

## 高含水率低品位石炭の燃焼性に関する研究

研究代表者 中部大学工学部応用化学科 教授 二宮 善彦

### 1. はじめに

低品位石炭の効率的な利用技術の実用化は、石炭を大量に消費する石炭火力発電所や鉄鋼業において緊急の課題となっている。低品位石炭としては、発熱量の低いもの、固有水分含有率の高いもの、灰分含有率の高いもの、アルカリ金属などの含有率の高いもの、等があり、既存のボイラーやコークス炉、高炉（PCI など）などへの使用には、石炭の特性を把握した利用技術の開発が急務となっている<sup>1~4)</sup>。

低品位炭の高炉への直接吹き込み（PCI）や微粉炭ボイラー用燃料など、高温の急速加熱プロセスへの適用には、低品位石炭の揮発特性、燃焼・ガス化特性、灰分の特性、改質、固有水分の低減法、などを明らかにし、その最適プロセスの開発が必要である。

本研究では、これらの可能性を検討するため、固有水分含有率の高い中国産の低品位石炭（Lignite）2種類を選び、これらの石炭の熱分解・燃焼特性に及ぼす水分の影響ならびに微粒子生成機構の解明を行うための研究を実施した。また、比較のため、瀝青炭（中国産）についても同様の燃焼実験を行い、低品位石炭の特徴を基礎的観点から明らかにした。

### 2. 実験装置および方法

#### 2.1 実験試料

本実験で使用した石炭の工業分析および元素分析値ならびに灰の化学分析結果を表1に示す。本研究では石炭中の固有水分の影響を検討するため、中国の発電所で実際に受け入れている湿潤状態の石炭を入手して燃焼実験に供与した。受け入れ時の A 炭の水分、揮発分、固定炭素、灰分はそれぞれ 23.4%、25.3%、30.3%、21.0%、B 炭の水分、揮発分、固定炭素、灰分はそれぞれ 28.8%、16.1%、33.3%、21.9%であり、A 炭および B 炭の水分含有率は、瀝青炭に比べてかなり高い値になっている。また、Dulong 式から計算した A 炭および B 炭の高発熱量は 25,900 kJ/kg、25,000 kJ/kg であり、瀝青炭（C 炭）の発熱量の 80%程度であった。アルカリ金属類が揮発しない低い温度（約 120°C）で石炭を灰化させるため低温プラズマ灰化装置で灰試料（LTA 灰）を作成し、蛍光 X 線分析を行った。同表には灰分の化学分析値を示すが、A 炭および B 炭は、酸化物表示で CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SO<sub>3</sub> 含有率が高く、一方、Na<sub>2</sub>O はほとんど含まない石炭であった。

表1 本実験で使用した石炭の工業および元素分析値

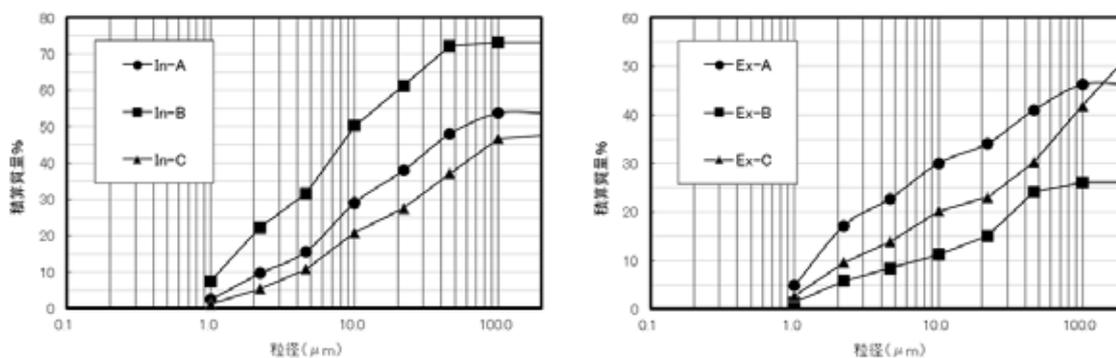
	unit	Coal A	Coal B	Coal C
Moisture	wt%	23.4	28.8	12.0
Ash		25.3	16.1	17.4
Volatile matter		30.3	33.3	26.3
Fixed carbon		21.0	21.9	44.3
C	wt% dry and ash free basis	65.96	64.81	78.46
H		4.96	4.97	4.83
N		1.94	1.43	1.21
Combustible S		2.16	1.06	0.26
O		24.98	27.73	15.24
total S	wt% dry basis	3.35	2.18	0.55
High calorific value (Calc)	kJ/kg	25,900	25,000	31,200

石炭を低温で灰化（LTA）した灰分の化学組成

	Coal A	Coal B	Coal C
SiO <sub>2</sub>	30.9	25.6	46.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.7	16.6	23.7
CaO	15.8	15.5	9.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.52	14.82	5.66
MgO	2.65	3.57	2.19
K <sub>2</sub> O	2.02	0.88	2.22
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.01	1.03
SO <sub>3</sub>	21.3	20.3	6.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.22	0.64

3種類の石炭のCCSEM分析を行った結果を図1に示す。CCSEM分析とは、石炭粒子をカルボナワックスで固化した後に断面研磨したサンプルを使用し、電子顕微鏡（SEM）の反射電子像を取得した後、二値化により灰粒子を認識し、個々の粒子の形状（長短比，真円度），円相当径（粒子断面積から算出）を計算するとともに各粒子の重心点で元素分析を行い，元素組成比から，鉱物種別を判定する手法である<sup>5)</sup>。さらに、石炭鉱物が石炭中の有機物の部分に含まれている Included 鉱物、一方、石炭鉱物が石炭に囲まれておらず独立して存在している鉱物を Excluded 鉱物として同定する。

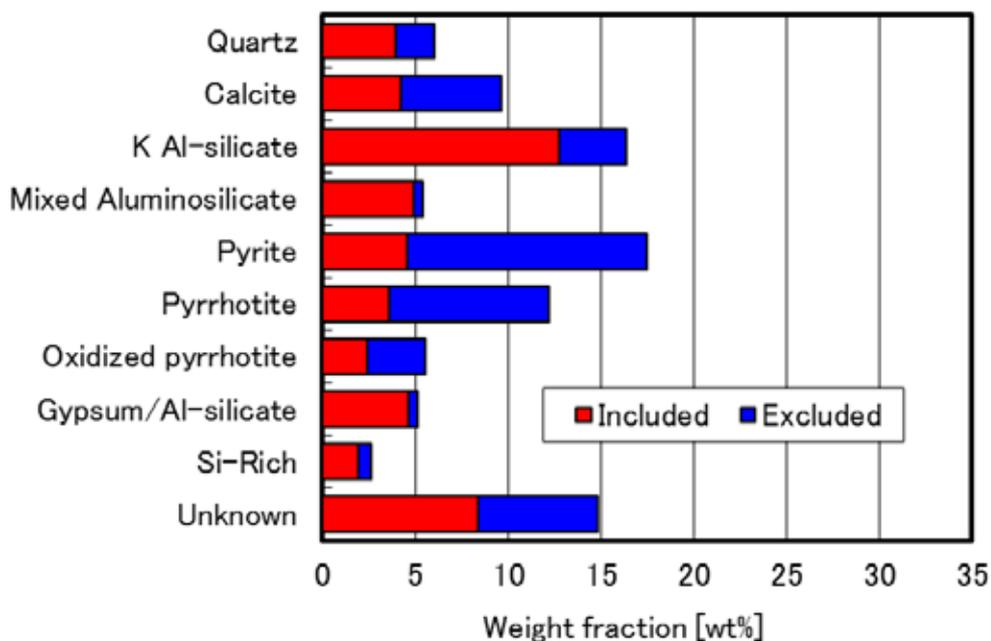
図1に3種類の石炭を測定した結果を示す。図からわかるように、A炭は Excluded 鉱物が多い石炭で、鉱物粒子径が  $5\mu\text{m}$  以下の Excluded 鉱物が全体の 24%を占め、 $10\mu\text{m}$  以下で 30%を占めている。一方、B炭は Included 鉱物を多く含む石炭であり、 $5\mu\text{m}$  以下の鉱物粒子が全体の 30%、 $10\mu\text{m}$  以下の鉱物粒子が約 50%を占める。比較のために使用した瀝青炭 C は、 $10\mu\text{m}$  以下の Included 鉱物と Excluded 鉱物がほぼ同程度の割合で、 $10\mu\text{m}$  以上の比較的粒径の大きな鉱物粒子が約 50%占めている。



Included 鉱物

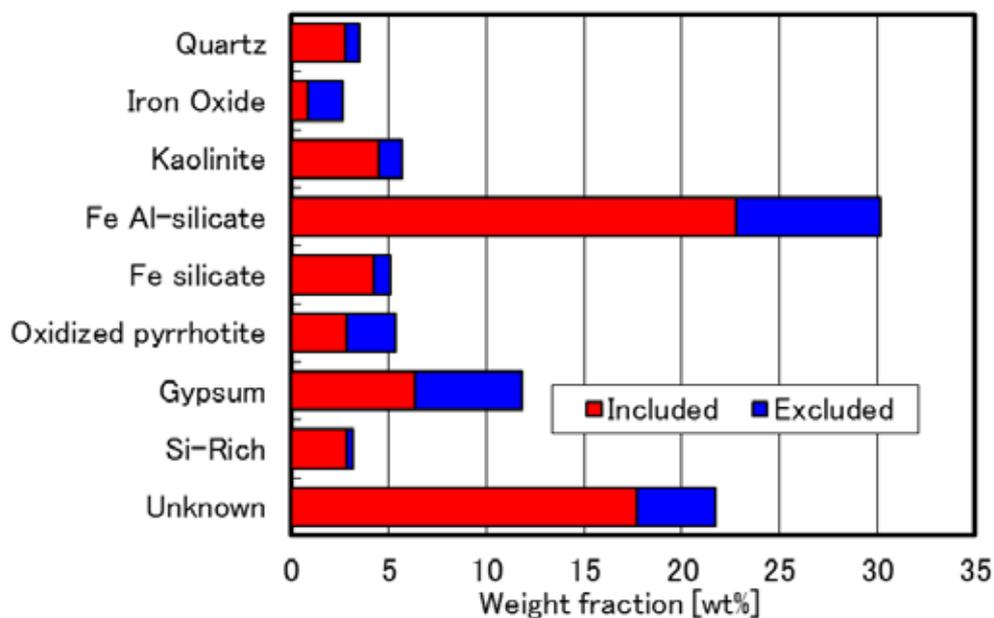
Excluded 鉱物

Included 鉱物および Excluded 鉱物の粒径分布

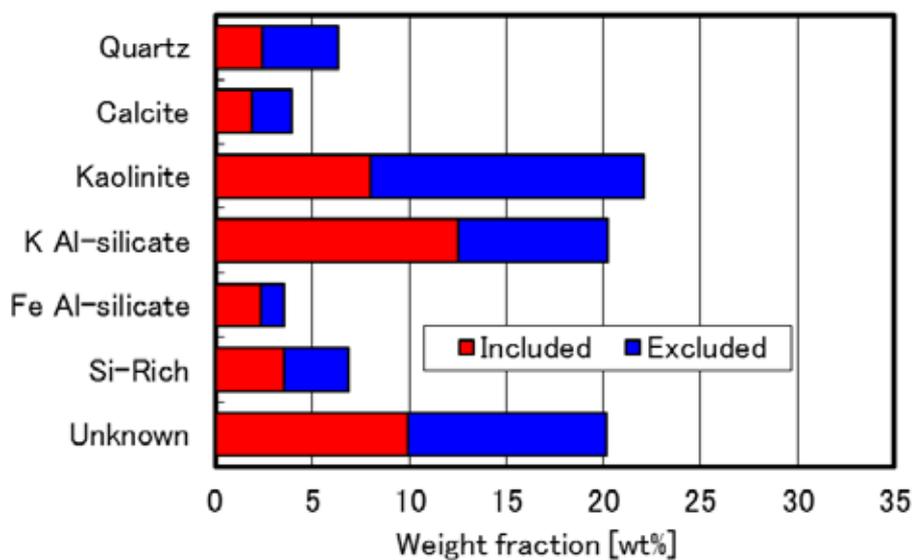


Coal A

図1 石炭の CCSEM 測定結果 (その1)



Coal B



Coal C

図1 石炭の CCSEM 測定結果 (その2)

また、同図には、A、B および C 炭に含まれる Included 鉱物と Excluded 鉱物の存在割合も併示した。A 炭の主要鉱物は、Included 鉱物では Quartz (石英)、Calcite (石灰)、K-Al-Silicate、Mixed Aluminosilicate、Pyrite 系鉱物であり、Excluded 鉱物として Quartz、Calcite、K-Al-Silicate、Pyrite 系硫化鉄化合物である。一方、B 炭は Included 鉱物として、

粘土鉱物 (Kaolinite、Fe-Al-Silicate、など)、Gypsum (石膏) が多量に含まれ、Excluded 鉱物として、Iron Oxide、Fe-Al-Silicate、Gypsum などが存在する。また、C 炭の Included 鉱物には、Quartz、粘土鉱物 (Kaolinite、K-Al-Silicate)、Si-rich など、Excluded 鉱物として Quartz、粘土鉱物 (Kaolinite、K-Al-Silicate)、Si-rich などが主に存在する。

## 2.2 燃焼実験装置

燃焼炉には、内径 50mmφ、長さ 2m のドロップチューブファーネス (以下 DTF と表示) を使用した。図 2 に装置の概略図を示す。DTF は、試料供給部 (ボールフィーダーおよび水冷式同軸バーナー)、反応加熱部、水冷式サンプリングプローブから構成されている。1 次空気は試料供給部に供給し、石炭をバーナー中心部に気流搬送した。2 次空気は予熱器で約 500°C に加熱した後、バーナー環状部に供給し、炉内のバーナー先端部で 1 次空気と合流する構造となっている。炉内のガスの流れは層流である。供給ガスとして空気を使用した。試料石炭の供給速度は  $0.25 \pm 0.03 \text{g/min}$ 、反応ガスの滞留時間は約 3 秒に設定した。サンプリングプローブは水冷構造となっており、プローブ先端部に窒素ガス供給孔があり、捕集粒子を窒素ガスによって急速に冷却した。また、石炭燃焼における電気炉の設定温度は 1150°C、1250°C、1350°C および 1450°C の 4 条件とした。

DTF 燃焼から発生した燃焼灰は、炉内に設置した水冷式サンプリングプローブを使用して等速吸引で捕集した後、2 個のサイクロンで粗粒子を分離した。サイクロンで捕集されない  $10 \mu\text{m}$  以下の微粒子は、Low Pressure Impactor (粒径範囲:  $0.03 \sim 12 \mu\text{m}$ ) にて 13 段に風力分級して捕集した。捕集時に使用するフィルター材質として石英あるいはテフロンを使用した。捕集粒子の元素分析には蛍光 X 線分析装置および ICP 発光分析装置、粒子の形状分析には SEM-EDS を使用した。

本実験で入手した石炭の初期水分含有率は表 1 の値であった。燃焼特性に及ぼす水分の影響を検討するため、表 2 に示す Received (Condition 5) の石炭を実験室で自然乾燥させ、石炭の水分含有率を Condition 2, 3, 4 に調整した。なお、dried (Condition 1) は、107°C で 3 時間乾燥させ、絶乾させた石炭である。

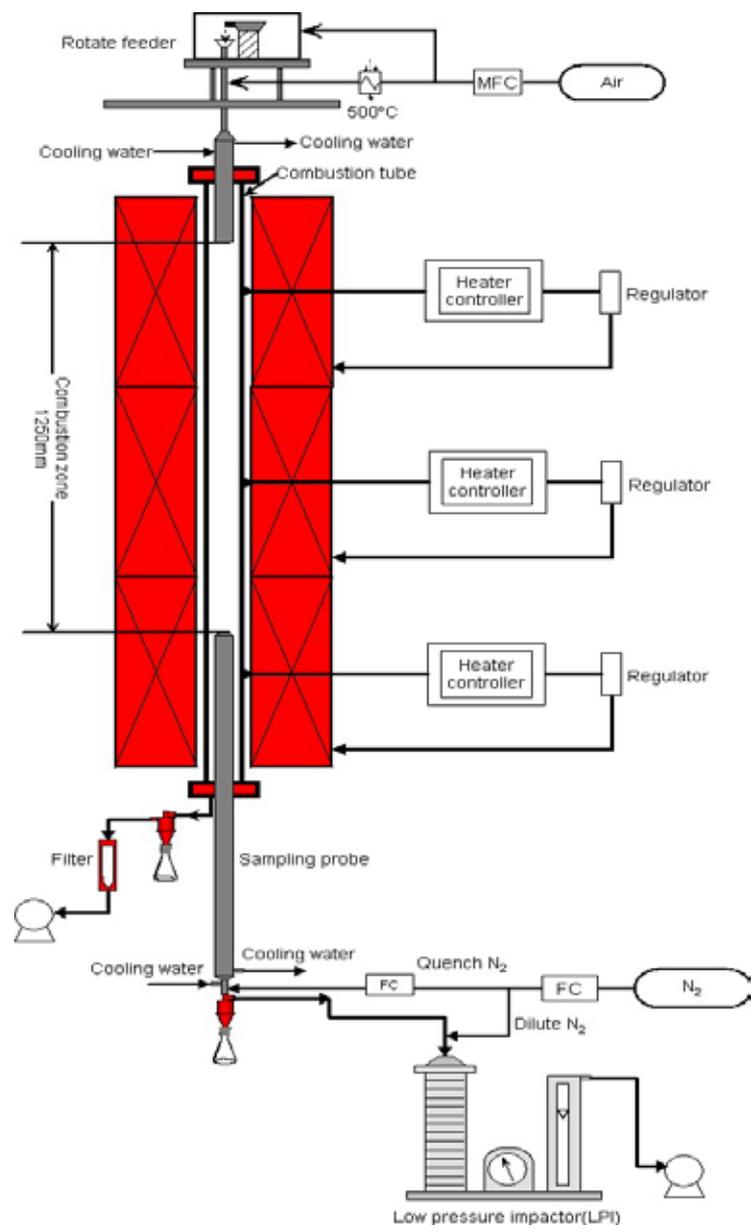


図2 ドロップチューブファーンエスの概略図

表2 水分含有率を調整した石炭の水分含有率 (wt%)

Condition of drying	Dried ↔ Received				
	Dried		Air dried		Received
	1	2	3	4	5
Coal A	0	8.9	15.1	-	23.4
Coal B	0	6.6	12.1	21.9	28.8
Coal C	0	-	8.0	-	12.0

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 高含水率石炭の乾燥曲線の測定

実験に使用する石炭（表 2 の Condition 5）を 1g、直径 41mm のガラスシャーレに入れ、85°C の乾燥機で乾燥させたときの質量変化を測定した。図 3 には、3 種類の石炭の乾燥曲線を示す。図からわかるように、高含水率石炭である A 炭および B 炭の乾燥速度は、瀝青炭である C 炭に比べて、約 2 倍大きくなった。A 炭の場合は  $0.12 \text{ kg-H}_2\text{O} \cdot (\text{kg-dry coal})^{-1}$ 、B 炭の場合は  $0.14 \text{ kg-H}_2\text{O} \cdot (\text{kg-dry coal})^{-1}$  以上の水分を含むときに恒率乾燥期間になり、それ以下の値で減率乾燥期間になった。一方、C 炭の場合は  $0.06 \text{ kg-H}_2\text{O} \cdot (\text{kg-dry coal})^{-1}$  である。この結果から、低品位炭である A 炭および B 炭には比較的大きな細孔があり、自由水として細孔内に多量に存在していることが想定された。このため、高含水率石炭である A 炭および B 炭を高温熱分解や燃焼させると、石炭中に含まれる水分の急激な蒸発に伴う石炭構造の変化が起きると予想される。

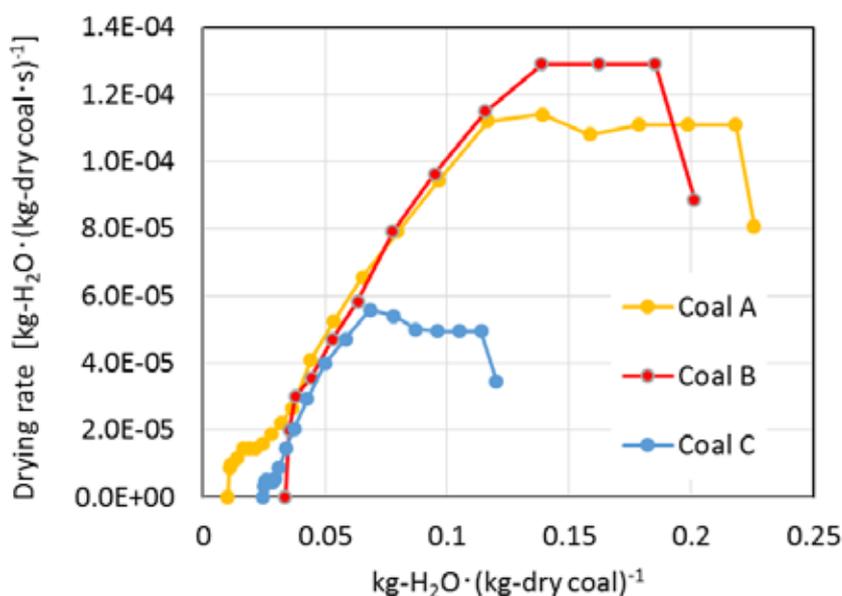


図 3 石炭の乾燥曲線 (85°C)

#### 3.2 石炭の熱分解によって生成されたチャーの物性評価

初期水分含有率の異なる A 炭、B 炭および C 炭を、DTF を使用して 1300°C、窒素雰囲気中で熱分解させ、回収したチャーの固定炭素含有率を図 4 に示す。石炭 C では、石炭の初期水分がほとんどないため、固定炭素含有率は約 73% でほぼ一定であったが、A 炭および B 炭では、石炭の初期水分含有率の増加とともにチャー中の固定炭素含有率が減少した。また、これらのチャーの比表面積を、液体窒素を使用して測定 (BET 法)

した結果を図5に示す。石炭の初期水分含有率の増加とともに、チャーの比表面積の増加は、全ての石炭で認められたが、低品位炭である A 炭および B 炭で増加が顕著であった。この原因は、石炭を急速昇温させたときに石炭中の水分の蒸発による体積膨張によって、石炭構造の一部が破壊され、有機質や無機質が水蒸気とともに石炭から離脱したためと考えられる。また、急速昇温場で石炭を熱分解させるため、水の蒸発と石炭の揮発分放出がほぼ同時におこりやすくなる。石炭有機質の放出や無機質の離脱が加速的におこるため、初期水分含水率の増加とともにチャーの固定炭素の減少と比表面積の増加がおこったと考えられる。図6には、石炭チャーの表面の SEM 写真を示す。図からわかるように、A および B 炭チャーの Air dried (Condition 3) および Received (Condition 5) では、チャー表面に比較的な大きな亀裂や細孔が発生していることが観察された。

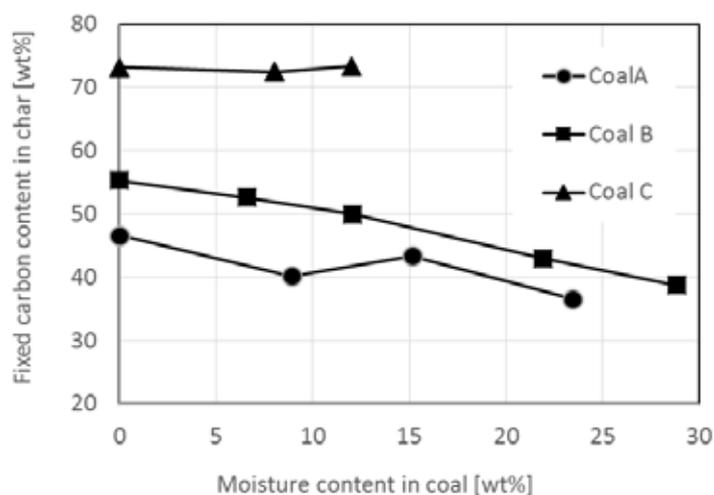


図4 チャー中の固体炭素含有率に及ぼす石炭の初期水分の影響

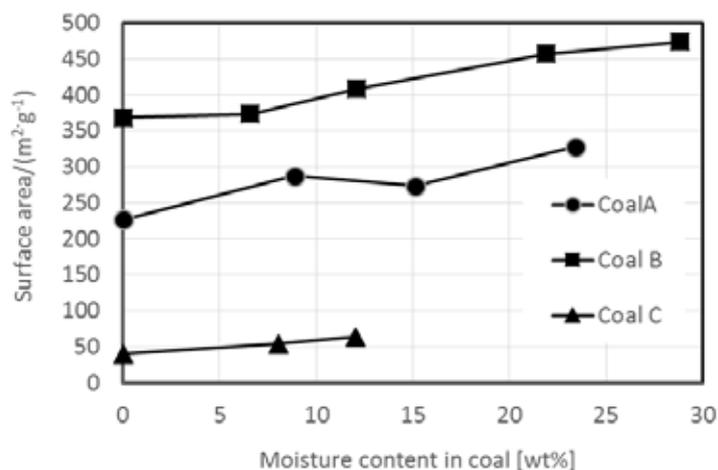


図5 チャーの比表面積に及ぼす石炭の初期水分の影響

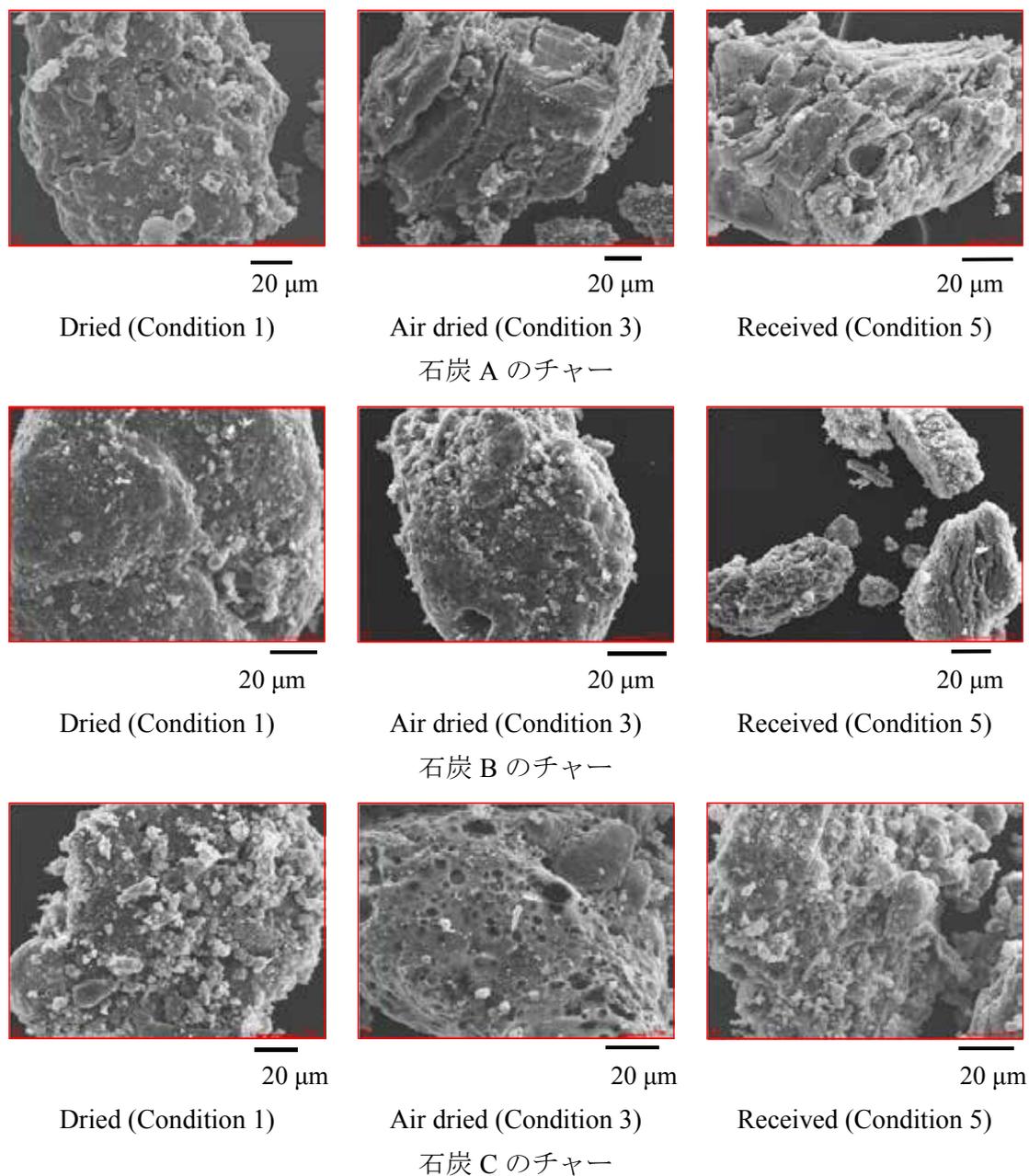


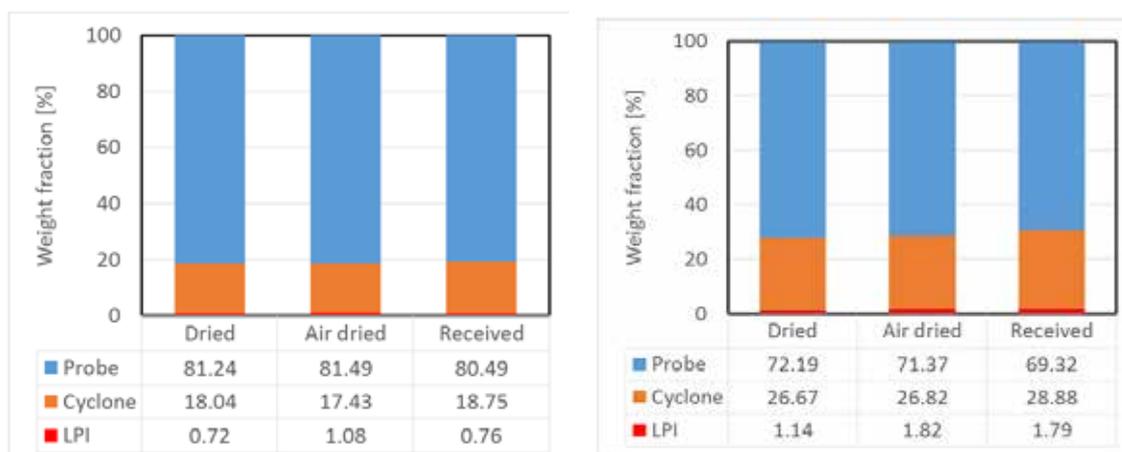
図6 1300°Cの窒素雰囲気急速熱分解したチャーのSEM写真

### 3.3 石炭燃焼から粒子状物質 (PM) の放出挙動

初期水分含有率の異なる A 炭、B 炭および C 炭を、DTF を使用して空気雰囲気 1350°C で燃焼実験を行い、発生する微粒子を捕集装置のプロープ、サイクロンおよび Low Pressure Impactor (LPI) で回収した。プロープで回収される灰粒子径は約 50μm 以上、サイクロンでは概ね 12μm～50μm 径の灰粒子であり、12μm 下の粒径の粒子状物質 (PM) は LPI で捕集した。それぞれの回収率を図 7 に示す。なお、石炭の燃焼率は 1350°C 以

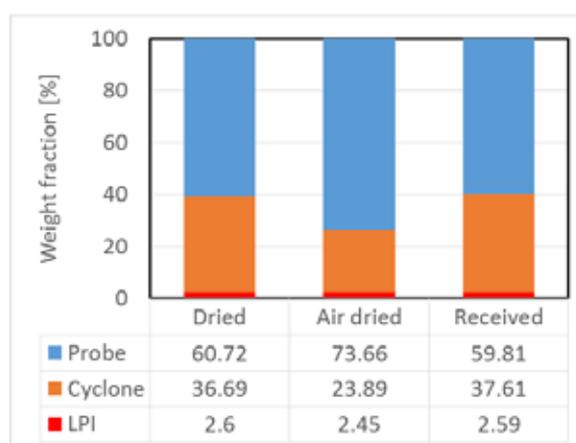
上では 99%以上となっており、未燃炭素分はほとんど認められなかった。

A 炭は Excluded 鉱物の石英、Calcite、Pyrite 系鉱物が多く、これらの鉱物は高温で分裂しにくく、また粒子合体があまりおこらないため、そのままの粒径で灰粒子になる。一方、Included 鉱物の石英粒子も溶融温度が高いため凝集・合体が起こりにくい鉱物である。粘土鉱物である K-Al-Silicate は約 1200~1300°C で溶融して凝集・合体して粒子の粗大化がおこるため、プローブでの回収率が高くなったと考えられる。一方、B 炭は Included 鉱物として、粘土鉱物 (Kaolinite、Fe-Al-Silicate、など) を多く含むため、石炭の燃焼に伴い Included 鉱物の溶融・凝集・合体がおこり、数  $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$  の灰粒子が生成し、サイクロン回収灰が A 炭に比べて増加したと考えられる。C 炭は Included の粘土鉱物を多く含み、粘土鉱物は融点が比較的低いため、チャー表面での溶融・凝集・合体がおこりやすく、数  $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$  の灰粒子が増大してサイクロン回収灰が増加したと考え



石炭 A

石炭 B



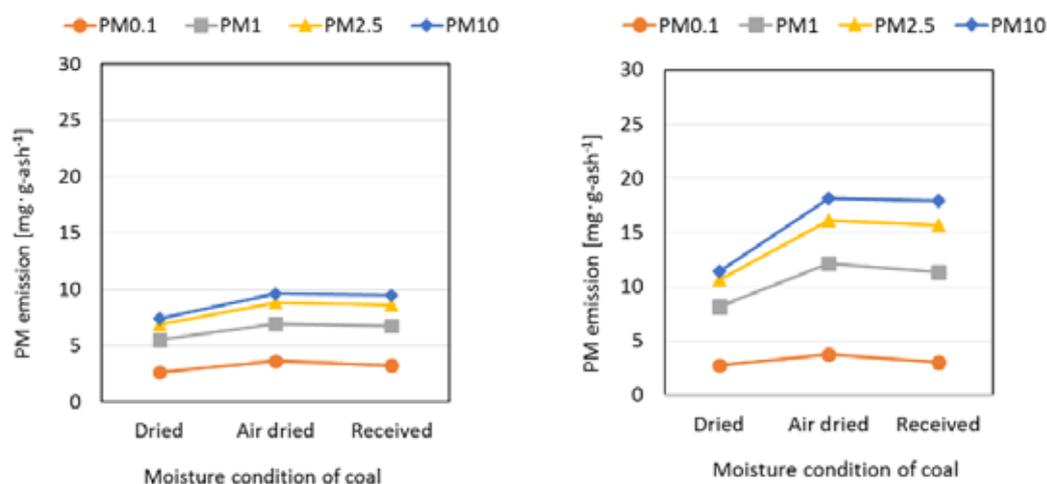
石炭 C

図 7 初期水分含有率の異なる石炭の空気燃焼 (1350°C) から回収された灰分の物質収支 (プローブ、サイクロンおよび低圧カスケードインパクト (LPI))

られる。なお、石炭に含まれる水分の蒸発に伴う無機質の離脱自体は量がそれほど多くないため、サイクロン灰の質量増加には至っていない。

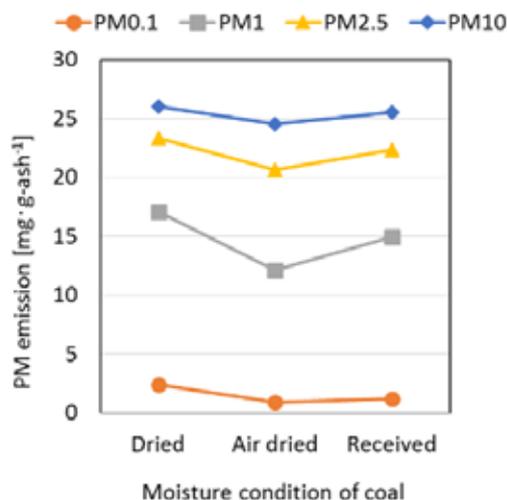
次に、1350℃で燃焼したときの粒子状物質（PM）の放出挙動に及ぼす石炭の初期水分含有率の影響を図8に示す。なお、0.1μm以下、1.0μm以下、2.5μm以下および10μm以下の粒子径の粒子を、それぞれPM<sub>0.1</sub>、PM<sub>1</sub>、PM<sub>2.5</sub>およびPM<sub>10</sub>と呼ぶ。

Vaporization-Condensation 機構に基づくPM<sub>0.1</sub>の生成割合 (mg・(g-ash)<sup>-1</sup>) は、イオン交換性元素の多い低品位炭（A および B 炭）の場合に発生割合が C 炭より高い。イオン



石炭 A

石炭 B

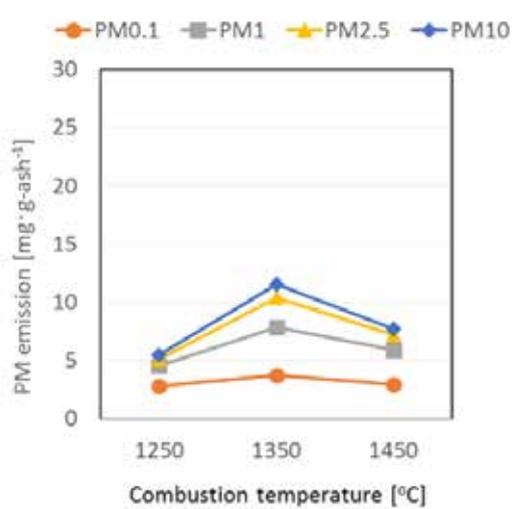


石炭 C

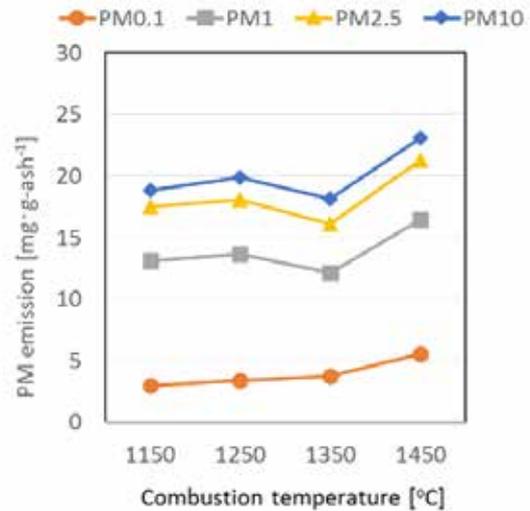
図8 1350℃で燃焼したときの粒子状物質（PM）の放出挙動に及ぼす石炭の初期水分含有率の影響

交換性元素は石炭の有機質結合しているため、石炭の燃焼とともにほぼ全量が気相に移行するため、石炭の初期水分率にあまり依存しない。一方、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子( $\text{PM}_{0.1-10}$ )は鉱物の分裂・合体によって燃焼時に移行してくるため、低品位炭では乾燥炭より水分を含む石炭の方が、 $\text{PM}_{0.1-10}$ 発生量が増加した。この理由は上述の熱分解時の挙動で説明したように、石炭に含まれる水分の急激な蒸発による体積膨張によって、石炭構造の一部が破壊され、Included 鉱物が水蒸気とともに石炭から離脱するためである。この現象はA炭およびB炭に認められ、特に微粉のIncluded 鉱物が多いB炭においてその傾向が顕著であった。しかし、C炭においては、図4に示したように、チャー中の固定炭素の生成に対する石炭初期水分の影響がほとんどなく、 $\text{PM}_{0.1-10}$ 発生に関しても影響が現れていない。

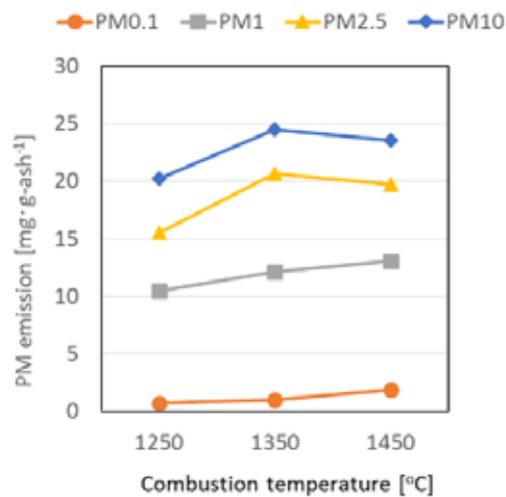
図9には、粒子状物質(PM)の放出挙動に及ぼす燃焼温度の影響(石炭の初期水分含有率:Received(Condition 5))の測定結果を示す。燃焼温度が高くなるにつれて鉱物中の無機成分が揮発するため、 $\text{PM}_{0.1}$ は増加する。また、同時に石炭の粒子温度の上昇によりIncluded 鉱物同士の溶融・凝集・合体が促進され、粒子の粗大化もおこりやすくなる<sup>6)</sup>。A炭およびC炭では燃焼温度の上昇とともに約 $1\sim 10\mu\text{m}$ の鉱物粒子の溶融・合体により粗大化され $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が生成し、その結果、 $\text{PM}_{2.5}$ および $\text{PM}_{10}$ 発生量が低下したと推定される。一方、B炭では燃焼温度の上昇とともに鉱物の揮発に伴う微粒子( $\text{PM}_{0.1}$ および $\text{PM}_1$ )の発生量の増加が著しい。そこで、図10には、粒子状物質(PM)の各粒径に存在する元素(酸化物表示)の割合を示した。B炭の場合は、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子の主成分はMg、S、Si、Ca、Feであり、燃焼時にガス状物質を経由したVaporization-Condensation機構に基づいている。高融点化合物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ は燃焼温度では揮発しにくく、鉱物粒子から直接粒子状浮遊物質に移行している。 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子では、石炭燃焼時に発生した鉱物粒子がそのまま灰粒子に移行するため、粒子の化学分析値は石炭灰分の化学分析値とほぼ一致した。瀝青炭Cにおいても $\text{PM}_{0.1}$ の生成には、燃焼時にガス状物質を経由したVaporization-Condensation機構に基づいているが、イオン交換性元素の割合が少ないため、その生成量は少ない。なお、石炭灰の分析で明らかのように、B炭のアルカリ金属含有率は低いため、C炭の $\text{PM}_{0.1}$ のアルカリ金属( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ )は、B炭より高い値となった。



石炭 A

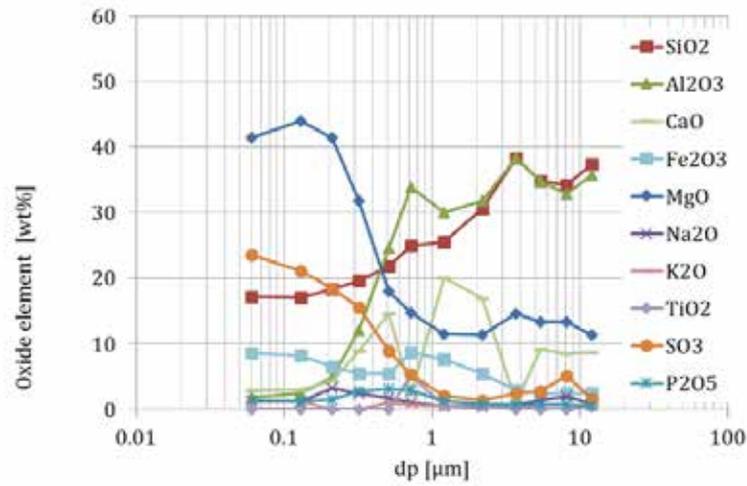


石炭 B

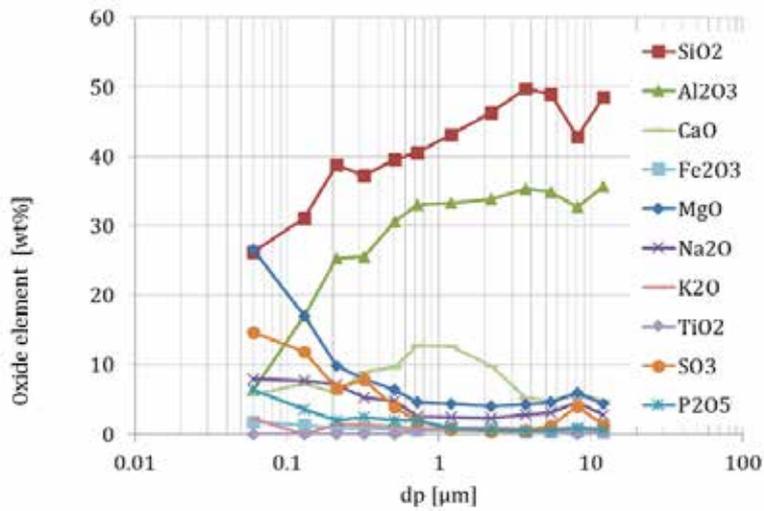


石炭 C

図9 粒子状物質 (PM) の放出挙動に及ぼす燃焼温度の影響  
(石炭の初期水分含有率 : Received (Condition 5))



石炭 B



石炭 C

図 10 粒子状物質 (PM) の各粒径に存在する元素(酸化物表示)の割合

#### 4. まとめ

初期石炭含水率の異なる低品位炭を燃焼したところ、下記の点が明らかになった。

- (1) 石炭の熱分解時において、低品位炭では石炭を急速に昇温させたときに石炭中の水分の蒸発による体積膨張によって、石炭構造の一部が破壊され、有機質や無機質が水蒸気とともに石炭から離脱し、チャーの固定炭素が減少し比表面積の増加が認められた。

- (2) 低品位炭において、Vaporization-Condensation 機構に基づく  $PM_{0.1}$  の生成量の増加が認められた。なお、 $PM_{0.1}$  の生成においては石炭の初期水分の影響がほとんど観察されなかった。
- (3) 低品位炭において、石炭中に含まれる水分の影響があり、 $PM_{0.1-10}$  発生量が増加した。この理由として、急速昇温によって石炭中の水分の急激な蒸発による体積膨張によって、石炭構造の一部が破壊され、有機質や無機質が水蒸気とともに石炭から離脱がおこるためである。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より助成を受けた。付記して、深甚の謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Nigel Dong, Utilisation of low rank coals, CCC/182, IEA Clean Coal Centre, London, U.K., April (2011)
- 2) Yan L, Gupta RP, Wall TF. A mathematical model of ash formation during pulverized coal combustion, Fuel 81:337–344 (2002)
- 3) Wilemski G., Srinivasachar S., Sarofim A.F., Modeling of mineral matter redistribution and ash formation in pulverized coal combustion, inorganic transformation and ash deposition during combustion, In: Benson SA, editors., New York: Engineering Foundation Press, ASME; 1992. p. 545–64.
- 4) Yamashita T., Tominaga H., Orimoto M., Asahiro N. Modeling of ash formation behavior during pulverized coal combustion, IFRF Combust J. Article Number 200008 (2000)
- 5) 化学工学の進歩 43 燃焼・ガス化技術の基礎と応用 一第 5 章 燃焼計測・分析一、化学工学会監修 三恵社(2009 年)
- 6) Ninomiya Y., Wang Q., Xu S., Teramae T., Awaya I., Evaluation of a Mg-based additive for particulate matter ( $PM$ )<sub>2.5</sub> reduction during pulverized coal combustion, Energy & Fuels, 24(1), 199-204 (2010)