

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/067650 A1

- (51) 国際特許分類:
F23K 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059800
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-222022 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014) JP
- (71) 出願人: 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 引野 健治 (HIKINO, Kenji); 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 盛田 啓一郎 (MORITA, Keiichiro); 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 清永 英嗣 (KIYONAGA, Eiji); 〒7308701 広島県広島市中区小町 4 番 3 3 号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

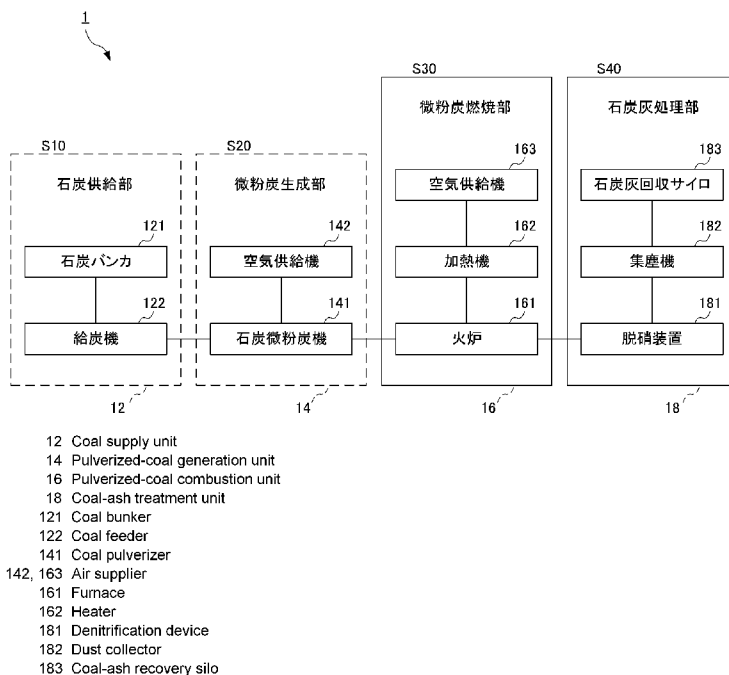
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORINE-ELUTION SUPPRESSION METHOD

(54) 発明の名称: フッ素溶出抑制方法



12 Coal supply unit
14 Pulverized-coal generation unit
16 Pulverized-coal combustion unit
18 Coal-ash treatment unit
121 Coal bunker
122 Coal feeder
141 Coal pulverizer
142, 163 Air supplier
161 Furnace
162 Heater
181 Denitrification device
182 Dust collector
183 Coal-ash recovery silo

(57) Abstract: Provided is a fluorine-elution suppression method capable of more stably suppressing the elution of fluorine from coal combustion residue. A fluorine-elution suppression method for suppressing the elution of fluorine from coal combustion residue by mixing and combusting multiple types of coal including a first coal having a fluorine concentration in mass ratio of 100 ppm or higher and one or more other types of coal different from the first coal, wherein the mixing is performed in a manner such that after mixing, the mass ratio P_0 in the coal over-all of the total amount of alkaline earth metals measured by oxide amount to the total amount of fluorine is 50 or higher.

(57) 要約: より安定的に石炭の燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制できるフッ素溶出抑制方法を提供すること。フッ素濃度が質量比で 100 ppm 以上の第 1 の石炭と、前記第 1 の石炭以外の 1 種又は 2 種以上のその他の石炭とを含む、複数種類の石炭を混合して燃焼させることで、石炭の燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制するフッ素溶出抑制方法であって、混合後の全石炭中における、全フッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 が 50 以上となるように混合する。

明 細 書

発明の名称 : フッ素溶出抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、石炭を燃焼させて発電を行う火力発電所等において、燃料として用いる石炭の燃焼残渣（石炭灰）からのフッ素の溶出を抑制するフッ素溶出抑制方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、発電所等の燃焼炉において石炭を燃焼させる場合に、石灰石等のカルシウム含有物質を添加剤として添加することで、石炭に含まれるフッ素等の微量物質を、燃焼残渣である石炭灰から溶出しにくくする微量物質の溶出抑制方法が提案されている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-170110号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、石炭に添加剤を添加して燃焼させる場合、石炭の量に比して添加剤の量が少ないため、石炭と添加剤とを均一に混合した状態で燃焼させることが困難となる場合が生じ、燃焼残渣からのフッ素の溶出抑制効果が安定しないおそれがある。

[0005] 従って、本発明は、より安定的に石炭の燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制できるフッ素溶出抑制方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、フッ素濃度が質量比で100ppm以上の第1の石炭と、前記第1の石炭以外の1種又は2種以上のその他の石炭とを含む、複数種類の石炭を混合して燃焼させることで、石炭の燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制するフッ素溶出抑制方法であって、混合後の全石炭中における、全フッ素量

に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 が 50 以上となるように混合するフッ素溶出抑制方法に関する。

[0007] また、前記第 1 の石炭における、フッ素量に対する、酸化物換算のアルカリ土類金属量の質量比 P_1 が 40 未満であることが好ましい。

[0008] また、前記その他の石炭における、全フッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_2 が 70 以上であることが好ましい。

[0009] また、前記質量比 P_2 と P_1 の差である $\Delta P = P_2 - P_1$ が 50 以上であることが好ましい。

[0010] また、前記第 1 の石炭を 10% 以上 90% 以下含むことが好ましい。

[0011] また、フッ素溶出抑制方法は、更にフッ素溶出防止剤を添加することが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明のフッ素溶出抑制方法によれば、より安定的に石炭の燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態を示す石炭火力発電プラントにおける微粉炭燃焼施設の概略構成図である。

[図2]図 1 における火炉付近の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0014] < A : 石炭火力発電プラントにおける微粉炭燃焼施設の構成 >

以下、本発明の一例を示す実施形態について、図面に基づいて説明する。

図 1 は、本発明が適用される石炭火力発電プラントにおける微粉炭燃焼施設 1 を示すブロック図である。ここで、図 1 に示すように、微粉炭燃焼施設 1 は、石炭を供給する石炭供給部 12 と、供給された石炭を微粉炭にする微粉炭生成部 14 と、微粉炭を燃焼する微粉炭燃焼部 16 と、微粉炭の燃焼により生成された石炭灰を処理する石炭灰処理部 18 と、を備える。

[0015] < A - 1 : 石炭供給部 >

石炭供給部 12 は、石炭を貯蔵する石炭バンカ 121 と、この石炭バンカ

１２１に貯蔵された石炭を供給する給炭機１２２と、を備える。石炭バンカ１２１は、給炭機１２２へ供給する石炭を貯蔵する。この石炭バンカ１２１は、例えば、互いに区画された複数の貯炭槽を備えて構成され、複数の貯炭槽には、それぞれ、異なる炭種の石炭を貯蔵して管理できる。給炭機１２２は、石炭バンカ１２１から供給された石炭を連続して石炭微粉炭機１２３へ供給する。また、この給炭機１２２は、石炭の供給量を調整する装置を備えており、これにより、石炭微粉炭機１２３に供給される石炭量が調整される。また、これら石炭バンカ１２１と給炭機１２２との境界には石炭ゲートが設けられており、これにより、給炭機からの空気が石炭バンカへ流入するのを防いでいる。

[0016] ＜Ａ－２：微粉炭生成部＞

微粉炭生成部１４は、石炭を微粉炭燃焼が可能な微粉炭にする石炭微粉炭機（ミル）１４１と、この石炭微粉炭機１４１に空気を供給する空気供給機１４２と、を備える。

[0017] 石炭微粉炭機１４１は、給炭機１２２から給炭管を介して供給された石炭を、微細な粒度に粉砕して微粉炭を形成するとともに、この微粉炭と、空気供給機１４２から供給された空気とを混合する。このように、微粉炭と空気とを混合することにより、微粉炭を予熱及び乾燥させ、燃焼を容易にする。形成された微粉炭には、エアーが吹きつけられて、これにより、微粉炭燃焼部１６に微粉炭を供給する。

[0018] 石炭微粉炭機１４１の種類としては、ローラミル、チューブミル、ボールミル、ビータミル、インペラミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく微粉炭燃焼で用いられるミルであればよい。

[0019] ＜Ａ－３：微粉炭燃焼部＞

微粉炭燃焼部１６は、微粉炭生成部１４で生成された微粉炭を燃焼する火炉１６１と、この火炉１６１を加熱する加熱機１６２と、火炉１６１に空気を供給する空気供給機１６３と、を備える。

[0020] 火炉１６１は、加熱機１６２により加熱されて、石炭微粉炭機１４１から

微粉炭管を介して供給された微粉炭を、空気供給機 163 から供給された空気とともに燃焼する。火炉 161 において、微粉炭が燃焼されることにより石炭灰が生成される。火炉 161 において生成される石炭灰は、排ガスとともに浮遊粒子として石炭灰処理部 18 側に移動するフライアッシュと、複数の粒子が相互に凝集することで火炉 161 の底部に落下堆積するクリンカアッシュとに大別される。

[0021] 図 2 を参照して、火炉 161 について詳しく説明すると、図 2 において、火炉 161 は全体として略逆 U 字状をなしており、図中矢印に沿って燃焼ガスが逆 U 字状に移動した後、再度小さく U 字状に反転し、火炉 161 の出口（図 2 における矢印の最後）は、図 1 における脱硝装置 181、集塵機 182 に接続されている。本実施形態に係る微粉炭燃焼施設 1 においては、火炉 161 の高さは 30 m から 70 m であり、排ガスの流路の全長は 300 m から 1000 m に及ぶ。

[0022] 火炉 161 の下方には、火炉 161 内のバーナーゾーン 161 a' 付近で微粉炭を燃焼するためのバーナ 161 a が配置されている。また、火炉 161 内の U 字頂部付近には、火炉上部分割壁 161 b、最終過熱器 161 b'、第 1 の再熱器 161 f（いずれも熱交換ユニット）が配置されており、更にそこから横置き 1 次過熱器 161 c（熱交換ユニット）が続いて配置されている。更に、横置き 1 次過熱器 161 c と平行して第 2 の再熱器 161 f' が設けられており、横置き 1 次過熱器 161 c の終端付近からは、1 次節炭器 161 d（熱交換ユニット）、2 次節炭器 161 e（熱交換ユニット）が 2 段階に設けられている。ここで、節炭器（ECO と呼ばれる）は、燃焼ガスの保有する熱を利用してボイラ給水を予熱するために設けられた伝熱面群である。なお、本実施形態においては、火炉 161 中、1 次節炭器 161 d と 2 次節炭器 161 e とは、2 段階に分離して設置されているが、このような形態に限定されない。即ち、火炉 161 は単一の節炭器のみを有するものであってもよい。

[0023] < A - 4 : 石炭灰処理部 >

石炭灰処理部 18 は、微粉炭燃焼部 16 から排出された排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝装置 181 と、排ガス中の煤塵（石炭灰）を除去する集塵機 182 と、この集塵機 182 で収集された石炭灰を一次貯蔵する石炭灰回収サイロ 183 と、を備える。

[0024] 脱硝装置 181 は、排ガス中の窒素酸化物を除去する。即ち、比較的高温（300～400度）の排ガス中に還元剤としてアンモニアガスを注入し、脱硝触媒との作用により排ガス中の窒素酸化物を無害な窒素と水蒸気に分解する、いわゆる乾式アンモニア接触還元法が好適に用いられる。

[0025] 集塵機 182 は、排ガス中の石炭灰を電極で収集する装置である。この集塵機 182 により収集された石炭灰は、石炭灰回収サイロ 183 に搬送される。また、石炭灰が除去された排ガスは、図示しない脱硫装置を介した後に煙突から排出される。

[0026] 石炭灰回収サイロ 183 は、集塵機 182 により収集された石炭灰を一次貯蔵する。

[0027] < B : 本発明のフッ素溶出抑制方法 >

[0028] 燃料として用いられる石炭は、主成分である炭素の他、灰分としてケイ素、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム等を含む。また、石炭には、フッ素、セレン、ホウ素、ヒ素等の有害な元素が微量ながら含まれる。

ここで、石炭に含まれる各種成分は、炭種によって大きく異なる。そのため、燃料として用いる石炭の種類によっては、燃焼残渣である石炭灰から溶出する有害な元素の濃度が上昇し、環境に影響を与えてしまうおそれがある。

[0029] これに対して、石灰石等のカルシウム含有物質を添加剤として添加することで、石炭に含まれるフッ素等の微量物質を、燃焼残渣である石炭灰から溶出しにくくする微量物質の溶出抑制方法が提案されている。しかしながら、石炭に添加剤を添加して燃焼させる場合、石炭の量に比して添加剤の量が少ないため、石炭と添加剤とを均一に混合した状態で燃焼させることが困難となる場合が生じ、燃焼残渣からの有害な元素の溶出抑制効果が安定しないお

それがある。

[0030] 本発明者らは、石炭の炭種によって各種成分の含有率が大きく異なることに着目するとともに、燃焼させる石炭に含まれる全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比が所定の範囲内である場合に石炭灰からのフッ素の溶出が抑制されることを見出し、フッ素濃度の高い石炭を用いた場合であっても、この石炭を特定の成分組成を満たす他の石炭と混合して燃焼させることで、安定的に燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制できる本発明に到達した。

[0031] より具体的には、本発明のフッ素溶出抑制方法は、フッ素濃度が質量比で 100 ppm 以上の第 1 の石炭と、前記第 1 の石炭以外の 1 種又は 2 種以上のその他の石炭とを含む、複数種類の石炭を混合して燃焼させることで、石炭の燃焼残渣（石炭灰）からのフッ素の溶出を抑制するフッ素溶出抑制方法であって、混合後の全石炭中における、全フッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 。（ P_0 = 酸化物換算の全アルカリ土類金属量 / 全フッ素量）が 50 以上となるように混合するものである。以下、本発明を上記の微粉炭燃焼施設 1 を用いて説明する。

[0032] 本発明のフッ素溶出抑制方法は、石炭を供給する石炭供給工程 S10 と、供給された石炭を粉砕して微粉炭を生成する微粉炭生成工程 S20 と、この微粉炭を燃焼して石炭灰を生成する微粉炭燃焼工程 S30 と、この石炭灰を集塵しこれを収容する石炭灰処理工程 S40 とを含み、これら各工程は、それぞれ、上述の微粉炭燃焼施設 1 の石炭供給部 12、微粉炭生成部 14、微粉炭燃焼部 16、及び石炭灰処理部 18、において行われる。

そして、本発明の特徴である複数種類の石炭の混合は、好ましくは上記の石炭供給工程 S10 において行われる。

[0033] <石炭供給工程 S10>

まず、石炭供給工程 S10 では、石炭バンカ 121 に貯蔵された石炭が、給炭機 122 により、石炭微粉炭機 141 に供給される。

本発明では、石炭微粉炭機 141 には、混合後の全石炭中における、全フ

ッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 ($P_0 = \text{酸化物換算の全アルカリ土類金属量} / \text{全フッ素量}$) が 50 以上となるように複数種類の石炭が混合されて供給される。

[0034] 石炭供給工程 S 10 における石炭の混合は、例えば、石炭バンカ 121 における複数の貯炭槽に、フッ素濃度が質量比で 100 ppm 以上の第 1 の石炭を含む複数種の石炭を貯蔵しておき、第 1 の石炭を貯炭槽から払い出す場合に、他の貯炭槽に貯蔵されている石炭を、第 1 の石炭に対して所定の割合となるように同タイミングで払い出し、これら第 1 の石炭及び他の石炭をベルトコンベア上等で合流させて石炭微粉炭機 141 に供給することで行われる。これにより、石炭微粉炭機 141 には、複数種類の石炭が略均等な比率で供給される。

[0035] 第 1 の石炭としては、フッ素濃度が質量比で 100 ppm 以上と高く、従来、火力発電プラントにおいては、燃料として使用することが困難であった炭種を用いることができる。そのなかでも、本発明では、第 1 の石炭として、フッ素量に対する、酸化物換算のアルカリ土類金属量の質量比 P_1 ($P_1 = \text{酸化物換算のアルカリ土類金属量} / \text{フッ素量}$) が 40 未満である、比較的アルカリ土類金属量の少ない石炭も用いることができる。

[0036] その他の石炭としては、第 1 の石炭と混合した場合に、混合後の石炭における全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 ($P_0 = \text{酸化物換算の全アルカリ土類金属量} / \text{全フッ素量}$) を好適な範囲に保つ観点から、全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_2 ($P_2 = \text{酸化物換算の全アルカリ土類金属量} / \text{全フッ素量}$) が 70 以上である石炭を用いることが好ましい。

[0037] また、複数種類の石炭を均一に混合しやすくする観点から、混合後の石炭中に含まれる第 1 の石炭の割合は、質量比で 10% 以上 90% 以下であることが好ましい。

[0038] また、上述の質量比 P_2 と P_1 の差 ($\Delta P = P_2 - P_1$) は、40 以上であることが好ましい。第 1 の石炭に対して、 ΔP が 50 以上となるような組み合

わせて他の石炭を選択することで、第１の石炭を燃料として用いた場合において、石炭灰からのフッ素の溶出を効果的に抑制できる。

[0039] <微粉炭生成工程Ｓ２０>

次に、微粉炭生成工程では、給炭機１２２から供給された石炭が石炭微粉炭機１４１により粉砕されて、これにより、微粉炭が生成される。生成された微粉炭は、火炉１６１に供給される。このとき、この微粉炭生成工程で粉状に形成された微粉炭の平均の粒度は、微粉炭燃焼で一般的に用いられる粒径範囲であればよく、一般的には、 $74\mu\text{m}$ アンダー $80\text{wt}\%$ 以上の粉砕度である。

[0040] <微粉炭燃焼工程Ｓ３０>

次に、微粉炭燃焼工程では、石炭微粉炭機１４１で生成された微粉炭が、火炉１６１により燃焼される。この微粉炭燃焼工程で生成される石炭灰（フライアッシュ）は、通常、その平均の粒度が $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲内の粉末状である。

[0041] <石炭灰処理工程Ｓ４０>

その後、微粉炭を燃焼することにより生成された石炭灰は、排ガスとともに脱硝装置１８１に排出され、集塵機１８２を経て石炭灰回収サイロ１８３に送られる。

[0042] 以上の工程を経て石炭灰回収サイロ１８３に回収された石炭灰は、フッ素の溶出量が低く抑えられたものとなる。これは、石炭中に含まれるアルカリ土類金属元素が火炉１６１内の高温によって石炭灰の表面を軟化させ、粘性をもった石炭灰粒子がフッ素と接触してフッ素を石炭灰の内部に取り込むことに起因すると推定される。

また、本実施形態では、炭種毎に異なるアルカリ土類金属含有量及びフッ素含有量に着目し、複数種類の石炭を混合することで、安定的にフッ素の溶出を抑制できる。これは、石灰石等を添加剤として添加する場合に比して、より均一にアルカリ土類金属を分布させられることに起因すると考えられる。この効果は、混合後の石炭中に含まれる第１の石炭の割合を質量比で１０

%以上90%以下とすることでより向上させられる。

なお、混合後の全石炭中における全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 。 $(P_0 = \text{酸化物換算の全アルカリ土類金属量} / \text{全フッ素量})$ を調整するために、石灰石等からなるフッ素溶出防止剤を少量添加してもよい。

実施例

[0043] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明する。

[炭種毎の成分組成]

以下の表1～表4に示す37種類の石炭1～石炭37につき、灰分中のアルカリ土類金属（酸化カルシウム及び酸化マグネシウム）量、灰分率、石炭中のフッ素量を測定した。また、全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 を求めた。表1～表4に示すように、炭種によって、各種成分の含有量は大きく異なることが分かる。

[0044] 尚、石炭中のフッ素濃度は、前処理後、イオンクロマトグラフ法により、元素分析を行って求めた。また、石炭中のアルカリ土類金属量は、石炭中の灰分率を求めた後、灰分組成を蛍光X線分析法により分析し、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの総量として求めた。

[0045] [表1]

	石炭1	石炭2	石炭3	石炭4	石炭5	石炭6	石炭7	石炭8	石炭9	石炭10
CaO灰分中%	4.56	0.60	3.60	4.60	0.50	2.10	3.60	2.40	0.97	0.50
MgO灰分中%	1.11	0.50	1.00	1.60	0.40	1.27	1.30	1.40	0.60	0.70
アルカリ土類計灰分中%	5.67	1.10	4.60	6.20	0.90	3.37	4.90	3.80	1.57	1.20
灰分	14.10	9.10	10.60	7.00	12.30	11.40	12.10	12.60	12.70	12.50
アルカリ土類／石炭中%	0.80	0.10	0.49	0.43	0.11	0.38	0.59	0.48	0.20	0.15
アルカリ土類／石炭中ppm	7995	1001	4876	4340	1107	3842	5929	4788	1994	1500
フッ素石炭中ppm	100	80	90	65	54	50	80	70	70	80
比＝アルカリ土類／フッ素	80	13	54	67	21	77	74	68	28	19

[0046] [表2]

	石炭11	石炭12	石炭13	石炭14	石炭15	石炭16	石炭17	石炭18	石炭19	石炭20
CaO灰分中%	0.60	2.57	0.90	1.00	2.00	1.50	0.62	3.10	6.74	2.63
MgO灰分中%	0.50	1.43	0.60	0.71	1.20	0.48	0.40	2.70	3.52	1.68
アルカリ土類計灰分中%	1.10	4.00	1.50	1.71	3.20	1.98	1.02	5.80	10.26	4.31
灰分	13.00	11.20	13.10	13.50	8.40	11.30	14.50	5.60	4.75	4.80
アルカリ土類／石炭中%	0.14	0.45	0.20	0.23	0.27	0.22	0.15	0.32	0.49	0.21
アルカリ土類／石炭中ppm	1430	4480	1965	2309	2688	2237	1479	3248	4874	2069
フッ素石炭中ppm	100	70	120	80	40	50	50	50	45	60
比＝アルカリ土類／フッ素	14	64	16	29	67	45	30	65	108	34

[0047] [表3]

	石炭21	石炭22	石炭23	石炭24	石炭25	石炭26	石炭27	石炭28	石炭29	石炭30
CaO灰分中%	1.20	2.00	1.50	5.90	3.60	2.90	0.34	1.20	2.80	1.60
MgO灰分中%	1.90	1.80	1.00	2.90	0.62	0.70	0.58	0.50	1.20	1.00
アルカリ土類計灰分中%	3.10	3.80	2.50	8.80	4.22	3.60	0.92	1.70	4.00	2.60
灰分	5.20	8.40	2.30	6.00	10.20	8.40	8.60	9.80	5.50	6.50
アルカリ土類／石炭中%	0.16	0.32	0.06	0.53	0.43	0.30	0.08	0.17	0.22	0.17
アルカリ土類／石炭中ppm	1612	3192	575	5280	4304	3024	791	1666	2200	1690
フッ素石炭中ppm	65	50	50	32	60	50	30	47	25	10
比＝アルカリ土類／フッ素	25	64	12	165	72	60	26	35	88	169

[0048] [表4]

	石炭31	石炭32	石炭33	石炭34	石炭35	石炭36	石炭37
CaO灰分中%	4.40	4.30	11.59	7.29	10.20	30.00	3.00
MgO灰分中%	2.52	1.40	1.65	1.71	2.70	1.10	1.00
アルカリ土類計灰分中%	6.92	5.70	13.24	9.00	12.90	31.10	4.00
灰分	11.90	16.00	10.60	7.50	10.00	9.20	13.50
アルカリ土類／石炭中%	0.82	0.91	1.40	0.68	1.29	2.86	0.54
アルカリ土類／石炭中ppm	8235	9120	14034	6750	12900	28612	5400
フッ素石炭中ppm	120	120	35	25	95	60	254.2
比＝アルカリ土類／フッ素	69	76	401	270	136	477	21

[0049] [石炭灰からのフッ素の溶出試験]

<実施例1～5>

表5に示すように、石炭37を第1の石炭とし石炭36をその他の石炭として選択した。そして、上述の石炭供給部12において、表6に示す実施例1～5の混炭割合で2種類の石炭を混合し、微粉炭燃焼部16で燃焼させた。その後、石炭灰回収サイロ183で回収された石炭灰について、フッ素の溶出濃度を測定した。結果を表6に示す。

[0050] なお、以下に示す溶出濃度の測定結果は環境庁告示46号による溶出操作を行い、検液を作成し、この検液中のフッ素の濃度を測定したものである。また、フッ素の濃度測定は、イオンクロマト法で行った。

[0051]

[表5]

	第1の石炭	その他の石炭
	石炭37	石炭36
CaO(灰分中%)	3.00	30.00
MgO(灰分中%)	1.00	1.10
アルカリ土類計(灰分中%)	4.00	31.10
灰分(%)	13.50	9.20
アルカリ土類合計(石炭中%)	0.54	2.86
アルカリ土類合計(石炭中ppm)	5400	28612
フッ素(石炭中ppm)	254.2	60.0
アルカリ土類合計／フッ素	P_1	P_2
	21	477
$P_2 - P_1$	456	

[0052] [表6]

混炭割合(質量比)	第1の石炭	その他の石炭	混合炭	
	石炭37	石炭36	P_0	フッ素溶出濃度(mg/l)
実施例1	1	9	331	0.25
実施例2	2	8	243	0.61
実施例3	3	7	183	1.4
実施例4	4	6	140	2.0
実施例5	5	5	108	2.9

[0053] <比較例1～5>

表7に示すように、石炭37を第1の石炭とし石炭5をその他の石炭として選択した。そして、石炭供給部12において、表8に示す比較例1～5の混炭割合で2種類の石炭を混合し、微粉炭燃焼部16で燃焼させた。その後、石炭灰回収サイロ183で回収された石炭灰について、フッ素の溶出濃度を測定した。

[0054]

[表7]

	第1の石炭 石炭37	その他の石炭 石炭5
CaO(灰分中%)	3.00	0.50
MgO(灰分中%)	1.00	0.40
アルカリ土類計(灰分中%)	4.00	0.90
灰分(%)	13.50	12.30
アルカリ土類合計(石炭中%)	0.54	0.11
アルカリ土類合計(石炭中ppm)	5400	1107.00
フッ素(石炭中ppm)	254.2	54.00
アルカリ土類合計／フッ素	P_1	P_2
	21	21
$P_2 - P_1$	-1	

[0055] [表8]

混炭割合(質量比)	第1の石炭 石炭37	その他の石炭 石炭5	混合炭 P_0	
				フッ素溶出濃度(mg/l)
比較例1	1	9	21	4.3
比較例2	2	8	21	5.2
比較例3	3	7	21	3.2
比較例4	4	6	21	3.9
比較例5	5	5	21	4.1

[0056] 表5～表8に示すように、混合後の全石炭中における、全フッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 が50以上の実施例1～5では、 P_0 が50未満の比較例1～5に比して、フッ素の溶出濃度が抑制されていることが分かる。特に、 P_0 が240以上の実施例1及び2では、フッ素の溶出濃度が大きく抑制されていることが分かる。

[0057] [石炭灰からのフッ素の溶出試験2]

石炭火力発電プラントにおける微粉炭燃焼によるフライアッシュに近い性状の石炭灰を、小型燃焼試験装置を用いて生成し、この生成された石炭灰からのフッ素の溶出につき、更に検討を行った。

[0058] <実施例6、比較例6>

以下の表9に示す2種類の石炭38及び石炭39につき、灰分中のアルカリ土類金属（酸化カルシウム及び酸化マグネシウム）量、灰分率、石炭中のフッ素量を測定した。また、全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土

類金属量の質量比 P を求めた。

[0059] [表9]

	石炭38	石炭39
CaO(灰分中%)	1.90	4.30
MgO(灰分中%)	0.50	2.00
アルカリ土類計(灰分中%)	2.40	6.30
灰分(%)	11.50	10.60
アルカリ土類合計(石炭中%)	0.28	0.67
アルカリ土類合計(石炭中ppm)	2760	6678
フッ素(石炭中ppm)	150.0	28.0
アルカリ土類合計／フッ素	P_1	P_2
	18	239
$P_2 - P_1$	220	

[0060] [石炭灰の生成]

表10に示すように、石炭38を第1の石炭とし石炭39をその他の石炭として、同じく表10に示す実施例6及び比較例6の混炭割合で2種類の石炭を混合し、小型燃焼試験装置で燃焼させ、生成された石炭灰を回収した。

[0061] 小型燃焼試験装置として、内径が50mmφ×1200mmLのジルコニア製の燃焼管を備える縦型管状炉を使用した。

試験に用いる石炭は、まず、微粉炭の状態の規定温度(107℃±2℃)に調節してある乾燥装置に入れ、乾燥減量が1時間につき0.1%未満となるまで乾燥を続けた。その後、乾燥した微粉炭を所定の割合で混合した。次いで、燃焼管の上部に配置したステンレス製燃料ホッパーに混合した微粉炭を充填し、電動スクリーフィーダーにより1450℃に加熱した燃焼管の上部に2g/minで供給して燃焼させた。微粉炭の燃焼管への供給は窒素ガスの燃焼管への供給と共に行い、これにより、燃焼管の内部での逆火を防止した。また、燃焼用空気(大気)を燃焼管の上部及び下部の二箇所から、200cc/minで供給した。

燃焼管の内部で燃焼されて生成された石炭灰は、燃焼管の下部側面から吸引して採取した。そして、回収された石炭灰について、フッ素の溶出濃度を測定した。結果を表10に示す。

尚、結果は、実施例6の溶出濃度を100とした場合の相対値で示す。

[0062] [表10]

混炭割合(質量比)	第1の石炭	その他の石炭	混合炭	フッ素溶出濃度
	石炭38	石炭39	P ₀	
実施例6	1	9	156	100
比較例6	9	1	23	131

[0063] 表9及び表10の結果から、小型燃焼試験装置を用いて簡易的に生成した石炭灰においても、混合後の全石炭中における、全フッ素量に対する酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比P₀が大きい実施例6では、P₀が50未満の比較例6に比して、フッ素の溶出濃度が抑制されていることが確認された。

符号の説明

[0064] 1 微粉炭燃焼施設

1 2 石炭供給部

1 2 1 石炭バンカ

1 2 2 給炭機

1 4 微粉炭生成部

1 4 1 石炭微粉炭機

1 4 2 空気供給機

1 6 微粉炭燃焼部

1 6 1 火炉

1 6 2 加熱機

1 6 3 空気供給機

1 8 石炭灰処理部

1 8 1 脱硝装置

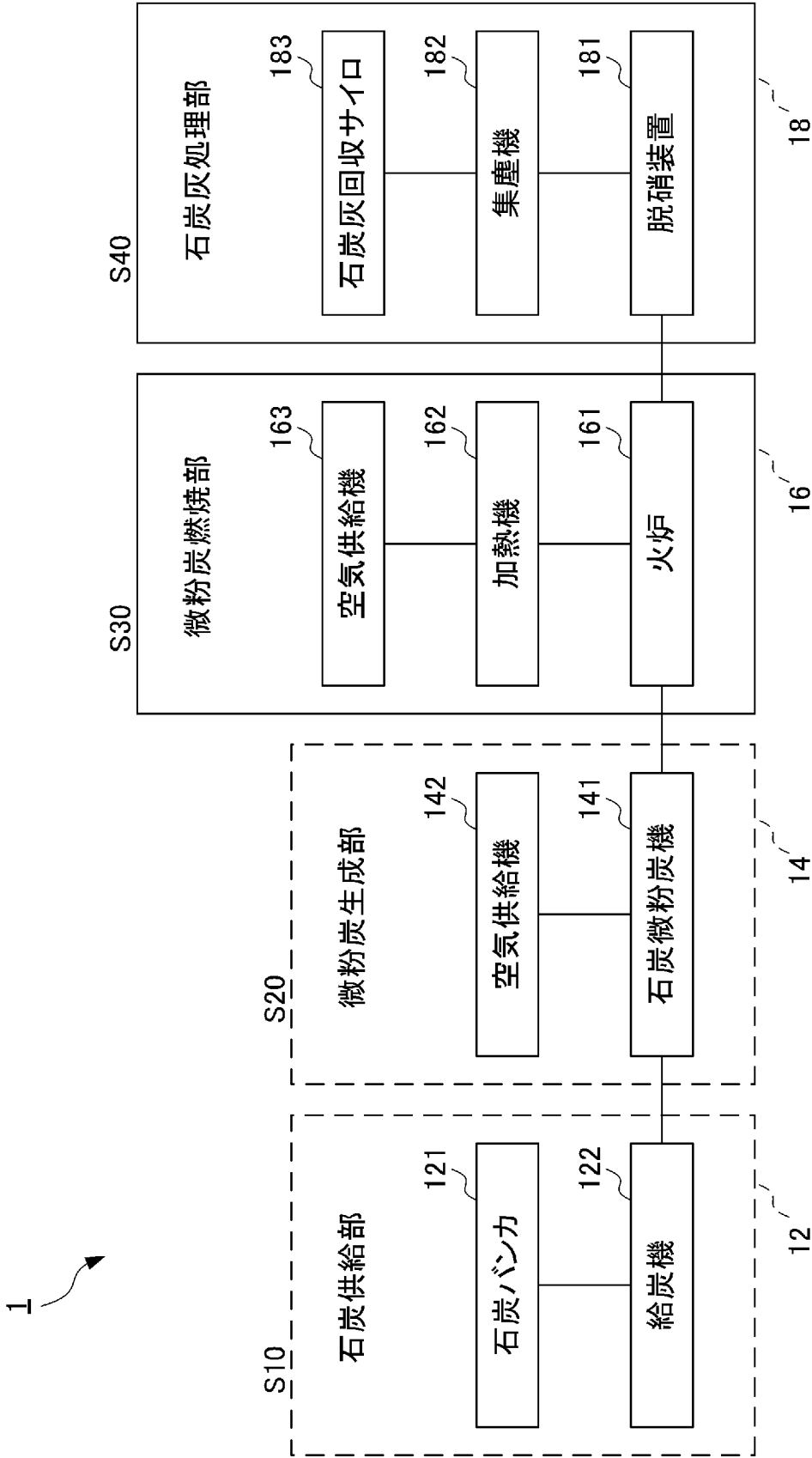
1 8 2 集塵機

1 8 3 石炭灰回収サイロ

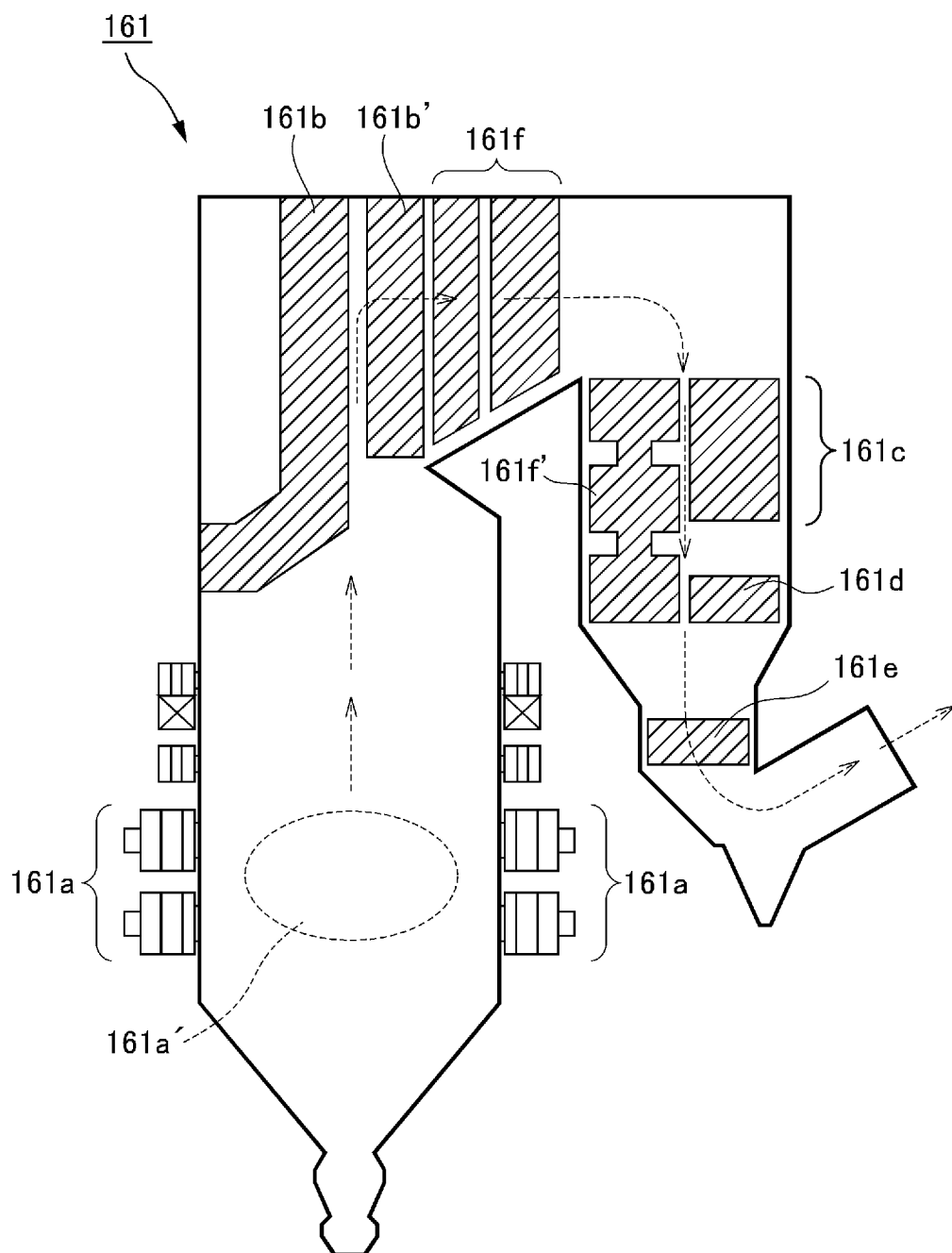
請求の範囲

- [請求項1] フッ素濃度が質量比で100ppm以上の第1の石炭と、前記第1の石炭以外の1種又は2種以上のその他の石炭とを含む、複数種類の石炭を混合して燃焼させることで、石炭の燃焼残渣からのフッ素の溶出を抑制するフッ素溶出抑制方法であって、
- 混合後の全石炭中における、全フッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_0 が50以上となるように混合するフッ素溶出抑制方法。
- [請求項2] 前記第1の石炭における、フッ素量に対する、酸化物換算のアルカリ土類金属量の質量比 P_1 が40未満である請求項1に記載のフッ素溶出抑制方法。
- [請求項3] 前記その他の石炭における、全フッ素量に対する、酸化物換算の全アルカリ土類金属量の質量比 P_2 が70以上である請求項1又は2に記載のフッ素溶出抑制方法。
- [請求項4] 前記質量比 P_2 と P_1 の差である $\Delta P = P_2 - P_1$ が50以上である請求項3に記載のフッ素溶出抑制方法。
- [請求項5] 前記第1の石炭を10%以上90%以下含む請求項1から4のいずれかに記載のフッ素溶出抑制方法。
- [請求項6] 更にフッ素溶出防止剤を添加する請求項1から5のいずれかに記載のフッ素溶出抑制方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F23K1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F23K1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-281604 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2009-275999 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 26 November 2009 (26.11.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2008-12529 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June 2015 (10.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0312321 A1 (GENERAL TRADE CORP.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text; all drawings & WO 2013/177350 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F23K1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F23K1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	J P 2009-281604 A（王子製紙株式会社）2009.12.03, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	J P 2009-275999 A（中国電力株式会社）2009.11.26, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-6
A	J P 2008-12529 A（中国電力株式会社）2008.01.24, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.2015

国際調査報告の発送日

23.06.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒石 孝志

3 L

9527

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2013/0312321 A1 (GENERAL TRADE CORPORATION) 2013. 11. 28, 全文, 全図 & WO 2013/177350 A1	1 - 6