2$), 燐灰石 ($Ca_5(PO_4)_3F$), および $-CF_2-$ (有機構造) となっている。また, 燐灰石は 590℃ で熱分解し, さらに 850℃ 前後で白雲母の熱分解が起こるため, フッ素を多く放出することが明らかになっている⁶⁾⁷⁾。今回実験に用いた蓮塘炭中には燐灰石 3%, 白雲母 15%⁷⁾ が含まれ, 白雲母の量のはるかに多いため, 石炭燃焼時のフッ素の放出は白雲母によるものだと考えられる。そのため, 蓮塘炭ブリケット燃焼の際の放出フッ素量は 800℃ ~ 900℃ で急激に上昇した。また竹バイオブリケットにおいては, バイオマスは着火性が良く, 燃焼率が高いため, 炉の設定温度が同じである場合は, 蓮塘炭ブリケットより高い温度を持つことになると考えられる。そのため, 竹バイオブリケット中の白雲母の熱分解が速まり, 700℃ ~ 800℃ での燃焼排ガス中の放出フッ素量が急激に上昇したと考えられる。

なお, 竹粉末を混入することによって竹バイオブリケット中の石炭燃焼からの排出フッ素量は減少しなかったため, 竹自身に石炭燃焼の放出フッ素に対して脱フッ素効果はないと考えられる。

3.3 $Ca(OH)_2$ による脱フッ素効果

$Ca(OH)_2$ による石炭燃焼時の脱フッ素効果が明らかになっている。また, $Ca(OH)_2$ が石炭粉末への混合割合, すなわちモル比 $Ca/(S+F_2)$ が増加することにより, 石炭燃焼時に放出

Fig. 2 Discharge fluorides from two sorts of briquettes (°C)

するフッ素との反応率が高くなり、脱フッ素率が高くなる⁷⁾⁹⁾。しかし、石炭の着火性と燃焼性を考えると、モル比 $\text{Ca}/(\text{S} + \text{F}_2) = 2$ は最も適切であった¹⁷⁾。

Fig. 3 にはモル比 $\text{Ca}/(\text{S} + \text{F}_2) = 2$ で作製した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合した竹バイオブリケット、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を担持したバイオブリケット燃焼時の温度変化における放出フッ素量を示す。

竹バイオブリケット中に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれると、温度 460 °C に達する際に式 (3) により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解が起こる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解により生成された CaO は、バイオブリケット燃焼時に生じたフッ素と式 (4) のように脱フッ素反応を起こす。そのため、排ガス中のフッ素濃度が減り、脱フッ素効果をもたらす。

また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持竹バイオブリケットの放出フッ素量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合した竹バイオブリケットの放出フッ素量より少ないことがわかった。これは、竹の特有な多孔構造によるものだと考えられる。竹粉末の比表面積が大きく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が竹粉末の表面上に広く分布することで、担持竹バイオブリケット燃焼時に放出するフッ素との接触確率が高くなり、反応率が高く高い脱フッ素率に繋がったと考えられる。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合した竹バイオブリケットは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持竹バイオブリケットのように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がバイオブリケット中に広く分散できず、フッ素との反応率が低く、脱フッ素率が低かつ

Fig. 3 Discharge fluorides from two sorts of biobriquettes

Fig. 4 Relationship between temperature and defluorination efficiency

たため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持竹バイオブリケットよりフッ素を多く放出したと考えられる。

なお、Fig. 4 に二種の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含む(混合、担持)竹バイオブリケットの各燃焼温度における脱フッ素率を示す。Fig. 4 に示したように、各燃焼温度における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を担持した竹バイオブリケットの脱フッ素率が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合した竹バイオブリケットより高い。これは、上述したように担持竹バイオブリケット中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が竹粉末の表面上に広く分布し、フッ素との接触確率が高く反応率が高く、脱フッ素率が高かったからだと考えられる。また、Fig. 4 には燃焼温度が上昇するにつれて二種のバイオブリケットの脱フッ素率が低くなることを示した。これは、バイオブリケットの燃焼温度が高くなると、蓮塘炭中に含まれた無機フッ素化合物の熱分解率が高くなることによりフッ素の放出量が多くなり、また、有機フッ素化合物の燃焼率が高くなることによりフッ素の放出量が多くなるため、カルシウムとフッ素のモル比が下がる。よって、フッ素との反応率が低く、結果として脱フッ素率が低くなったと考えられる。

なお、式 (4) の脱フッ素反応で生じた CaF_2 が燃焼温度 1400 °C に達成しない限り熱分解はしない⁷⁾。したがって、本研究の民生用炉での燃焼温度では捕捉フッ素の再放出がないと考えられる。

3.4 竹粉末と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を担持した竹粉末の SEM 観察

3.3 の結果により、竹バイオブリケットを作製する際、

Fig. 5 SEM image of bamboo before treatment

Fig. 6 SEM image of bamboo after treatment

Ca(OH)₂担持竹粉末を使用すると、竹バイオブリケット燃焼時の放出ガス中に含まれたフッ素の濃度はCa(OH)₂を混合した竹バイオブリケットよりも減少することが明らかになった。Ca(OH)₂担持竹バイオブリケットの放出フッ素量が減少した原因として、竹の構造が関係していると考えられる。そのため、SEMを用いて竹粉末の状態、Ca(OH)₂担持竹粉末の状態の観察を行った。SEM写真をFig. 5, Fig. 6に示す。

Fig. 5に示したように竹は多孔構造であり、広い表面積を持っている。また、Fig. 5とFig. 6を比較してみると、粉末状のCa(OH)₂は竹の表面に広く分布しているのを確認できた。Ca(OH)₂が竹の表面に分布することで、竹バイオブリケット燃焼の際、フッ素との接触確率が高く、フッ素との反応率が高くなり、高い脱フッ素率に繋がったと考えられる。

3.5 竹バイオブリケットの脱硫について (900 °C)

Fig. 7に蓮塘炭ブリケットと上述二種の竹バイオブリケットの900 °Cで燃焼時におけるSO₂放出状態を示す。Fig. 7に示したように、三種のブリケットの燃焼過程では、蓮塘炭ブリケットを燃焼時のSO₂放出量が最も多かった。これは、上述二種の竹バイオブリケットを燃焼時、式(3)、式(4)により脱フッ素反応を起こると共に、式(5)の脱硫反応も起こる。しかし、蓮塘炭ブリケット中はCa(OH)₂を含まれなかったため、式(5)の脱硫反応が起こらなかったと考えられる。

Fig. 7 Comparison of exhausted SO₂ between three sorts of briquettes (900 °C)

また、Fig. 7から、蓮塘炭ブリケットの燃焼時間は竹バイオブリケットより長いことが判明した。これは、蓮塘炭ブリケットの密度が竹バイオブリケットより高いため、燃焼の際、酸素の蓮塘炭ブリケット内部への拡散速度が遅く、燃焼に時間がかかったと考えられる²¹⁾。一方、竹バイオブリケット中にはバイオマスが20wt%を占めるため、密度は蓮塘炭ブリケットより低く、酸素の竹バイオブリケット内部への拡散速度が速く、燃焼性がよくなったことで燃焼時間が短い。また、この実験により、Ca(OH)₂担持竹バイオブリケットのSO₂放出量がCa(OH)₂を混合した竹バイオブリケットより少ないことが判明した。その原因として、Ca(OH)₂担持竹バイオブリケットの場合は、Ca(OH)₂が竹粉末表面に広く分布することで、SO₂との接触確率が高くなり、式(5)に示したような脱硫反応が促し、脱硫率が高くなったためと考えられる。上述三種ブリケット燃焼時のSO₂排出量を用いて、式(2)より脱硫率を算出した結果、Ca(OH)₂担持竹バイオブリケットの方が85%であり、Ca(OH)₂を混合した竹バイオブリケットの65%より高くなった。

4. 結 論

本研究は竹をバイオマスとして竹バイオブリケット作製し、民生用石炭として使用する際の炉内脱フッ素について検討を行った。その結果、竹にはフッ素が含まれることが判明した。また、脱フッ素剤を使用しないと、竹自身は石炭燃焼時の脱フッ素剤になれないことがわかった。

Ca(OH)₂を脱フッ素剤、脱硫剤として、モル比Ca/(F₂+S)=2の割合でCa(OH)₂を担持した竹粉末で作製した竹バイオブリケットとCa(OH)₂を混合した竹バイオブリケットを作製し、燃焼を行った。その結果、Ca(OH)₂を担持した竹粉末を用いたバイオブリケットの方は高い脱フッ素率と脱硫率を得た。これは竹粉末が多孔質であるため表面積が大きく、Ca(OH)₂が竹表面に広く分布することで、フッ素、SO₂との接触確率が高くなり、脱フッ素反応と脱硫反応が進行し、脱フッ素率と脱硫率が上昇していたと考えられる。なお、竹バイオブリケットの燃焼温度が高くなると、脱フッ素率が低くなることが明らかになった。これは、燃焼温度が高くなると、石炭中に含まれた無機フッ素化合物の熱分解率が高くなることによりフッ素の放出量が多くなり、また、有機フッ素化合物の燃焼率が高くなることによりフッ素の放出量が多くなるため、カルシウムとフッ素のモル比が低くなることで反応率が低くなり、脱フッ素率が低くなったと考えられる。

本研究は、竹バイオマスの熱エネルギーの有効利用と石炭のクリーンなエネルギーとしての燃焼が示された。

文 献：References

- 1) BP Statistical Review of World Energy, June 2010
- 2) 国立環境研究所特別研究報告、石炭燃焼に伴う大気汚染による健康影響と疾病予防に関する研究、SR-33-2000, 5 (平成6-10年)

- 3) 鄭寶山, 地方におけるフッ素中毒と工業フッ素汚染の研究, (北京 中国環境科学出版社), p. 176-185(1992): Zheng, B.S., Research on Fluoride Poisoning and Industrial Fluorine Pollution, (Chinese Environment Science press), p. 176-185(1992)
 - 4) Qu, C., KEO DISCUSSION PAPRE, No.G-149, p.5-6(2001)
 - 5) Environmental Health Criteria 36:Fluorine and Fluorides (World Health Organization Geneva), p. 77(1984)
 - 6) 劉丹, 西岡将輝, 定方正毅, 日エネ誌, **82**(9), 679-685 (2003): Liu, D., Nishioka, M., Sadakata, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **82**(9), 679-685(2003)
 - 7) 劉丹, 東京大学博士論文(2004)
 - 8) Liu, D., Sakai, Y., Yamamoto, M., Satakata, M., *Energy&Fuels*, **20**, 1406-1410(2004)
 - 9) Liu, D., Satakata, M., *Journal of Ecotechnology Research*, **8**(2), 120-124(2002)
 - 10) ICUE研究報告, 2009-2010年の中国洗炭業界及び発展予測報告, (2009.3)
 - 11) 山田辰雄編, 豆炭実験と中国の環境問題, (慶応義塾大学出版社), p. 18(2001)
 - 12) 定方正毅, 中国環境問題にとりこみ, (岩波新書), p. 106-111(2000)
 - 13) 慶応義塾大学産業研究所編, アジアの経済発展と環境保全 第3巻, (慶応義塾大学出版社), p. 17-28(2002)
 - 14) 国家統計局工業交通統計司編, 中国の能源統計年鑑, (中国統計出版社), (2007)
 - 15) Li, D., Chen, Z., Hu, P., Chen, L., Ni, W., Development and Characteristics of Cold Biomass Palletizing Technology in China, The Proc. of 2nd World Conference on Pellets, pp. 17(Jonkoping Sweden, 30 May-1 June, 2006)
 - 16) 竹内善幸, バンブー・ファイナケミカルズ(その1), 地球を笑顔に!(第25回), p. 2(経済産業省, 中国経済産業局広報誌(2010年))
 - 17) Kim, H., Lu, G., Li, T., Dadakata, M., *Energy&Fuels*, **17**, 1239-1243(2003)
 - 18) 定方正毅, 大気クリーン化のための化学工学, (培風館), p. 193-194(1999)
 - 19) 山田隆信ら, 森林バイオマスとしての人工林残渣および竹の低コスト搬出, H15年度農畜林成果発表会, (2004年3月19日, 山口県)
 - 20) 秋吉将史, 有明高専卒業論文, (2007)
 - 21) 劉丹, 定方正毅, 日エネ誌, **83**(5), 360-366(2004): Liu, D., Sadakata, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **83**(5), 360-366(2004)
-