

報告番号	※ 甲 第 1023 / 号
------	----------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 微粉炭火力システムにおける水銀、セレンおよびホウ素の挙動に関する研究

氏 名 野田 直希

論 文 内 容 の 要 旨

石炭資源は、可採年数が100年以上と他の化石燃料に比べて2倍以上になると見込まれ、長期的に安定供給可能な一次エネルギー資源である。また、石炭は、世界中に広く分布しており、賦存量が多いだけでなく産出国も多様なため、一層の安定供給が可能であり、この点からも他の化石燃料に比べて入手しやすい燃料である。我が国の産業別石炭消費量は発電分野での利用が最も多く、石炭火力で使用するほぼ全ての石炭は海外からの輸入炭であり、世界最大の輸入国である。石炭には、石油や天然ガスに比べて、窒素分、硫黄分、灰分などの含有率が高いため、これらから生成される窒素酸化物 (NOX)、硫黄酸化物 (SOX)、煤じんの濃度が高くなる。そこで、それぞれ脱硝装置、脱硫装置ならびに集じん装置による環境対策が実施されており、それらの排出量は、世界的に見ても最も低い水準にまで抑制されている。

石炭の燃焼に伴って排出される NOX、SOX、煤じんという環境汚染物質の他にも、水銀、セレン、ホウ素など、石炭に微量に含まれる物質の排出に対する関心が高まっている。石炭火力発電所から大気に排出される微量物質を直接規制する法律はないものの、有害大気汚染物質のうち健康リスクが高い優先取組み物質 22 種類の中では、水銀、ニッケル、ヒ素、6 価クロム、マンガン、ベリリウムが注目される。特に石炭火力発電所からの水銀排出に関しては世界的に関心が高い。一方、発電所からの排水は水質汚濁防止法の適用対象であり、無機成分としてはカドミウム、鉛、6 価クロム、ヒ素、水銀、セレン、ホウ素、フッ素が対象となっている。さらに、発電所で発生する石炭灰や汚泥等に含まれる微量物質には、土壤環境基準、土壤汚染防止法、廃棄物の処理及び清掃に関する法律等が適用され、発電所の適切な運用には微量物質の挙動や排出実態に関する十分な理解が必要である。

我が国の石炭火力発電所に広く普及している脱硝装置、集じん装置、脱硫装置は微量物質の排出抑制にも有効であり、石炭火力発電所から大気に排出される微量物質の量は他国に比べ少ないと考えられている。火力発電所の排ガス中の微量物質は、エネルギー通達 62 発環第 6 号による指導、自治体との協定の遵守、自主的な研究開発等によって測定されており、揮発性が高く排ガス中でガスとしても存在する微量物質は、石炭から揮発しない微量物質、あ

るいは、排ガスの温度低下によって石炭灰等に移行する固体状の微量物質に比べて、大気への排出割合がやや高くなる傾向にあること、中でも水銀の排出割合が他の物質よりも高くなっていることが知られている。

石炭に含まれる水銀、セレンおよびホウ素は揮発性が高いため、燃焼に伴い揮発し、煙道内で一部ダストへ付着する。ダストへ付着した水銀、セレンおよびホウ素の大半は集じん装置でダストとともに捕集される。一方、ガス状の水銀、セレンおよびホウ素等は集じん装置を通過し、湿式の脱硫装置でほぼ全量捕集される。日本のほぼ全ての石炭火力発電所には、集じん装置や湿式脱硫装置が設置されているため、煙突からほとんど排出されていない。しかし、海外では、湿式脱硫装置の普及率が低くなっており、このように湿式脱硫装置が設置されていない場合は、集じん装置を通過したガス状微量物質が煙突から大気へ排出されることになる。すなわち、燃焼排ガス中でガスの形態と粒子の形態で混在する微量物質は、様々な経路から排出されるため、環境保全性の確保や環境管理等の上では、石炭中微量物質の排出実態の把握が重要である。しかし、各箇所からの排出する割合は、石炭性状や排煙処理装置の構成毎によって大きく異なる。

燃焼排ガス中のガス状水銀は、0 価水銀 (Hg^0) と 2 価水銀 (Hg^{2+}) という 2 種の化学形態で存在し、その形態によって水溶性や付着性等が異なるため、化学形態によって、微粉炭火力システム内での挙動が大きく異なる。また、ガス状水銀は反応性が高く、雰囲気ガスや温度等の影響により短時間でも化学形態が容易に変化しやすいため、水銀の反応性やプロセスからの排出特性の解明には、化学形態別の連続分析が不可欠である。しかし、JIS 法には化学形態別の測定手法は規定されておらず、世界で唯一確立された化学形態別の分析法である Ontario Hydro 法は、サンプリングに時間を要するため、排ガス温度等のガス条件の変動による短時間の水銀の化学形態変化を把握することはできない。セレンやホウ素については揮発性が高いものの、排ガス中ではほぼ全量石炭灰に付着し粒子状として存在するものと考えられてきた。しかし、実際には燃焼排ガス中にはガス状のセレンとホウ素も存在しており、それらの微量物質の詳細な挙動解明のためには、ガス状成分も高精度に測定する必要がある。ガス状のセレンの測定法は、JIS K00836) や EPA method 29 等に規定されているが燃焼排ガスへの適用性は明確でなく、また、ガス状のホウ素の測定法については JIS や ISO 等に規定もなされていないので、燃焼排ガス中のガス状のセレンとホウ素の高精度な測定法の開発が望まれている。

近年、微量物質に対して、我が国の石炭火力発電所からの排出実態のデータが徐々に蓄積されてきたものの、燃焼排ガス中でガスと石炭灰に移行する割合が、燃焼条件や石炭性状によって大きく変化することや、排ガス中のガス状微量物質の高精度な測定法がないことなどから、微粉炭火力システム内の詳細な挙動は明確でなく、その解明が望まれている。

そこで本研究では、石炭中の微量物質の中で揮発性が高い水銀、セレンおよびホウ素の微粉炭火力システムにおける挙動の解明を目的とし、挙動解明に必要な化学形態別水銀連続分析手法や、排ガス中のガス状セレンとホウ素の高精度測定法の確立を図ると共に、その測定法を用いて対象微量物質の石炭燃焼に伴う揮発特性、ガス温度低下に伴う石炭灰への移行特性の把握を行った。また、特に複雑な挙動を示すホウ素については、石炭からの揮発性や石炭灰への移行特性に及ぼす石炭性状の影響把握を実施した。本論文は、以下に示す 3 章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と研究の位置づけおよび微粉炭火力システムにおける微量物質に関わる既往の研究の概要をとりまとめると共に、本研究の必要性、目的について記載した。

第2章では、微粉炭火力システムにおける微量物質挙動の詳細解明に必要な燃焼排ガス中のガス状水銀の化学形態別連続分析手法および排ガス中のガス状セレンとホウ素の高精度測定法を確立し、各測定法の実際の燃焼排ガスへの適用性の検証を加え、以下のことを明らかにした。(1) 水銀の化学形態別連続分析手法では、燃焼排ガス中のガス状 Hg^0 、 Hg^{2+} それぞれの形態ごとに $0.3\sim 40 \mu g/m^3$ の範囲で精度良く分析が可能であり、かつ、燃焼排ガス中の水銀の測定に十分適用可能な濃度範囲を有していること、さらに、本手法が公定法に比べ、測定の応答時間に優れていることを明らかにした。この結果、本連続分析法を実用化することができた。(2) 排ガス中のガス状セレンの測定法については、従来の排ガス中ガス状セレンの測定法の燃焼排ガスへの適用性を検討したところ、ガス状セレンは配管内で凝縮した水分に取り込まれガス中の SO_2 により0価のセレンに還元され、吸収液による洗浄では回収できないほど強固に配管へ付着していることが判明した。よって、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液での配管洗浄が必要であり、これによれば配管へ付着した0価のセレンも全量回収でき、その回収したセレンを加えることにより、排ガス中のガス状セレンを精度良く測定できることを明らかにした。(3) 排ガス中ガス状ホウ素測定法については、排ガス中ガス状ホウ素の測定に使用する吸収液、配管等の材質や加熱温度条件等を検討した結果、吸収液は硝酸酸性過酸化水素溶液が最適であり、また、排ガスとの接触面は石英ガラスや四ふっ化エチレン樹脂とし、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に加熱保温することにより、高精度な測定ができることを明らかにした。また、この方法によれば、実際の石炭燃焼排ガスであってもガス状ホウ素濃度を高い精度で測定できることも明らかにした。

第3章では、微粉炭火力システムにおける水銀、セレンおよびホウ素の挙動の詳細解明を行うため、第2章にて確立した測定手法を用いて、石炭燃焼試験炉等において、石炭燃焼に伴う石炭からの微量物質の揮発特性、煙道排ガス中でのガス状微量物質の石炭灰への移行特性を検討した。また、特に複雑な挙動を示すホウ素については、それらの特性に及ぼす石炭性状の影響を詳細に把握した。その結果、以下のことを明らかにした。(1) 石炭燃焼に伴い、石炭中の水銀とセレンはほぼ全量が揮発してガス状になった。これに対しホウ素は、石炭燃焼場においても一部石炭灰中に残存した。セレンとホウ素は、熱分解時と燃焼時では石炭から揮発する割合が異なることから、セレンとホウ素の石炭からの揮発には燃焼反応が関与しているといえる。(2) 石炭燃焼に伴うホウ素の揮発特性について、ホウ素は燃焼過程で、主に固定炭素燃焼時に揮発し、一部は石炭灰中に残留する。高温場にて残留したホウ素は、石炭灰中で B_2O_3 の化学形態で存在し、燃焼時に溶融した石炭灰に取り込まれる。石炭燃焼に伴う石炭からのホウ素揮発割合は、石炭に含まれる石炭灰組成である灰のアルカリ率 (B/A 比: Base/Acid 比) と石炭中灰分濃度の積と良好な相関があった。(3) 燃焼排ガス中でガスとして存在するホウ素の化学形態はガス状のホウ酸であり、これは温度低下とともに僅かながら石炭灰に移行する。一方、煙道の $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温域では、主に石炭灰中のマグネシウム等のアルカリ分との反応により石炭灰に移行し、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 未満の低温域では石炭灰中の未燃炭素等へ吸着する。

以上、本論文では、石炭中の微量物質のうち、水銀、セレン、およびホウ素に着目し、挙

動解明に必要な高精度な測定法を確立するとともに、その測定法を用いて石炭燃焼に伴う揮発特性やガス温度低下に伴う石炭灰への移行特性などの詳細検討を行い、微粉炭燃焼システムにおける対象物質の挙動を正確に把握した。