Original Paper

Sulfur Form in Coal and SO₂ Emission Behavior at AFBC PlantIchiro SAITO *¹, Munehide KAWAMURA *², and Hideki GOTO *³

(Received April 19, 2001)

流動層燃焼における硫黄分分別定量と SO₂ ガス排出挙動斎藤一郎*¹, 河村宗秀*², 後藤秀樹*³

This paper reports the results of an investigation on SO₂ formation from sulfur in fuel (Fuel-S) and SO₂ capture by limestone in a bench-scale bubbling fluidized bed combustor. Conversion of fuel-S to S in ash (ash-S), S in char (Char-S) and S in volatile matter (Volatile-S) during pyrolysis and combustion was experimentally evaluated under fluidized bed combustion condition. The formation of SO₂ from fuel-S in a fluidized bed consisted of sand, which was inert for SO₂ capture, indicated that SO₂ was formed from char-S and volatile-S and the contribution of ash-S played only minor role in SO₂ formation.

Under limestone feed conditions, the emission of SO₂ was strongly dependent on conversion of fuel-S to char-S during pyrolysis, whereas conversion to volatile-S had little influence on SO₂ emission. This implies that the sulfur in the volatile matter is oxidized at the bottom of the bed and most part of SO₂ from volatile-S is captured in the dense bed. In contrast, char-S is considered to be oxidized to SO₂ throughout the bed, thus the SO₂ from char formed in the vicinity of the bed surface is considered to escape from the bed without being captured by limestone since the contact time is short. These results suggest that the conversion of combustible sulfur (char-S+volatile-S) to char-S is very important to predict the SO₂ emission from bubbling fluidized bed combustors under limestone feed conditions.

Key Words

Fluidized bed combustion, SO₂ emission, Volatile matter

1. 緒 言

石炭の常圧流動層燃焼 (AFBC: Atomospheric Fluidized Bed Combustion) におけるエミッションの支配要因には, 流動層温度, ガス温度, 流動媒体充填量, 空気比, 炉床負荷などが挙げられるが, これらの燃焼条件を一定としても, 現状で得られる石炭性状データ (工業分析・元素分析等) からでは流動層燃焼におけるエミッションを予測するには多くの課題が残っている。そのため, 当社では実機等で新規の石炭を燃焼させる場合には石炭の事前評価として小型 AFBC 燃焼試験装置を用いた事前評価が不可欠となっている。

AFBC における脱硫反応は

に示される 2 段階の反応とされている。上記の反応式から流動層燃焼における脱硫反応は石灰石投入量と空気比の影響が大きいことが予想できる。

一方で, 実際の流動層燃焼では硫黄分が同等の石炭でも銘柄が異なると, 石灰石投入量, 空気比を一定としても脱硫効率が異なる。そのため, 流動層燃焼で排出される SO₂ 濃度は石炭中の硫黄分から一元的に推測できないのが実態である。この理由として, 流動層燃焼においては石炭の燃焼温度が 800℃から 900℃の範囲であることから, 高温燃焼法 (JIS-M-

* 1 Thermal Power Dept., Plant Research and Development Group, Electric Power Development Co., LTD, 6-15-1 Ginza, Chuo-ku, Tokyo 104-8165, Japan

* 2 Wakamatsu Research Institute, Electric Power Development Co., LTD, 1 Yanagisaki-Cho, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808-0111, Japan

* 3 Corporate Planning and Administration Dept., Climate Change Group, Electric Power Development Co., LTD, 6-15-1 Ginza, Chuo-ku, Tokyo 104-8165, Japan

* 1 電源開発 (株) 火力事業部技術グループ,
〒104-8165 東京都中央区銀座 6-15-1

* 2 電源開発 (株) 技術開発センター若松研究所,
〒808-0111 福岡県北九州市若松区柳崎町 1

* 3 電源開発 (株) 経営企画部地球環境グループ,
〒104-8165 東京都中央区銀座 6-15-1

8813-5) で測定される石炭中の硫黄分全量が酸化している訳では無いことが挙げられる。さらに, Davuz¹⁾ らが示しているように石炭中の見かけ上の燃焼性硫黄量は燃焼温度の他に石炭自体が灰として含有する Ca や Mg の影響を受けることが考えられる。そのため, 流動層燃焼においては燃焼性硫黄量が SO₂ ガス排出濃度を支配しているとも断言できない。また, SO₂ ガスの発生ポイントによっても脱硫率が大きく変化することが予想できる。

更に, Abelha²⁾ らの試験と同様に, 我々の試験においても同一の燃焼条件において, SO₂ 濃度既知の 2 炭種を混焼する場合, 各炭種の SO₂ 濃度から加重平均で予測される SO₂ 濃度と実験濃度は異なるなど, 混炭による SO₂ 排出挙動についても多くの課題が残されている。

一方, 石炭中の硫黄分形態別分別定量方法としては JIS 法, ASTM 法で全硫黄, 硫酸塩硫黄, 黄鉄鉱硫黄, 有機硫黄の形態別定量法が示されているが, 最も SO₂ に酸化されやすいと考えられる有機性硫黄に関しては計算で算出するため Mrinal³⁾ らは有機性硫黄を単独で分析する方法の確立の必要性を主張している状況にある。

この様に石炭を流動層燃焼に用いる場合には現状の石炭性状分析結果からエミッションを予測することは精度の観点から確立されていない状況にあると言わざるをえない。そこで, 本研究では流動層燃焼温度域における石炭中の硫黄分を灰中, 固定炭素中, 揮発分中に分別定量し, 分別定量結果と小型常圧流動層燃焼試験装置を用いて得られた実燃焼試験での排出 SO₂ 濃度との相関性について検討した。

2. 実験

2.1 石炭中の硫黄分分別定量

石炭中の硫黄分を全硫黄 ($S_T = S_v + S_c + S_a$), 揮発分中硫黄 (S_v), 固定炭素中硫黄 (S_c), 灰中硫黄 (S_a), 燃焼性硫黄 ($FS = S_v + S_c$) に分別定量した。

S_a は粉碎した石炭試料を JIS-M-8812-4 に従い, 最終温度のみを 790 °C, 815 °C, 840 °C, 865 °C として灰化した後, 灰化試料中の残存硫黄量を高温燃焼法 (JIS-M-8813-5) にて測定した。また, 同じく粉碎した石炭試料を JIS-M-8812-5 に従い, ルツボに入れ蓋をした状態で, 同各温度に設定した電気炉中に置くことで揮発分の放出を行い, 残った固定炭素と灰分中の $S_c + S_a$ を同じく高温燃焼法で測定した。予め高温燃焼法で測定した全硫黄分 ($S_v + S_c + S_a$) から揮発分中の硫黄分を算出し, 単位石炭量 (乾) に対する各硫黄分で表示した。なお, 試験に用いた石炭のその他の分析値は Table 1 に示した。

2.2 流動層試験

2.2.1 小型常圧流動層燃焼試験炉

石炭中の硫黄分分別定量結果と常圧流動層燃焼試験装置を用いた各種の燃焼試験結果から流動層燃焼における SO₂ 排出濃度の支配要因について検討した。

小型流動層燃焼試験装置の概要を Fig. 1 に示した。流動層燃焼炉本体の内径は 100mm ϕ , 高さ 2,870mm で, その下部

より電気ヒータで予熱された燃焼・流動用空気を供給し, サイクロン出口より誘引ファンで排ガスを煙突に流すしくみとなっている。また, その空塔速度は供給空気量で調整した。流動層の層温度は, 分散盤上部 50mm の流動層内に挿入した熱電対指示温度とし, 炉内に設置したコイル状の冷却水管を流れる水量を調節することにより層温度を制御した。

試験のベース条件は燃焼炉出口 O₂ 濃度が 3.5 % となる石炭供給量 (約 1.8kg/h) とし, 流動媒体 (以降, 流動媒体を BM と記載) を約 1.6kg にて流動層圧損 (Bed Pressure Drop=B.P.D) は 200mmH₂O (1.96kPa) 前後, 層温は 815 °C, 空塔速度はガス温度 815 °C にて 1.7m/s になる空気量を供給して各種の試験を行った。

排ガス分析はサイクロン出口ガスの一部を各種分析計に導き, O₂ は磁気式の酸素計 (MAG-107; SHIMADZU), NO_x 及び SO₂ は一括して非分散型赤外吸光法式分析計 (URA-207; SHIMADZU), N₂O は GFC (Gas Filter Correlation) 法計測器 (MODEL46H; Thermo Environmental Instruments Inc.) により連続測定を行った。

2.2.2 流動媒体

燃焼試験は Table 2 に示す珪砂と石灰石を BM として開始した。珪砂 BM としては, 平均粒径 1.0mm の福島県いわき産珪砂を用い, 石灰石 BM は関の山産を粉碎して, 1.0mm ~ 2.0mm に篩い分けしたものをを用いた。なお, BM 充填量は概ね 1.6kg 程度が流動層の層圧損 200mmH₂O (1.96kPa) に相当する量である。流動層圧損の監視は流動層の流動・燃焼用空気分散盤下の圧力とフリーボード部における圧力の差圧により監視し, バッチ式にて低部より流動媒体を抜き出す方法で流動層圧損の調整を行った。また予備試験として珪砂 BM にて BA 炭燃焼試験時にボンベに充填されている約 10,000ppm (N₂ バランス) の SO₂ ガスを燃焼用空気に対して 100ppm 相当分 (燃焼用空気に対して注入ガス量が 1 %) を注入し, SO₂ 計において注入量に相当する SO₂ 濃度の上昇を観測したことで, 珪砂媒体に脱硫能力が無い事を確認した。

2.2.3 珪砂 BM におけるエミッション挙動

珪砂 BM にて各炭種をベース条件にてエミッションを安定させた後に珪砂充填量, 供給空気量, 冷却水量を個別に変化させることで, SO₂ 排出挙動に対する層圧損 (層高), 空気比, 層温の影響を調べた。

(1) 層圧損特性

層圧損特性は炉の登頂部より珪砂を順次追加投入し, 通常充填量の 3 倍相当の 4kg 程度に増やした状態でエミッションを安定させた後, 順次 BM を抜き出す方法で層圧損特性を調べた。

試験は流動層圧損を 300mmH₂O (約 3kPa) から 100mmH₂O (約 1kPa) の範囲で低下させ, SO₂ 排出濃度の層圧損特性を調べた。

Table 1 Coal properties

	unit	WB	DT	BA	BT	ES
Calorific value(H)	kJ/kg	27,000	28,510	28,340	27,750	28,760
Proximate analysis						
Moisture	wt%wb	3.2	4.3	5.5	7	4.3
Ash		15.2	11	8	6.7	10.6
Volatile matter		23.6	26.4	27.5	41.2	26.7
Fixed carbon		58	58.3	59	45.1	58.4
Fuel ratio	—	2.46	2.21	2.15	1.09	2.19
Ultimate analysis						
Carbon	wt%db	70.4	75.8	75	72.3	74.7
Hydrogen		3.72	3.96	4.22	5.28	4.27
T-sulfur		0.64	0.68	0.37	0.63	0.44
Sulfur in ash		0.29	0.08	0.01	0.07	0.01
Combustible sulfur		0.35	0.6	0.37	0.56	0.43
Nytrogen		1.74	0.8	1.69	1.63	1.76
Oxygen(by diff.)		8.11	7.26	10.19	12.96	7.57
Trace elements						
Chlorine	mg/kgdb	15	240	58	31	660
Boron		26	17	34	150	29
Ash composition						
SiO ₂	wt%db	47.3	53.2	62.3	39.1	52.6
Al ₂ O ₃		31.2	20.3	28.9	21.7	26.0
Fe ₂ O ₃		2.3	13.4	3.5	13.7	8.5
CaO		6.66	2.85	0.41	7.36	2.58
MgO		1.3	0.77	0.3	2.92	1.16
Na ₂ O		0.06	0.2	0.07	1.3	0.14
K ₂ O		0.49	1.37	0.36	1.49	0.51

WB is from South Africa

DT is from China

BA and ES are from Australia

BT is from Indonesia

Fig.1 Scheme of AFBC test plant

Table 2 Properties of Original Bed Materials (BM)

Bed Material	unit	Sand BM	Fresh Lime
Bulk density	g/cm ³	1.304	1.494
SiO ₂	wt%	93.32	—
Al ₂ O ₃	wt%	2.67	0.1
Fe ₂ O ₃	wt%	1.58	—
MgO	wt%	0.25	0.2
CaO	wt%(cal)	—	—
CaCO ₃	wt%(cal)	—	98.6
CaSO ₄	wt%(cal)	—	—

(2)空気比特性

空気比特性は供給空気量を変化させる方法で空塔速度・空気比を変化させた。

試験は空気量のみを変化させ、空塔速度が1.60m/s, 1.7m/s および1.80m/s になる量とし、空塔速度および燃焼炉出口 O₂ 濃度の変化による SO₂ 排出濃度の空気比特性を SO₂ ガスの発生量で整理した。

(3)層温度特性

層温度特性は冷却水量を変化させる方法で層温度を制御した。層温度を865℃に昇温後、順次840℃, 815℃, 790℃に低下させることで、各層温度における SO₂ 排出濃度の温度特性を調べた。

2.3 石灰石投入試験

本試験は各石炭を脱硫能力の無い珪砂 BM のベース条件にて SO₂ 濃度が安定しているのを確認後、石灰石を燃焼炉上部より50g バッチ投入した。なお、石灰石投入試験は炭種の変更毎に珪砂 BM を入れ替え BM 中に脱硫媒体(石灰石)が存在しない状況で実施した。

2.4 フレッシュ BM からのエミッション変化

石灰石の供給が無い L/C=0% ((石灰石重量/石炭重量(湿))×100%) の条件においても、初期充填石灰石がフレッシュな状態であれば層内で生成した SO₂ ガスは吸収されることが容易に予想できる。しかし、時間の経過と共に吸収能力は徐々に低下し、やがては SO₂ の放出が始まる。実運用では石炭と共に石灰石を連続的に供給することで排出される SO₂ 濃度は一定の値に収束する。流動層燃焼では石炭中の全硫黄分と石灰石投入量が同じでも炭種によって吸収される SO₂ 量は異なることから、本試験では石灰石投入量を珪砂媒体にて発生していた SO₂ に対して5倍のモル比と、石炭に対して L/C で5%の、2通りの石灰石投入量について、SO₂ 排出挙動を調べた。

石灰石は珪砂 BM で発生した SO₂ に対して石灰石のモル比が5となる量を予めミキサーにて混合し、石炭と混合した状態で供給した。L/C=5%については石炭質量に対して5%とした。

3. 結果

3.1 硫黄分の分別定量

Fig. 2 に電気炉にて815℃で処理した時の石炭中の硫黄分分別定量結果を示した。S_Aで示す灰中に残留する硫黄分は WB 炭が最大であり、全硫黄分の45%が灰中に残留した。なお、S_V + S_C = FS (燃焼性硫黄) であるが、数値の表示扱いにより、必ずしも一致しないところがある。

Fig. 3 に灰化処理温度と灰中に存在する硫黄分の関係を示した。硫黄分の存在部位は灰化処理温度が高いほど、S_Aが減少することから、FS が相対的に増加する傾向と解釈できる。このことは石炭の燃焼温度または流動層温度が高い程、石炭から放出される SO₂ 量が多くなることを示唆する。ただし、BA 炭、ES 炭では本試験での温度範囲において灰中に残存する硫黄分の絶対値が低いこともあり、温度による影響は小さい。一方で、DT 炭、BT 炭では灰化温度の上昇で灰中残存硫黄分は減少することから、層温度の上昇で SO₂ 放出量の増加が予測できる。一方、WB 炭では灰化温度の影響が見られない。これらのことから、流動層燃焼においても SO₂ 放出量の温度特性は炭種によって異なることが予想できる。

3.2 珪砂媒体での SO₂ 排出特性

Fig. 4 に処理温度815℃で得られた FS (S_V+S_C) と珪砂媒体にて層温度815℃であるベース条件での SO₂ 排出濃度を示し

S_A: Sulfur in ash, S_C: Sulfur in fixed carbon, S_V: Sulfur in volatile matter, Heat treatment temperature: 815℃

Fig.2 Results of each sulfur contents in coal

Fig.3 Treated temperature and S_A (residual sulfur in ash against total coal)

た。脱硫反応が進行しない珪砂を流動媒体とした場合にはFSに比例してSO₂排出濃度が高くなることが分かる。即ち、S_AについてはSO₂に酸化されないものと考えられる。

Fig. 5に珪砂媒体でのSO₂排出濃度層圧損特性を示した。珪砂を流動媒体とした場合にはDT炭、BA炭では層圧損の減少で、若干の排出濃度上昇傾向が認められるものの、WB炭での圧損を上げた場合と下げた場合の結果の振れ幅から見ると、その変化は小さく層圧損依存性は認められない。ゆえに、層圧損と石炭中硫黄分酸化率の間の相関性は小さいものと考えられる。

Fig. 6に珪砂媒体でのSO₂排出量空気比特性を示した。空気量を変化させたため、見かけのSO₂濃度は空塔速度（空気比）が上がると低下し、下がると上昇するものの、発生量で整理すると空気比が変化してもSO₂発生量としての変化は小さく、空気比と石炭中硫黄分酸化率の相関性は小さいものと考えられる。

Fig. 7に珪砂媒体でのSO₂排出濃度層温度特性を示した。層温度が高くなっても、発生するSO₂量の変化は小さいが、全体的には増加傾向にあることが分かる。

Fig. 4 Correlation between FS (Combustible sulfur) and SO₂ concentration

Fig. 5 Correlation between bed height and SO₂ concentrations (O₂=3.5%)

3.3 珪砂媒体中への石灰石バッチ投入

Fig. 8に珪砂BM中に石灰石をバッチ投入した際のSO₂濃度変化挙動を示した。いずれの炭種においても、投入後4分前後でSO₂濃度が最小となり、その後は徐々に投入以前のSO₂濃度に向かい、石灰石投入量あたりのSO₂吸収量は飽和していく様子が観測された。

Fig. 9に石灰石投入前のSO₂濃度に対する投入後のSO₂濃度

Fig. 6 Correlation between outlet residual oxygen concentration and SO₂ flow rate

Fig. 7 Correlation between bed temperature and SO₂ concentrations (O₂=3.5%)

Fig. 8 Change in SO₂ emission (O₂=3.5%) after batch feed of 50 (g) limestone into 1,600g of silica sand bed

最大低下幅およびその割合を示した。本図から初期の SO_2 濃度が高い状態ほど SO_2 濃度の最大低下幅が大きいことが分かり、フレッシュな石灰石に対する SO_2 反応率は初期 SO_2 濃度に依存しているものと考えられる。

3.4 フレッシュ石灰石 BM からのエミッション経時変化

Fig. 10 にフレッシュ石灰石を初期 BM とし、ベースの運転状態に到達した時間を 0 時間として、DT 炭におけるエミッション挙動を示した。

石灰石の供給が絶たれた状態で SO_2 ガスが検出されるまでの時間は炭種によって差があるものの、BT 炭を除いて給炭開始後、5～20 時間の範囲であった。ここで、石炭が層上燃焼していると仮定すれば、層上で発生した SO_2 は脱硫能力のある流動媒体に吸収される可能性が低いいため、後段にそのまま流れることとなる。しかしながら、今回の試験炭種においては SO_2 が検出されるまでには時間差があるものの、初期の段階においては BT 炭でも 10ppm 程度で他の炭種では SO_2 が検出されなかった。

時間の経過に伴い全ての炭で SO_2 が検出された後、 $\text{L/C} =$

Fig. 9 Relationship between initial SO_2 and Maximum SO_2 concentration drop after batch feed of 50g limestone

Fig. 10 L/C and emissions behavior when starting from fresh limestone

5 % またはモル比 5 のいずれか低い石灰石供給量から 2 通りの石灰石供給条件にてエミッションの挙動を追った。なお、Table 3 に $\text{L/C} = 5\%$ において、エミッションが安定した条件での BM 組成分析結果を示した。本表から石灰石投入量が同じであっても、炭種が異なると同一条件での運転においても、BM は異なる組成で落ち着くことがわかる。

Fig. 11 に一連の Ca 系媒体での試験結果を石炭中の Ca は CaCO_3 に換算して、 L/C と吸収された SO_2 濃度の関係を示した。本図から L/C で 5 % 以上の条件では石灰石投入量を増やしても SO_2 吸収量には限界値が存在している可能性が高い。また、Fig. 12 に珪砂媒体時の SO_2 濃度とモル比 5 の Ca 系媒体での SO_2 吸収濃度の関係を示した。本図からモル比が一定であれば珪砂媒体時の SO_2 濃度に比例して SO_2 吸収量が増加することがわかる。

4 考 察

4.1 硫黄分の酸化

今回の研究では石炭中の硫黄分を分別定量することで以下の反応式が成り立つものと考えた。

Table 3 Stabilized bed material composition

Bed Material	unit	BA	DT	BT	ES	WB
SiO_2	wt%	13.63	12.11	7.29	5.20	9.92
Al_2O_3	wt%	4.68	4.58	2.71	1.98	6.00
Fe_2O_3	wt%	0.46	4.36	0.62	2.79	0.67
MgO	wt%	0.79	0.74	1.13	0.78	1.16
Na_2O	wt%	0.12	0.13	0.31	0.10	0.11
K_2O	wt%	0.30	0.34	0.23	0.05	0.10
SO_3	wt%	17.38	18.07	20.38	16.37	20.00
CaO	wt% (cal)	41.79	40.07	44.95	51.66	41.69
CaCO_3	wt% (cal)	1.34	1.65	0.37	4.63	0.00
CaSO_4	wt% (cal)	35.66	30.72	34.66	27.83	34.00

All sampled base Height. Temp. S.V, $\text{L/C} = 5\%$ and stabilized conditions

Fig. 11 L/C and absorbed SO_2 concentration ($\text{O}_2 = 3.5\%$)

Fig.12 SO₂ concentration at silica sand bed and absorbed SO₂ at Ca compounds bed

(3)と(4)で示される反応式は790℃でも865℃でも同様に右辺へ進行し、(5)式で発生するSO₂は電気炉での灰化設定温度および流動層温度が高い程、灰中に残留する硫黄分が減少し、酸化反応が促進されるものと考えられる。

試験の結果、流動媒体を脱硫能力の無い珪砂とすることで、石炭中のFS量増加に比例してSO₂放出量が増加することが確認された。硫黄分酸化率は個々のパラメータ変化試験で層圧損および空気比と比較して、層温度の影響が若干大きいものの、本試験での温度範囲では大きな差はなかった。また、BA炭とWB炭との比較では全硫黄分(S_T)はWBで0.64%、BA炭では0.37%と大きな差があるものの、珪砂媒体で発生したSO₂濃度は両者ではほぼ等しかった。この理由としては燃焼性硫黄(FS)がほぼ等しい事が挙げられ、今回の試験に用いた石炭では灰中S(S_A)のSO₂生成への寄与は少ないものと考えられる。

一方で、Ca系媒体での流動層内では流動媒体の組成に関わらず局所的な還元性雰囲気が存在していると考えられることから、一度は固定化されたSO₂の再放出反応(6)、(7)、(8)式が進行することも考えられる⁴⁾。

電気炉による硫黄分の分別定量の結果から全硫黄分が同じであっても、銘柄が異なれば硫黄分の固定炭素、揮発分、灰中に存在する割合が異なること、および処理温度による灰中残留硫黄特性が異なることから、流動層燃焼におけるSO₂排出濃度は炭種毎の石炭中硫黄分存在形態が関与している可能性が高い。また、本試験に用いた石炭については灰化温度を変化させても灰中に残留する硫黄分に大きな変化はなかったが、灰化温度によって残留硫黄分が変化する炭種については電気炉での灰化処理温度と実燃焼における層温度との相関についての検討が必要になるものと思われる。

4.2 石灰石との反応性

珪砂媒体での石灰石パッチ投入試験の結果、SO₂濃度の最大低下幅(吸収量)は投入前のSO₂濃度に比例していた。本試験ではパッチ投入された石灰石量はBMとして充填されている珪砂の1,600gに対してCaCO₃の形で50gであり、炉内に投入されることでCaOとしてはBM全体に対する重量割合は2%を下回る量である。

一方で、モル比5におけるBM中のCaO存在量はTable 3の通り40%から50%の範囲であり、パッチ投入試験時の2%とは大きな差があるにも関わらず、SO₂の吸収量としてはFig. 12に示す通り、珪砂媒体時のSO₂濃度が高いほど脱硫反応が進む傾向にある。

このように通常運転ではCa系BMにおける石灰石投入量は発生するSO₂に対してモル比4から6程度の大過剰としても、石灰石の反応率は発生するSO₂濃度の影響が大きく、流動層内には未反応のCaOが大量に存在することになる。

脱硫反応を固体である石灰石投入量の面から考えるとL/Cを一定とすれば、珪砂媒体時のSO₂濃度には関係無くSO₂吸収量は概ね一定となり、モル比が一定であれば脱硫率は一定になるものと考えられるが、流動層燃焼における脱硫反応では固体側の反応は炭種により違いはあるものの、小島ら⁵⁾が指摘しているように一定の限界量が存在しているものと考えられる。即ち、脱硫反応の収束ポイントはFSとフレッシュ石灰石投入量による影響が大きく、モル比、L/C、BM充填量の影響は小さいものと推察される。

4.3 燃焼ポイント

珪砂媒体での層圧損特性、層温度特性、空気比特性試験の結果から流動層燃焼における石炭からのSO₂放出量はボイラ負荷が一定で、炭種が一定であれば通常考えられるO₂濃度範囲(3.0%~5.0%)内では大きな変動が無く、燃焼状態についても安定していると予想できる。

フレッシュ石灰石BMからの初期エミッション挙動をFig. 10に示したが、石炭から放出された硫黄分はS_V、S_Cともに層上において酸化燃焼を起こしている可能性は極めて低いと言える。即ち、石炭中の揮発分、固定炭素についても層上燃焼は進行していない可能性が高いと考えられる。唯一、BT炭においてはフレッシュ石灰石の状態でも10ppm程度の排出濃度であったが、珪砂媒体でのSO₂排出濃度は550ppmであり、層上で発生したSO₂は全発生SO₂に対して2%程度であることから層上燃焼をしている割合は極めて低いと言える。

一方、流動層内では層温度によって揮発分の燃焼ポイントが変化することが指摘されているが^{6)~10)}今回の試験結果からは層温度が815℃と低温であり、実機と比較して層圧損で表される層高が極めて低いにも関わらず、揮発分についても大半が層内で燃焼している可能性が高いことが分かった。

4.4 FS(S_V+S_C)とSO₂排出挙動

Fig. 13にCa系BMでのDTとBTの排出SO₂濃度の関係を示した。Fig. 2からFSはDT炭(0.61%)とBT炭(0.57%)

が近い値であるが、 S_v と S_c の比率が異なる。即ち、DT炭ではFSの75%が S_c であり、BTでは S_c と S_v が同じ割合で含有されている。一方、 SO_2 排出挙動はL/C一定（モル比もほぼ同じ）の条件においてDT炭では370ppmでBT炭では240ppmと大きな差が認められる。ただし、FSは絶対値が0.04%の差があるため、珪砂媒体での SO_2 発生濃度（DT：570ppm，BT：550ppm）に対する脱硫率で比較するとDT炭では31%に対してBT炭では56%であった。このことから、同じFSでも S_v 値の高いBT炭の方が脱硫反応にとっては有利であった。

一方で硫黄分分別定量結果、本試験で用いた石炭はBT炭を除いて、 S_v は4炭種ともに、0.15%前後と大きな差は無い。また、珪砂BMでの試験結果から S_A は SO_2 発生と無関係であることから、 S_c とCa系BMでの SO_2 排出濃度の関係が現れていると考えられる。

Fig. 14にES炭を除いた、 S_v と S_c およびFSと SO_2 排出濃度の関係を示した。(a)で示された S_v 、(b)で示された S_c 、(c)で示されたFSからモル比が一定の条件では S_c との相関性が最も高く、次いでFSとの相関性が高いことが分かる。このことからFSが同一であっても S_c 値の高い石炭は低い脱硫率で反応が飽和することが予想できる。

一方でES炭は SO_2 排出濃度が低いが、これはES炭特有の

As FS are DT=0.61% and BT=0.57%, molar ratio is almost same
Fig.13 Released SO_2 (Sand bed(□)) and removed SO_2 (L/C=5%(■))

Fig.14 Each sulfur form and SO_2 concentration except ES coal

現象である可能性も残されている。例えば、村上ら¹³⁾は流動層内に燃料由来の塩素またはその化合物が存在することで石灰石の脱硫反応活性化が促進されている可能性を指摘している。本試験においてもTable 1で示す通り、ES炭では他と比較して石炭中の塩素含有量が相対的に高い値となっている。また、Table 3のBM性状分析結果によるとES炭ではCaOと $CaCO_3$ の合算値が他の炭種と比較して高いことから脱硫反応に寄与しない灰成分の飛散傾向が強く、相対的に脱硫成分である石灰石由来のCa化合物が増加し脱硫効率が向上したとも考えられる。

4.5 揮発分と SO_2 排出挙動

各種の試験結果から流動層燃焼における SO_2 排出濃度は石炭中のFSで発生する SO_2 量が決まることが分かった。また、硫黄分の分別定量結果とCa系BMでの燃焼試験結果から S_c が高くなると排出される SO_2 濃度が高くなる理由として、石炭中の揮発分含有量によって S_c 由来の SO_2 発生ポイントが変化していると予想できる。

ここで流動層内で硫黄分の形態とは関係無くFSから SO_2 が層全体で均一に発生していると仮定すれば、層高を H として層表面から h 下がったところで発生する SO_2 が層表面に出る割合 $y(h)$ は下式で与えられる。

$$y(h) = \exp[-k\eta\tau(h/H)] \quad (9)$$

k : 反応速度定数

η : 気固接触効率

τ : 流動層での気固接触時間

本試験ではFSに対してモル比が同一での運転のため、各炭種での脱硫反応が同じであればこれらの因子は同一と考えられる。

また、層表面から $h \sim h + dh$ の間に発生する SO_2 は全体の発生 SO_2 のうち、 dh/H であるから全体の SO_2 のうち層上に届く割合 Y は次式で与えられる。

$$Y = \int_0^H \exp\left(-\frac{k\eta\tau h}{H}\right) \frac{1}{H} dh = -\frac{1}{H} \frac{H}{k\eta\tau} \left[\exp\left(-\frac{k\eta\tau h}{H}\right) \right]_0^H \\ = \frac{1}{k\eta\tau} \left[\exp\left(-\frac{k\eta\tau h}{H}\right) \right]_0^H = \frac{1}{k\eta\tau} [1 - \exp(-k\eta\tau)] \quad (10)$$

流動層から発生した SO_2 が表層に到達する割合が Y となる。

Table 4に珪砂媒体での SO_2 濃度とモル比5での SO_2 濃度の比から式(10)を解いて得た $k\eta\tau$ の値を示した。

ES炭以外は2.14～3.09の範囲であり、この差は石炭中の揮発分の割合が影響しているものと推察される。即ち、 k については同一反応であることより一定と予想できるが、気固接

Table 4 Lime SO_2 /Sand SO_2 ratio and $k\eta\tau$ value (Molar ratio is 5)

	WB	DT	BA	BT	ES
$Y = SO_2(\text{Lime})/SO_2(\text{Sand})$	0.342	0.412	0.328	0.309	0.156
$k \times \eta \times \tau$	2.73	2.14	2.87	3.09	6.40

触効率 η および気固接触時間 τ については層上部で発生した SO_2 と低部で発生した SO_2 では異なる。また、その差は後述の理由で石炭中の揮発分含有率と石炭の投入方法による影響が大きいと考えられる。

流動層内に投入された石炭は温度上昇により揮発分が放出され、同時に S_v についても酸化燃焼している可能性が高い。そのため、流動層に供給された石炭は短い時間で揮発分および S_v が酸化している可能性が高い。また、流動層内では流動用および燃焼用空気の供給口からガスの流れに従い、酸素濃度は減少の一途を辿る。そのため、炉底に石炭供給口と燃焼用空気供給口が存在することで、 S_v は酸素濃度の高い領域で酸化から脱硫まで進んでいる可能性が高い。一方で、 S_c は固定炭素と同様に流動層全体から緩慢に SO_2 に酸化されると考えられる。そのため、流動層上層部の O_2 濃度が低い領域で酸化される S_c 由来の SO_2 はその一部については脱硫反応が進み難い状況で SO_2 となる。即ち、流動層底部の酸素リッチ領域で酸化される S_v 由来の SO_2 と比較して S_c 由来の SO_2 は相対的に酸素濃度の低い領域で酸化されるため、 CaSO_4 まで酸化される前に流動層を通過する確率が高くなるため、 S_v よりも S_c は脱硫反応が進行し難いものと考えられる。

従って、固定炭素、揮発分、FSが同じ値の場合は S_v の高い石炭の方が脱硫反応率は高くなると思われる。逆にFSが低い石炭でも S_c の割合が高く、揮発分が多い石炭では揮発分の燃焼による酸素消費が先行するため、高い脱硫効率を得難いものと予想される。

一方でES炭の6.40については石炭中の揮発分による影響よりも、前述の塩素やBM組成により気固接触効率 η に大きな影響を与えたものと考えられる。

5. 結 論

今回の試験から流動層燃焼向け石炭については硫黄分を揮発分、固定炭素、灰中の形態別に分別定量することで同一の硫黄分であっても銘柄が異なると脱硫率に差が生じる理由の一つが示された。

珪砂媒体による流動層燃焼試験から酸化放出される硫黄分は石炭中の燃焼性硫黄含有量に支配されていることがわかった。また、石灰石を主とする通常のCa系媒体での脱硫反応と形態別に分別定量した硫黄分から以下の事がわかった。

(1) 灰中硫黄 (S_A) は SO_2 ガスとならない。

(2) 揮発分中硫黄 (S_v) は固定炭素中硫黄 (S_c) よりも優先的に脱硫作用を受けている。

(3) 燃焼性硫黄 (FS) が同一の石炭では固定炭素中硫黄 (S_c) の割合が高いほど脱硫率は低下する。

(4) 層上燃焼による SO_2 発生量は微量である。

また、脱硫反応は燃焼性硫黄分の他にも石炭自体の揮発分含有量、灰組成によっても大きな影響を受けている可能性が高い。また、石灰石投入量を増やしても、FSで決まる SO_2 発生量に応じた吸収限界量が存在していると考えられる。

文 献

- 1) Uzun, D. and Ozdogan, S., *Fuel*, 77, 1599 (1998)
- 2) Abelha, P., Boavida, D., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I., Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME: Savannah, Georgia, Paper No. FBC99-0183 (1999)
- 3) Barua, M. K. and Gogoi, P. C. *Fuel*, 77, 979 (1998)
- 4) Jonke, A. A., Reduction of atmospheric pollution by application of fluidized-bed combustion, Report ANL/ES-CEN-1002, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois (1970)
- 5) Kojima, T., Take, K., Kunii, D. and Furusawa, T., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18, (5), 432, (1985)
- 6) Hesketh, R. P. and Davidson, J. F., *Chemical Engineering Science*, 46 (12), 3101 (1991)
- 7) Dennis, J. S., and Hayhurst, A. N., 20th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1347 (1985)
- 8) Lin, W., Johnsson, J. E., Johansen, K. D. and Bleek, C. M. van den, *Fuel*, 73, 1202 (1994)
- 9) Chagger, H. K., Goddard, P. R., Murdoch, P. R. and William, A., *Fuel*, 72, 1451 (1993)
- 10) Liu, H. and Gibbs, B. M., Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME: Savannah, Georgia, Paper No. FBC99-0114 (1999)
- 11) 村上高広, 斎藤克宏, 成瀬一郎, 日本エネ誌, 79, (11), 1070 (2000): Murakami, T., Saito, K., Naruse, I., *J. Jpn. Inst. Energy*, 79 (11), 1070 (2000)