

C-4 東アジアの酸性雨原因物質等の総合化モデルの開発と制御手法の実用化に関する研究

- (1) 酸性雨原因物質の制御と評価に関する研究
(4) 中国西南部の酸性雨原因物質排出制御技術の現地化のための共同研究：
重慶産石炭の成分分析ならびに石炭のバイオブリケット化によるフッ化物の排出抑制

研究担当者 王玉章^{a)}

坂本和彦^{a)}・渡辺征夫^{b)}

^{a)}埼玉大学大学院理工学研究科、〒338 埼玉県浦和市下大久保 255

^{b)}国立公衆衛生院、〒108 東京都港区白金台 4-6-1

平成 7~8 年度合計予算額 9,683 千円

(平成 8 年度予算額 4,800 千円)

[要旨] 中国の重度大気汚染都市である四川省重慶市における石炭燃焼により排出された高濃度大気汚染と酸性雨の原因物質 SO_2 および健康被害と森林破壊の原因物質として注目されているフッ化物の排出抑制対策の一環として、民生用の用途に適した石炭のバイオブリケット化による SO_2 とフッ化物の排出抑制の効果を検討した。重慶市の原炭にバイオマスと消石灰を添加して作製されたバイオブリケットとその原炭の燃焼実験により、バイオブリケットでは硫黄酸化物とフッ化物の高い固定効果が同時に得られることが分かった。本研究で用いた燃焼条件下におけるバイオブリケットによる SO_2 の固定率は 90% 前後、フッ化物の固定率は 95% 前後と非常に高かった。即ち、消石灰添加バイオブリケットにより SO_2 とフッ化物の排出抑制が同時に達成されるため、このバイオブリケット技術は石炭燃焼による高フッ化物汚染地域にも適用できると考えられる。さらに、本研究の結果は、バイオブリケット生産技術が重慶で効果的に利用できることを示唆した。

[キーワード]：大気汚染制御；バイオブリケット；硫黄固定化；フッ化物固定化；酸性雨

1. はじめに

現在、経済の急速な発展とともに、中国における大気汚染は極めて厳しく、中国だけでなく、全世界の注目を集めている。その汚染の抑制は極めて重要な課題となっている。

中国四川省重慶市は重度酸性雨と重度大気汚染の典型として世界的に良く知られている。大気汚染物質である SO_2 と大気エアロゾルの濃度が極めて高いばかりでなく、最近 15 年間の観測結果によれば、重慶市における降水の年間平均 pH はいずれも 4.5 以下であり、最低年間 pH は都市の中心部で 3.96 であった¹⁾。なお、同市における呼吸器系疾

患の発症率は中国全土の平均より 3 倍も高い²⁾。さらに、最近の調査によれば、最も大気汚染レベルの高い地域の学童の呼吸器系診断所見から、その 40%以上に気管支疾患に関する異常が見出されている³⁾。特に、人の健康に影響する大気汚染には民生用の低煙源からの汚染物質排出による寄与が大きいと考えられる。よって、酸性雨や大気汚染の抑止に寄与するとともに、人への健康影響を低減させるためには、発電所などの大型発生源からの排出抑制だけでなく、一般家庭や中小工業などの低煙源からの排出抑制も同時に進める必要がある。このような観点から、民生用の用途に適した石炭のクリーン燃料化の一環として、石炭のバイオブリケット化により酸性雨と大気汚染の主な原因物質である SO₂ の排出抑制を検討してきた⁴⁻⁵⁾。さらに、大気中のガス状と粒子状フッ化物は人の健康や森林などの生態系に対して多大の影響を与えるため、重度大気汚染地域或いは高フッ素汚染地域におけるフッ化物の排出抑制対策はかなり重要と考えられる。

ここでは、石炭のバイオブリケット化による硫黄酸化物の排出抑制に関する研究結果を要約するとともに、さらに、石炭燃焼により排出されたフッ化水素などのフッ化物の排出抑制の必要性とバイオブリケットによる排出抑制に関する研究結果について報告する。

2. 燃焼実験

本研究では、石炭のバイオブリケット化による硫黄酸化物とフッ化物の固定効果を確認するため、燃焼実験を行う必要がある。石炭のバイオブリケット化によるフッ化物と硫黄酸化物の同時排出抑制効果を検討するために、原炭およびそのバイオブリケットの燃焼時における排気ガス試料捕集のための燃焼実験装置を Fig. 1 のように組み立てた。

本実験装置では、燃焼温度とガス流量の制御を意図して、助燃ガスは流量コントローラにより 0.5 l/min の流量で石英燃焼管に流し、電気炉により温度を徐々に 800°Cまで上げ、石英管中の試料（1 グラム前後精秤）を加熱燃焼させる。そして、温度を 800°Cで 10 分間維持させ、試料を完全燃焼させる。燃焼管の温度は熱電対を用いてモニターする。燃焼排気ガスは二次空気の混合（二次空気の流量 4.5 l/min）により冷却され、試料捕集装置に導入される。石英製フィルタ（パールフレックス社製 2500QAT-UP）により粒子状物質を採取し、塩基性のイオンクロマトグラフによる陰イオン分析用溶離液(2.7mM-Na₂CO₃/ 0.3mM-NaHCO₃)を入れてあるガス吸収瓶により酸性ガス（HF や SO₂など）を吸収させる。そして、石英管を室温まで冷却してから、管内の燃焼灰の重量を精秤した。

なお、フッ化水素の吸着を防ぐため、試料採取装置のラインやインピングジャなどはテフロンまたはポリエチレン製のものを用いた。さらに、ガス吸収液(2.7mM-Na₂CO₃/ 0.3mM-NaHCO₃)による HF と SO₂ の捕集効率を確認するため、Fig. 2 に示す低濃度 HF 発生装置⁶⁾を用い、200ppb の HF を、また、高圧容器詰め SO₂ 標準ガス (100ppm、N₂ バランス) を精製空気で希釈し、25ppm の SO₂ を含む実験ガスを調製し、その吸収実験を行った。この実験により、HF と SO₂ の捕集効率はそれぞれ 94%、100%と高いことが確認された。

25ml の超純水を用い、粒子状物質を採取したフィルタと燃焼灰中の水溶性成分を 15

分間超音波抽出した。イオンクロマトグラフにより、排ガス吸収液および粒子状物質と燃焼灰の溶解液中の硫酸イオン、亜硫酸イオン、フッ素イオン、塩素イオンなどのイオンを分析し、その濃度を排ガス中のガス状と粒子状と燃焼灰中のフッ化物、塩化物、硫黄化合物の濃度に換算した。

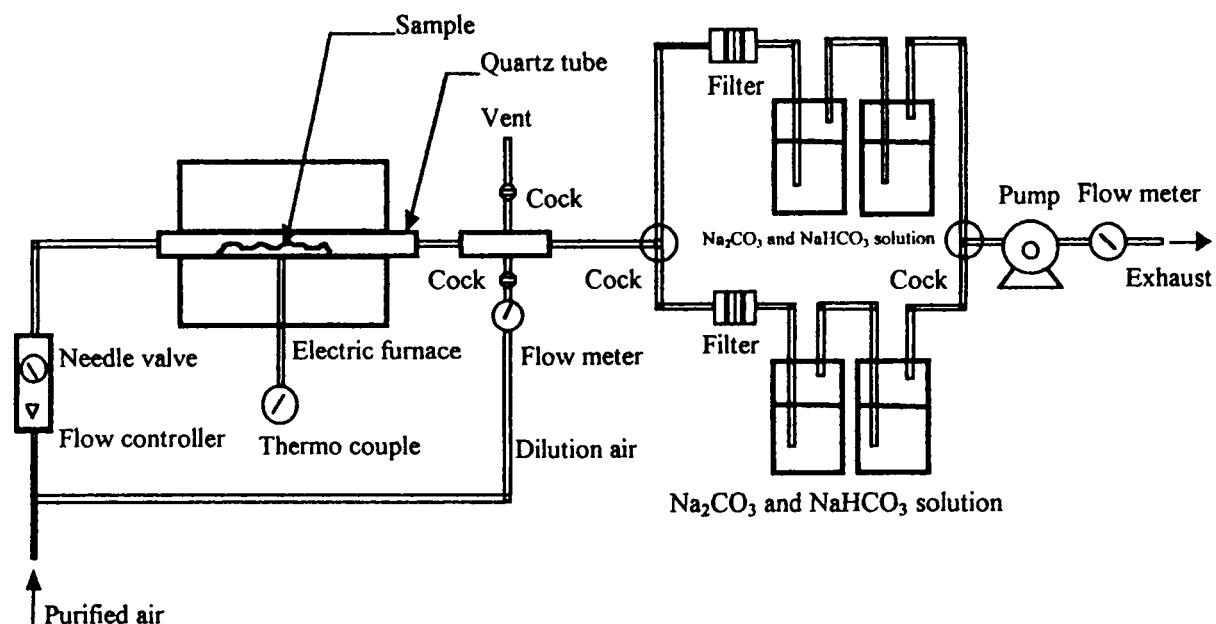


Fig. 1. Experimental equipment for combustion test.

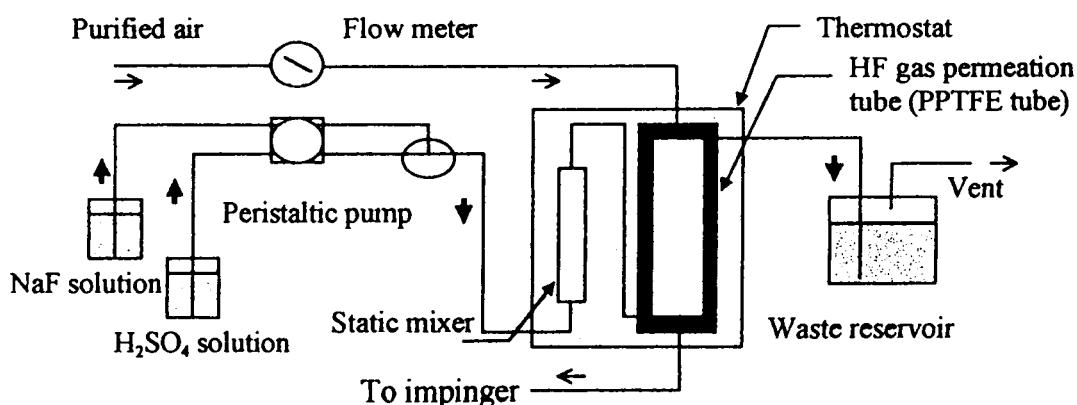


Fig. 2. Schematic diagram of continuous HF gas generating apparatus.

3. 重慶市産石炭の成分分析及びバイオブリケット化による SO_2 排出抑制

1994 年の統計によれば、重慶市における年間石炭の生産量と消費量は 1600 万トンに達しており、その大部分が高い硫黄分（3.0%前後）、高い灰分（25%前後）を含有する

石炭である。そのために、重慶市における石炭燃焼により排出された SO_2 (80 万トン前後) とダストによる酸性雨や大気エアロゾル汚染などの大気汚染は前述のように深刻化している。

3.1 石炭の成分分析

Table 1 には天府石炭鉱務局の石炭中の S, Cl, F 元素の分析結果を示した。また、Table 2 には重慶市の天府、南桐、松藻の石炭の分析データを示した^{4~5)}。

Table 1. Elemental concentration of raw coal produced at Tianfu Mines in Chongqing.

Element	S (%)	Cl (ppm)	F (ppm)
Concentration	3.12	345	107

Table 2. Analytical results of raw coal and bio-briquette in Chongqing.

	Tianfu Raw coal	Nangtong Raw coal	B. B. ^{a)}	Songzao Raw coal	B. B. ^{a)}
Moisture (%)	1.2	3.1	3.3	1.2	2.0
Ashes (%)	32.5	30.2	30.9	14.4	17.6
Volatile carbon (%)	16.4	17.0	27.2	14.6	26.0
Fixed carbon (%)	51.1	49.7	38.6	69.8	54.4
Total quantity of heat (kcal/kg)	5570	5600	4890	7180	6190
Total sulfur (%)	3.01	3.30	2.69	2.50	2.05
Uncombustible sulfur (%)	0.16	0.40	2.39	0.21	1.68
Combustible sulfur (%)	2.85	2.90	0.30	2.29	0.37

^{a)} Bio-briquettes (B. B.) were produced from 80 wt% of raw bituminous coal and 20 wt% of bagasse by the addition of sulfur-fixation agent ($\text{Ca/S}=1.5$).

Table 1 と Table 2 の分析結果より、いずれの石炭についても、硫黄分、灰分などの大気汚染の原因物質の含有量がかなり高いことが分かった。そして、硫黄分の大部分は燃焼性硫黄であり、燃焼により SO_2 として排出される。重慶市では大気汚染物質の拡散に不利な地理的条件と気象条件に加えて、高硫黄分、高灰分の石炭を排出抑制対策が不備なまま使用しているために、重度の大気汚染が発生している。

3.2 石炭のバイオブリケット化による硫黄固定効果

Table 3 に本研究で重慶市の石炭とその石炭から調製したバイオブリケット、および対照都市である遼寧省瀋陽市の石炭とその石炭から調製したバイオブリケットの燃焼実験の結果を示した。Table 3 の $\text{SO}_2\text{-S}$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ はそれぞれ吸収液により吸収されたガス状硫黄酸化物とフィルタにより採取した粒子状硫酸塩を表している。なお、Biomass は石炭に添加したバイオマスの種類であり、いずれのバイオブリケットも石炭:バイオマスの重量比は 3:1 であった。Ca/S は添加した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と石炭について仮定した硫黄分含有率のモル比である。また、Fig. 3 に石炭とその石炭から調製したバイオブリケットの燃焼性硫黄の測定結果から求めたバイオブリケットの SO_2 の固定化率を示した。なお、 SO_2 の固定化率は次のように算出した。

$$E_{SF}(\%) = \{(0.75 \times S_0 + 0.25 \times S_B) / (1 + \alpha_s \times C \times 74/32) - S_{BB}\} / \{(0.75 \times S_0 + 0.25 \times S_B) / (1 + \alpha_s \times C \times 74/32)\} \times 100 \quad (1)$$

ここでは、 E_{SF} (%)は SO_2 の固定化率であり、 S_0 は石炭の燃焼性硫黄の排出率、 S_B はバイオマスの燃焼性硫黄の排出率、Cは添加した Ca(OH)_2 と石炭の仮定硫黄分含有率のモル比、 α_s は石炭の仮定硫黄分含有率、 S_{BB} はバイオブリケットの燃焼性硫黄の排出率である。なお、74と32はそれぞれ Ca(OH)_2 とSの式量である。

Table 3. Emission of the air pollutants from combustion of bio-briquette and raw coal (Dry basis).

Sampling sites	Sample	Biomass	Ca/S	$\text{SO}_2\text{-S}$ (mg/g)	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ in dust ($\mu\text{g/g}$)	Combustible S (%)	Ashes (%)	Water soluble S of ashes (%)
Datong, Chongqing	Raw coal Bio-briquette	Woody dust Baggase	1.5 ^{a)} 2.0 ^{a)}	43.33 5.11	265 10	2.18 0.26	36.4 29.7	0.14 1.13
Briquette plant in Chongqing	Raw coal Bio-briquette	Baggase	2.0 ^{a)}	30.28 6.24	133 17	1.52 0.15	35.8 30.4	0.15 0.71
Chongqing	Raw coal Bio-briquette	Baggase	2.0 ^{a)}	46.47 1.47	217 7	2.33 0.07	25.5 22.6	0.20 0.47
Jiulongpo, Chongqing	Raw coal Bio-briquette	Baggase	2.0 ^{b)}	43.05 2.11	139 15	2.16 0.11	38.6 30.3	0.16 1.12
Jiulongpo, Chongqing	Refined coal Bio-briquette	Baggase	2.0 ^{c)}	21.98 0.88	24 3	1.11 0.04	16.0 12.8	0.08 0.78
Shenyang	Raw coal Bio-briquette	Rice bran	2.0 ^{d)}	9.12 0.93	20 25	0.46 0.05	14.5 12.8	0.27 0.22

^{a)} The sulfur content in raw coal was assumed 3.0%; ^{b)} The sulfur content in raw coal was assumed 3.5%; ^{c)} The sulfur content in refined coal was assumed 2.0%; ^{d)} The sulfur content in raw coal was assumed 1.0%.

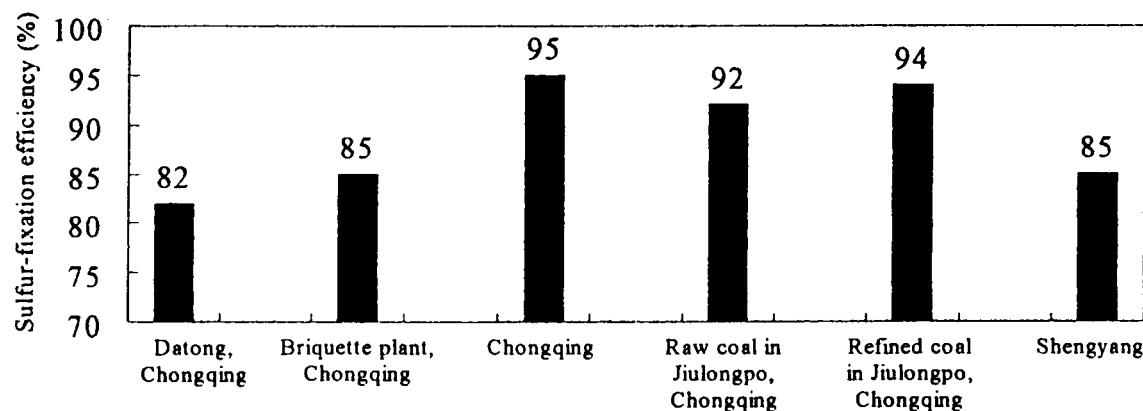


Fig. 3. Sulfur-fixation efficiency calculated based on sulfur emitted from the combustion raw coal and bio-briquette.

ル比、 α_s は石炭の仮定硫黄分含有率、 S_{BB} はバイオブリケットの燃焼性硫黄の排出率である。なお、74と32はそれぞれ Ca(OH)_2 とSの式量である。

Fig. 3の結果より、石炭のバイオブリケット化により、燃焼性硫黄の82~95%が固定化され、排ガス中への排出量がかなり低くなっている。原炭燃焼と比較して、 SO_2 の90%程度の排出抑制は可能であると考えられる。ここで得られた結果から、具体的に以下のことが考えられる。

- (1) 重慶市の原炭の硫黄分の含有率は2.5%前後であり、その多くは燃焼性硫黄である。
- (2) 燃焼性硫黄のはほとんどはガス状 SO_2 の形式で排出され、粒子状硫黄の排出量はわずかであり、粒子としての硫黄の排出率は1%以下であった。
- (3) 石炭と比べ、バイオブリケットの燃焼灰中の水溶性硫酸塩の濃度がはるかに高く、

脱硫剤としての消石灰により石炭中の燃焼性硫黄が非燃焼性硫黄に転化させられ、燃焼灰の中に固定されていることが明らかになった。

- (4) 重慶市の原炭の灰分はかなり高く、いずれも 25%を超える、最大で 38.6%（重慶九龍波原炭）であった。従って、重慶市の石炭の品質は悪く、そのまま燃焼させると、大気環境を著しく汚染させると考えられる。一方、瀋陽市の石炭の燃焼性硫黄分含有率と灰分はそれぞれ 0.46%と 14.5%であり、重慶市のものよりはるかに低かった。
- (5) 重慶九龍波原炭と比べ、その精炭の硫黄分含有率と灰分ははるかに低く、石炭の選炭／洗炭によりその硫黄分と灰分が大きく減少していることが確認された。
- (6) 消石灰添加バイオブリケットの硫黄固定化率はかなり高く、本研究の燃焼条件下では 90%前後であり、最も高いものでは 95%に達していた。
- (7) バイオブリケットの灰分量は原炭とバイオマスをそれぞれ個別に燃焼させた場合の灰分量と添加した消石灰からの計算値より低くなり、その減少率が 25~37%であった。石炭よりバイオブリケットの方がさらに良く燃焼し、石炭の燃焼効率を向上させていることが明らかにされた。

そして、Table 4⁷⁾に示したように石炭に添加したバイオマスの燃焼性硫黄分の含有率は石炭中のそれよりはるかに低かったため、その燃焼性硫黄の寄与は小さいと考えられる。

Table 4. Emission of the pollutants from biomass combustion (Dry basis).

Biomass	Woody dust	Rice bran	Rice straw	Wheat straw	Weeds	Corn stalk	Sorghum stalk	Rice bran ^{a)}	Bagasse
F (ppm)	0	2	4	9	16	21	43	5	--
S (%)	0.006	0.009	0.011	0.019	0.024	0.030	0.039	0.003	<0.1

^{a)} Rice bran: This sample was collected in Shenyang.

4. 中国におけるフッ化物による大気汚染

4.1 フッ化物による大気汚染について

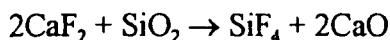
フッ化物は人と動植物に対してかなり強い毒性を示す大気汚染物質の一つである。特に、針葉樹はフッ化物に対する感受性の高い植物であることが知られている。

フッ化物の発生源は金属製錬（特にアルミニウムと亜鉛）、リン酸肥料、ガラス製造、焼き物製造、ロケット燃料工場、石炭燃焼などである。特に、金属製錬工場とリン酸肥料工場の周辺では大気中フッ化物の高濃度が時々観測されている。

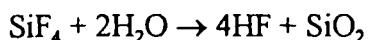
排出されるフッ化物の種類として、一般にフッ化水素(HF)、粒子状フッ化物、フッ化珪酸(SiF₄)、フッ素ガス(F₂)、有機フッ素化合物などがある。これらのフッ化物のいずれも大気汚染の原因物質である。なお、フッ素ガス(F₂)の排出量は他のフッ化物よりはるかに低い。

大気中のフッ化物の主な排出機構は以下のように示される。

(1) 高温燃焼時

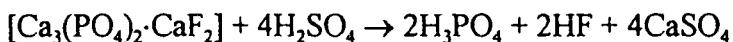


(2)



(3)

(2) リン酸肥料製造時



(4)

4.2 中国におけるフッ化物による大気汚染の現状

1981年に実施された調査結果によれば、中国の約53都市で著しい量のHFが排出され、その総排出量は73,700トンに達し、大気汚染物質総排出量の0.17%を占めていた。特に、内モンゴル自治区包頭市、甘粛省蘭州市、遼寧省撫順市、雲南省昆明市などにおけるフッ化物の汚染レベルはかなり高く、重度フッ化物汚染都市に属している。さらに、内モンゴル自治区包頭市、湖南省西部地域、雲南省昆明市周辺地域などではフッ化物による健康被害（骨と歯）が報告されており⁸⁻¹⁰⁾、特に、最近女子の生殖機能に対してフッ化物からの悪影響が報告された¹¹⁾。また、Table 5に示したように広西自治区柳州市や石炭のフッ化物含有率が107ppmとかなり高い四川省重慶市などでは降水や大気エアロゾルなどに高濃度のフッ化物が観測されている⁹⁾。

Table 5. Concentration of chemical components for fog water, rain water and aerosols
(Unit: fog and rain water, $\mu\text{eq/l}$; aerosol, neq/m^3).

Place	H(m) ^{a)}	Time	Type	n ^{b)}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ^-	F/SO ₄ ²⁻	F/ Σ^-
CS ^{c)}	~200	1988	Rain		27	16	29	356	428	0.08	0.06
CS ^{c)}	~200	1988	Dew		635	434	139	2719	3927	0.23	0.16
CS ^{c)}	~200	86'~88'	Fog		881	1787	1069	12597	16334	0.07	0.05
CS ^{c)}	~200	84'~90'	Fog	182	1064	2062	992	12900	17018	0.08	0.06
RLG ^{c)}	200	1988.3	Rain	42	65	27	52	237	381	0.27	0.17
RLG ^{c)}	200	1988.11	Aerosol	32	61	27	52	584	724	0.10	0.08
ILG ^{c)}	200	1988.11	Aerosol	28	616	111	172	1099	1988	0.56	0.31
SG ^{c)}	400	1988.3	Rain	28	36	14	32	90	172	0.40	0.21
SZG ^{c)}	100	1988.3	Rain	19	32	19	26	32	109	1.00	0.29
MG ^{c)}	2141	1988.3	Rain	28	11	33	55	52	151	0.21	0.07
MG ^{c)}	2141	1988.3	Aerosol	3	11	3	10	88	112	0.13	0.10

^{a)} H(m): Height above sea level; ^{b)} n: Sample number; ^{c)} CS: Chongqing, Sichuan(四川重慶); ^{c)} RLG: Residential area, Liuzhou, Guangxi, (広西柳州住民区); ^{c)} ILG: Industrial area, Liuzhou, Guangxi, (広西柳州工業区); ^{c)} SG: Shaoguan, Guangdong (広東紹関); ^{c)} SZG: Sizishan, Guangdong (広東獅子山); ^{c)} MG: Miaoershan, Guangxi (広西苗児山) .

Table 5に示したように1984~1990年の間に重慶市において採取された182回の霧水の分析結果によれば、そのフッ素イオンの濃度は $1,064\mu\text{eq/l}$ とかなり高く、大気汚染の要因としてSO₂と同様にフッ化物も重要視すべきである。なお、広西自治区柳州市工業地帯(ILG)においても、亜鉛などの金属製錬によるフッ化物の汚染は極めて厳しいことがわかった。

4.3 中国における石炭中のフッ化物の含有量

灰分の多い石炭燃焼は大気中のフッ化物の主な起源の一つであり、フッ化物汚染的主要原因の一つは石炭燃焼である。石炭のフッ素含有率は数十 ppm から数百 ppm の範囲にあり、石炭の大量使用やフッ素含有率の高い石炭を利用しているところではフッ化物の排出量もかなり多くなる。特に、中国は世界第一位の石炭の生産国かつ消費国であるため、石炭燃焼により SO_2 や NO_x などが排出されているばかりでなく、フッ化水素や粒子状フッ化物もかなり排出されていると考えられる。そのため、重度大気汚染地域におけるフッ化物の排出抑制対策の重要性を判断するためには、大気中のフッ化物の挙動と石炭中のフッ化物の含有量を把握する必要がある。

Table 6 に中国の各地域で産出する石炭のフッ素含有量の分析結果を示した¹²⁾。

Table 6 の分析結果より、中国全土における石炭のフッ素含有量は世界平均値の 80ppm よりはるかに高く、場所によって、1,980ppm, 1,411ppm と極めて高い値もある。そして、重度大気汚染都市の重慶市などにおける石炭のフッ素含有量は他の高フッ素含有量石炭使用地域より低い(107ppm)にもかかわらず、石炭の使用量が極めて多いため、大気中のフッ化物の濃度が高くなっているものと考えられる。その根拠は Table 5 に示したとおりである。

Table 6. Fluoride content of coal in China (ppm).

Area ^{a)}	SC	YN	GZ	A, SX	WHH	WHB	Beijing	HB	China	World
Sampler number	39	68	3	8	4	16	12	28	328	
Average	554	204	395	1980	1411	466	274	230	248	80

^{a)} SC: Sichuan (四川) ; YN: Yunnan (雲南) ; GZ: Guizhou (貴州) ; A, SX: Ankang, Shanxi (陝西安康) ; WHH: Western Hunan (湖南西部) ; WHB: Western Hubei (湖北西部) ; Beijing: (北京) HB: Hebei (河北)

5. バイオブリケット化によるフッ化物の排出抑制について

これまでの研究結果から、石炭にバイオマスと消石灰を添加したバイオブリケットにより、硫黄酸化物とダストの排出抑制効果は明らかにされつつあるが、健康被害と森林枯損の原因物質として考えられるフッ化物などが消石灰添加バイオブリケットにより排出抑制されるかどうか不明である。特に、硫黄酸化物排出抑制を図るバイオブリケット技術の現地化を図るためにには、その最適燃焼条件下でのフッ化物の排出抑制効果に関する分析と研究が重要である。

そこで、本研究では 800°C での燃焼実験を行い、消石灰添加バイオブリケットによるフッ化物の排出抑制効果を調べ、その実験結果を Table 7 に示した。式(1)に示した SO_2 の固定率と同様に、フッ化物の固定率(%)を求め、Fig. 4 に示した。そして、Table 7 の HF-F, F⁻-F in dust, Water soluble F in ashes はそれぞれ排出されたフッ化水素、粒子中の水溶性フッ化物イオン、燃焼灰中の水溶性フッ化物イオンである。

重慶市と瀋陽市の原炭中のフッ素含有率は 83~138ppm であり、中国の平均フッ素含有率より低いが、世界平均値より高い。特に、重慶市と瀋陽市における石炭の消費量は極めて高いため、石炭燃焼により排出されたフッ化物の総量は依然として低くないと思わ

れる。

Table 7. Emission of the fluoride from bio-briquette combustion and raw coal (Dry basis).

Sample ^{a)}	DTCQ		BPCQ		CQ		RAJLPCQ		REJLPCQ		SY	
	Coal	B. B.	Coal	B. B.	Coal	B. B.	Coal	B. B.	Coal	B. B.	Coal	B. B.
HF-F (ppm)	91.6	0	84.9	0	51.4	0	88.6	0	21.5	0	30.8	0
F-F in dust (ppm)	1.6	0.2	14.6	1.2	9.3	0.6	5.2	3.4	1.4	1.2	0.9	0.7
Water soluble F in ashes (ppm)	24.2	84.7	19.8	89.3	22.1	54.5	44.0	86.0	32.9	36.4	60.4	77.3

^{a)} The name of samples were given in Table 3.

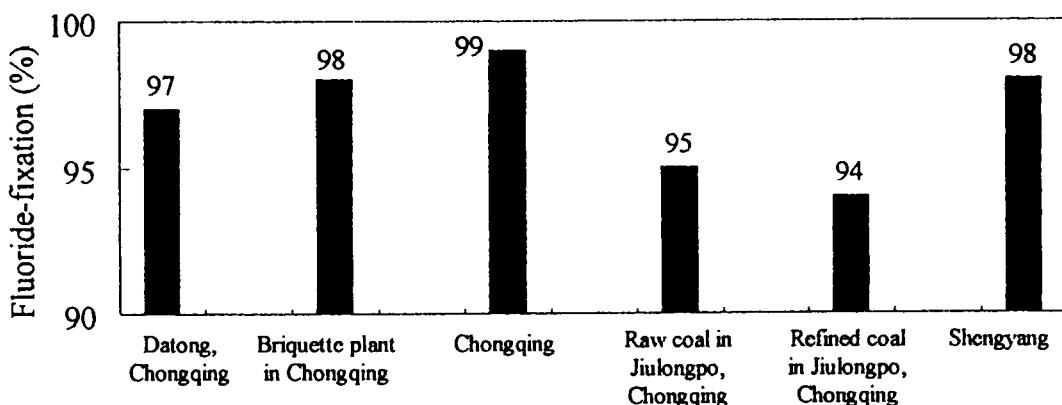


Fig. 4. Fluoride-fixation efficiency calculated based on fluoride emitted from the combustion of raw coal and bio-briquette.

石炭と比べ、そのバイオブリケットのフッ化物固定率は94~99%とかなり高く、石炭中の燃焼分解性フッ素が消石灰の添加により大部分が非燃焼分解性フッ素に転化され、灰分中に固定されていた。特に、バイオブリケットの燃焼排ガス中にはガス状フッ化物が検出されず、粒子状フッ化物も極めて低濃度であった。

従って、消石灰添加バイオブリケットはかなり高い硫黄固定率が達成されるとともに、高いフッ化物固定率も達成されることが確認された。これより、消石灰添加バイオブリケットはフッ化物の排出抑制という点でも極めて有効であることが明らかになった。特に、中国の石炭燃焼による高フッ化物排出地域では、消石灰添加バイオブリケットがフッ化物の排出抑制の手段として今後効果的に適用されて行くものと期待される。

なお、石炭の塩素の固定効果についても調査したが、固定率はいずれも70%以下であった。その原因の一つはバイオマス中にかなり塩素が含まれているためであると推定される⁷⁾。

6. おわりに

本研究では、石炭燃焼実験装置を用い、バイオブリケットおよびその石炭の燃焼実験を行い、消石灰添加バイオブリケットはかなり高い効率で硫黄とフッ化物を固定し、そ

これらの排出抑制に極めて効果的であることを明らかにした。特に、消石灰添加バイオブリケットは SO_2 とフッ化物の同時排出抑制が達成できるため、その応用範囲は大きく広がると考えられた。さらに、石炭燃焼を起源とする高フッ化物排出地域における消石灰添加バイオブリケットの利用はフッ化物の排出抑制を可能にすると考えられる。今後は、燃焼温度などの実験条件を変化させ、バイオブリケットの硫黄固定率とフッ化物固定率がどのように変化するか、また、特に選炭／洗炭後のバイオブリケットの破壊強度試験を含めて、さらに検討したい。

なお、バイオブリケットによる大気汚染原因物質の排出抑制効果をフィールドデータから確認するため、因子分析法(Factor Analysis, FA)や化学質量バランス法(Chemical Mass Balance, CMB)を用い、重慶市における大気エアロゾルの起源解析を行う必要がある。そのためには、重慶市現地で大気エアロゾルと主な大気汚染源の試料を採取し、そのイオン成分と元素成分を分析し、必要なデータを蓄積して行かなければならない。そして、バイオブリケットの使用前と普及後の大気エアロゾル濃度や成分のデータ解析により、バイオブリケットの使用により排出ダストの低減効果が確認されるため、将来の解析を意図した大気エアロゾル試料の早急な採取が望まれる。

謝辞

本研究の遂行に関して多大な協力を頂いた北海道工業試験場特別研究員丸山敏彦先生に深く感謝致します。

参考文献

- 1) S. Gao, W. Wang, K. Sakamoto, Q. Wang and T. Mizoguchi: Atmospheric pollution and acid rain in Southern China. *Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts*, pp. 261~264 (1996).
- 2) 周燕栄、王潤華、劉元福、杜劍雲、王勲：重慶地域における人体健康への酸性沈着の影響。中日大気汚染及び酸性雨シンポジウム論文要旨集（重慶'92）、pp. 145~154 (1992) (中国語) .
- 3) 溝口次夫、松本光弘、王青躍、周燕栄：中国重慶市の大気汚染と健康被害。第37回大気環境学会年会講演要旨集、p. 279 (1996).
- 4) Q. Wang, K. Sakamoto, T. Mizoguchi, T. Maruyama and R. Luo: Characteristics of coal-briquette and its desulfurizing efficiency. *Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts*, pp. 141~148 (1996).
- 5) 坂本和彦、王青躍、王玉章、溝口次夫、丸山敏彦、渡辺征夫：石炭バイオブリケット技術による脱硫可能性の研究。第37回大気環境学会年会講演要旨集、p. 282 (1996).
- 6) 坂本和彦、石原日出一、坪田美佐、君島克憲、奥山正喜、岩本一星：低濃度フッ化水素ガスの発生方法。大気汚染学会誌、29, 278~285 (1994).
- 7) 高世東、坂本和彦、村野健太郎：中国重慶市の酸性雨原因物質制御のためのバイオブリケットに関する研究—バイオマスに関する調査・研究一、地球環境研究総合推進費による酸性雨C-4プロジェクトの研究成果報告書、1997年.

- 8) 唐孝炎、栗欣、陳旦華：大気環境化学、高等教育出版社、北京、1990年（中国語）。
- 9) W. Wang, S. Gao, J. Wang, K. Sakamoto, Q. Wang, T. Mizoguchi and T. Maruyama: Atmospheric pollution caused by coal combustion and its countermeasure — Fluoride pollution and its control —. *Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts*, pp. 265~268 (1996).
- 10) 王玉璋、坂本和彦、王軍、王青躍：中国におけるフッ化物による大気汚染. 第37回大気環境学会年会講演要旨集、p. 586 (1996).
- 11) 陳培忠、孟憲才、秦玉平、孫紅焰、姜玉亭、陳永新、韓加誠：高フッ素汚染地域における女性の生殖内分泌機能に関する調査研究. 衛生研究、25, 336~338 (1996) (中国語)。
- 12) 鄭寶山編集：地方性フッ素中毒および工業フッ素汚染に関する研究、中国環境科学出版社、北京、1992年（中国語）。

研究発表の状況

論文発表

1. W. Wang, S. Gao, J. Wang, K. Sakamoto, Q. Wang, T. Mizoguchi and T. Maruyama: Atmospheric pollution caused by coal combustion and its countermeasure — Fluoride pollution and its control —. *Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts*, pp. 265~268 (1996).
2. S. Gao, W. Wang, K. Sakamoto, Q. Wang and T. Mizoguchi: Atmospheric pollution and acid rain in Southern China. *Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts*, pp. 261~264 (1996).
3. J. Wang, Y. Zhang, W. Wang, K. Sakamoto, S. Gao and Q. Wang: Coal briquette technology for control of atmospheric pollution. *Proceedings of Japan-China Symposium on Environmental Science, Supplement*, pp. ○~○ (1996).
4. 王玉璋、坂本和彦、王文興、湯大鋼、杜漸、高金和：中国福建省南部地域における大気エアロゾルの汚染特性および酸性雨への関与. 大気環境学会誌、22, 204~215 (1997).
5. 王玉璋、坂本和彦、王文興、湯大鋼、杜漸：大気エアロゾル酸性度ならびに酸性化に対する緩衝能力に関する研究. エアロゾル研究、印刷中.
6. 王玉璋、坂本和彦、王文興、劉紅傑、陳宗良：中国福建省南部における降水酸性化に関する研究：I——1993年春季の総合観測について——. 大気環境学会誌、投稿中.
7. K. Sakamoto, S. Gao, W. Wang, J. Wang & I. Watanabe: Studies on Emission control technology for precursors SO₂ and fluoride causing acid rain (I), Studies on emission control for SO₂ by using briquetting technology of coal in Chongqing, China. (in preparation).
8. K. Sakamoto, W. Wang, S. Gao, J. Wang & I. Watanabe: Studies on Emission control technology for precursors SO₂ and fluoride causing acid rain (II), Studies on emission control for fluoride by using briquetting technology of coal in China. (in preparation).

9. K. Sakamoto, S. Gao, W. Wang, J. Wang & K. Murano: Studies on Emission control technology for precursors SO₂ and fluoride causing acid rain (III), Studies on biomass used in production of bio-briquette. (in preparation).

学会発表

1. 王玆、坂本和彦、王軍、王青躍：中国におけるフッ化物による大気汚染. 第 37 回大気環境学会年会講演要旨集、p. 586 (1996).
2. 王玆、坂本和彦、王青躍、王文興、湯大鋼：中国における大気エアロゾル酸性度ならびに酸性化に対する緩衝能力に関する研究. 第 13 回エアロゾル科学・技術研究討論会論文要旨集、pp. 84~86 (1996).
3. 王玆、坂本和彦、王文興、劉紅傑、陳宗良：中国福建省南部地域における降水化学および降水酸性化成因に関する研究. 第 37 回大気環境学会年会講演要旨集、p. 468 (1996).
4. 坂本和彦、王青躍、王玆、溝口次夫、丸山敏彦、渡辺征夫：石炭バイオブリケット技術による脱硫可能性の研究. 第 37 回大気環境学会年会講演要旨集、p. 282 (1996).
5. J. Wang, K. Sakamoto, W. Wang and Y. Zhang: Study of Characteristic of Particle and Air Pollution in Shenyang, China. 第 37 回大気環境学会年会講演要旨集、p. 401 (1996).