

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289361

研究課題名(和文) 低品位石炭の高効率燃焼・ガス化利用における揮発性無機元素の挙動解析とその低減

研究課題名(英文) Study on behavior of volatile inorganic elements and its reduction in high-efficiency combustion and gasification processes of low rank coal

研究代表者

二宮 善彦 (NINOMIYA, Yoshihiko)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：10164633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：低品位石炭の有効利用における課題を検討するため、まず燃焼時における無機元素の放出に及ぼす固有水分の影響を検討した。本研究では、モンテカルロ法による石炭鉱物のCoalescence-Fragmentationモデルに基づくPM生成モデルを作成して実験結果と比較した。また、低品位石炭の空気燃焼およびOxy-Fuel燃焼から発生するアルカリ金属蒸気など揮発性元素の低減を図るため、天然のカオリンおよびムライト固体吸収剤による吸収挙動を明らかにした。揮発性元素である鉛および亜鉛蒸気の冷却過程における気相析出挙動に関する空気およびOxy-Fuel燃焼の影響を、擬平衡反応シミュレータを使用して評価した。

研究成果の概要(英文)：To discuss the issues during low rank coal utilization, the influence of inherent moisture on the emission of inorganic elements during coal combustion was firstly investigated. This study was compared the experimental results with a particle matter (PM) generation model based on Coalescence-Fragmentation model of coal mineral by the Monte Carlo method. Further, in order to reduce volatile elements such as alkali metal vapor during air and oxy-fuel combustion of the low rank coal, it revealed absorption property of the natural kaolin and mullite particle absorbents. A pseudo-equilibrium reaction simulator developed by our group was used to evaluate the effect of air and oxy-fuel combustion condition on precipitation of lead and zinc vapor in the cooling process of exhaust gas.

研究分野：環境化学工学

キーワード：低品位石炭 燃焼 揮発性元素 PM2.5 カオリン Oxy-Fuel燃焼

1. 研究開始当初の背景

低品位石炭の高效率利用は、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、将来の重要な課題の一つに挙げられている。低品位石炭の賦存量は、世界の石炭資源の半分以上を占める莫大な資源量があるにもかかわらず、ほとんどが未利用の状態にある。その主な理由は、固有水分含有率が高い、灰分含有率が高い、ため、このことは石炭の質量あたりの発熱量が低いことを意味する。さらに、石炭有機質と結合したイオン交換性金属 (Na、K、Ca など) の含有率が高いため、燃焼・ガス化時に低融点の熔融灰分が生成しやすく、伝熱管への灰付着が顕著であり、また炉内損傷がおきやすい、なども主な理由である。

低品位石炭の高效率利用の実用化は、我が国を始め、豪州、中国、インドなどの石炭消費国において重要な課題となりつつある。本研究では、低品位石炭利用の次世代型高效率プロセスを実用化する上において重要課題である低品位石炭の燃焼・ガス化から発生するアルカリ金属蒸気 (Na、K)、揮発性元素の低減を図る研究を実施する。

2. 研究の目的

(1) 低品位微粉炭の燃焼から発生する PM_{2.5} の生成特性に関する研究

低品位の微粉炭燃料の利用可能性を検討するため、固有水分含有率の高い低品位石炭を選び、これらの石炭の熱分解・燃焼特性に及ぼす水分の影響、微粒子生成機構について検討した。本研究では、モンテカルロ法による石炭鉱物の Coalescence-Fragmentation モデルに基づく PM 生成モデルを作成し、PM 生成に及ぼす固有水分の影響について実験結果と比較を行い、本モデルの有用性を明らかにする。

(2) ガス中のアルカリ金属蒸気を低減するための顆粒吸収剤の効果

低品位石炭の空気燃焼および Oxy-Fuel 燃焼から発生するアルカリ金属蒸気 (Na、K) などの揮発性元素の低減を図るため、カオリンおよびムライト固体吸収剤による捕捉挙動を明らかにする。

(3) ガス中の揮発性元素の冷却過程における気相析出挙動に関する研究

鉛および亜鉛蒸気の冷却過程における気相析出挙動に関する空気および Oxy-Fuel 燃焼の影響を検討し、気相析出する金属種化合物を予測する擬平衡反応シミュレータ (FactSage/Chemapp/Intel Fortran) を使用して定量的に評価する。

3. 研究の方法

(1) 低品位炭の燃焼実験および顆粒吸収剤の添加効果の燃焼実験には、図 1 に示す内径 50mmφ、長さ 2m のドロップチューブファ-

ネス (以下 DTF と表示) を使用した。試料石炭の供給速度は 0.25±0.03g/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。石炭の急速熱分解実験の電気炉温度は 1300、石炭燃焼実験の電気炉温度は 1350~1450 で空気雰囲気および Oxy Fuel 燃焼条件とした。サイクロンで捕集したチャーおよび飛灰は、蛍光 X 線分析装置および粒子の形態分析には SEM-EDS を使用した。また、粒子状浮遊物質については、低圧カスケードインパクター (LPI、粒径範囲: 0.03~12μm) を使用して分級捕集した。捕集時に使用するフィルター材質として石英フィルターおよびテフロンフィルターを使用した。フィルターに捕集された粒子は、蛍光 X 線分析装置および CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscopy) を利用して分析した。

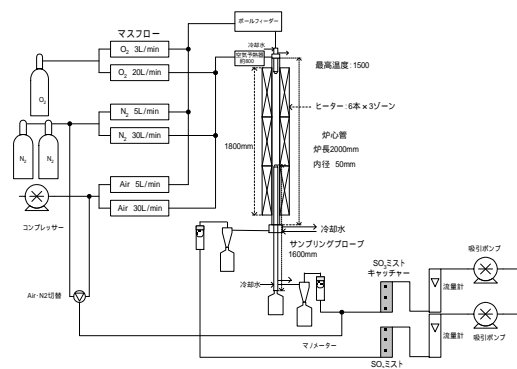


図 1 燃焼実験装置

(2) ガス中の揮発性元素の冷却過程における気相析出挙動に関して、燃焼雰囲気下において発生した鉛および亜鉛蒸気が、排ガスの冷却過程において均一核生成および不均一核生成の影響を検討した。実験には、石英製ロータリーキルン型反応装置を使用した。塩化揮発させた Pb および Zn 蒸気を、排ガス冷却部を模擬した 800、550、300 の温度に設定した石英製円筒フィルターを通過させ、気相析出した粒子を採取し、定性および定量分析を行った。冷却過程が非平衡状態であるため、生成物は硫酸塩、塩化物およびその混合物からなることを SEM-EDS から分析した。

4. 研究成果

(1) 低品位微粉炭の燃焼から発生する PM_{2.5} の生成特性に関する研究

本実験で使用した石炭の工業分析値を表 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した。4 種類の石炭の CCSEM 分析を行った結果を図 2 に示す。C 炭は Excluded 鉱物が多い石炭で、鉱物粒子径が 5μm 以下の Excluded 鉱物が全体の 24% を占め、10μm 以下で 30% を占めている。一方、D 炭は Included

鉱物を多く含む石炭であり、5 μm 以下の鉱物粒子が全体の30%、10 μm 以下の鉱物粒子が約50%を占めていた。

表1 石炭の工業分析値 (wt%)

項目	A	B	C	D
	無煙炭	瀝青炭	低品位炭	
水分	3.7	12.0	23.4	28.8
揮発分	5.8	26.3	30.3	33.3
固定炭素	64.1	44.3	21.0	21.9
灰分	26.4	17.4	25.3	16.1

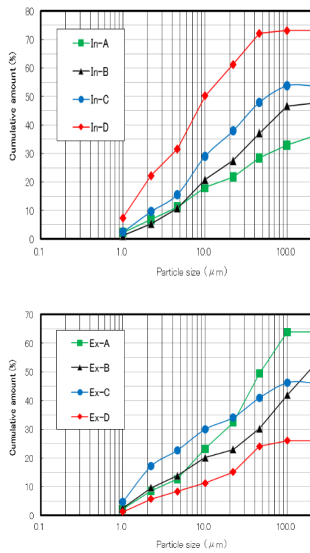


図2 燃焼実験に供した4種類の石炭のCCSEM分析結果

PM生成モデル

前報¹⁾で発表したモンテカルロ法による石炭鉱物のCoalescence-Fragmentationモデルに加え、図3に示すように固有水分の蒸発時にIncluded鉱物が熱分解時に気相に放出されるとしたモデルを作成した。

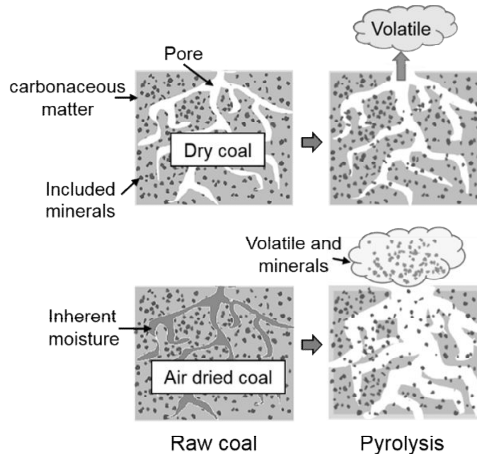


図3 固有水分の蒸発時にIncluded鉱物が熱分解時に気相に放出されるとしたモデル

結果と考察

1350 で燃焼実験を行い、発生する粒子状

物質の測定結果を図4に示す。Vaporization-Condensation機構に基づく $\text{PM}_{0.1}$ の生成割合($\text{mg} \cdot (\text{g-ash})^{-1}$)は、イオン交換性元素の多い低品位炭(C、D炭)の場合に発生割合がB炭より高くなった。イオン交換性元素は、石炭の燃焼とともに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ためである。一方、0.1 μm 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、高水分含有率の低品位炭で乾燥炭より $\text{PM}_{0.1-10}$ 発生量が増加した。この理由は熱分解時の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したと推測された。

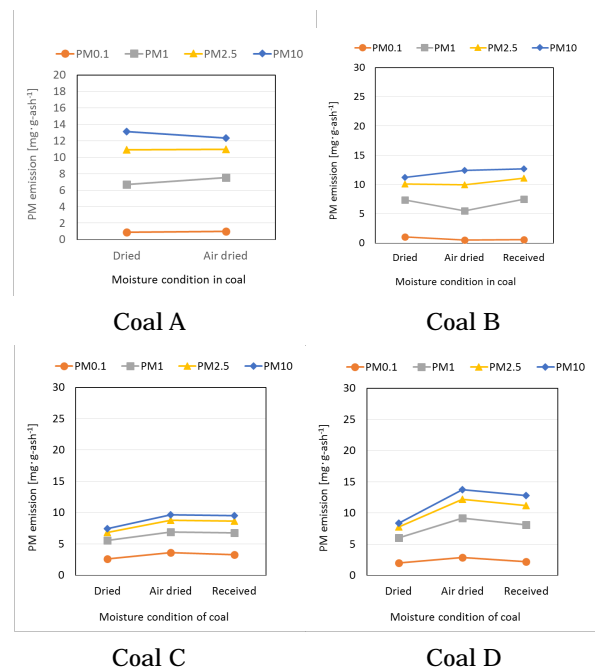


図4 1350 の燃焼実験で発生した粒子状物質

図5には、石炭CおよびDについて、PM生成に及ぼすIncluded鉱物が熱分解時に気相に放出される割合を示した結果である。本図の横軸はIncluded鉱物が熱分解時に気相に放出される割合、縦軸は $\text{PM}_{2.5}$ および PM_{10} の生成量である。図から、乾燥した石炭の場合は、Included鉱物の放出割合を零、石炭Cで0.04wt%、石炭中の固有水分率が高い石炭Dで0.14wt%とすると、実験結果と傾向的に一致することが確認された。

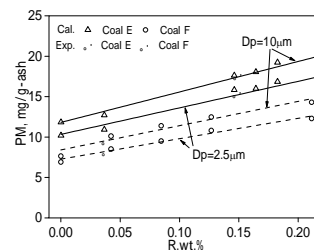


図5 熱分解時にIncluded鉱物が気相放出される割合

まとめ

低品位炭燃焼からの PM 生成に対して石炭中の固有水分の影響が認められた。提案したモデルにより、固有水分の影響をシミュレートすることが可能になった。

(2) ガス中のアルカリ金属蒸気を低減するための顆粒吸収剤の効果

2 種類の中国産の低品位炭 E、F にアルカリ吸収剤として、顆粒のカオリン（粘土鉱物）およびムライトを使用した。石炭中の (Na+K) に対してモル比を E 炭で 1.4 倍（石炭質量の 10wt%）、F 炭で 2.4 倍条件（石炭質量の 10wt%）の燃焼実験を行った。カオリン、ムライト粒子の粒径は、45 μm 以下、45-105 μm 、106-250 μm 、250-500 μm の粒径範囲の 5 種類を選び、粒径による吸収効果を検討した。

表 2 石炭の分析値と灰分の化学分析値

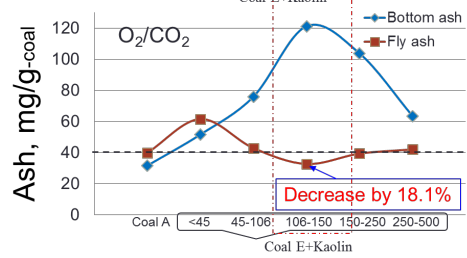
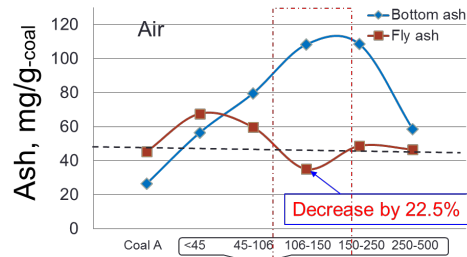
工業分析値 (wt%)	E	F
水分	8.07	7.35
揮発分	37.67	36.86
固定炭素	39.32	51.56
灰分	14.94	4.23
灰の分析値 (wt%)	E	F
SiO ₂	45.79	9.36
Al ₂ O ₃	14.3	13.76
CaO	6.07	32.93
Fe ₂ O ₃	14.98	1.92
MgO	3.12	5.73
Na ₂ O	0.99	4.82
K ₂ O	0.76	0.17
TiO ₂	0.39	0.45
SO ₃	12.98	29.39
P ₂ O ₅	0.62	1.48

表 3 使用したカオリン粒子の分析値 (wt%)

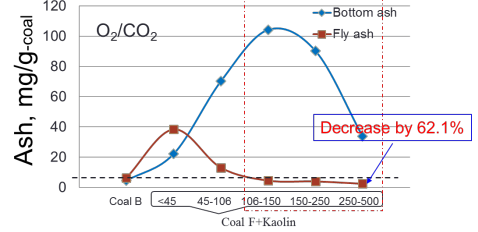
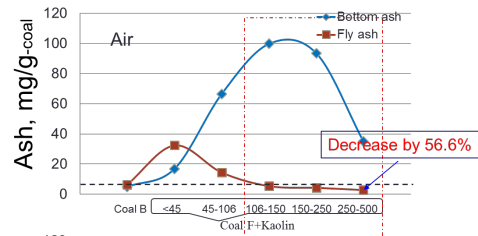
SiO ₂	50.51
Al ₂ O ₃	47.07
CaO	0.16
Fe ₂ O ₃	1.09
K ₂ O	0.2
TiO ₂	0.7
P ₂ O ₅	0.14

DTF を使用して燃焼温度 1400、空気燃焼および Oxy Fuel 燃焼 (28%酸素 / 二酸化炭素) 条件で試験を行った。PM の発生率を低減するためのカオリンの最適な粒径範囲を探るため、カオリン添加した燃焼実験において、燃焼灰のフライアッシュとボトムアッシュへの分配率の測定結果を図 6 に示す。図からわかるように、カオリンの粒径が大きくなるにつれてボトムアッシュへの移行率が高くなるのが明らかになった。フライアッシュの減少率は、石炭 E は空気燃焼で 22.5%、Oxy Fuel 燃焼で 18.1%、石炭 F は、それぞれ 56.6%、62.1% になった。

つぎに、アルカリ金属の捕集率が最も高いカオリン粒径：106-150 μm の結果についてさらに検討した結果を図 7 および 8 に示す。カオリン粒子を添加することによって、PM₁ の発生量は添加しない場合に比べて質量で 1/2 ~ 1/10 に低下した。



石炭 E の結果



石炭 F の結果

図 6 燃焼灰のフライアッシュとボトムアッシュへの分配率の測定結果

PM 中の Na、K、Ca 元素の占める割合も 1/5 ~ 1/10 に下がっており、燃焼場でカオリン粒子と反応し、この結果、微粒子への移行割合が低下するとともに Na、K および Ca がボトムアッシュに移行することが確認された。図 9 に、カオリン粒子断面の SEM - EDS 測定結果を示すが、カオリン粒子表面にアルカリ金属を含むフライアッシュが付着・溶融して捕捉されている。図 10 には、カオリン粒子の代わりにムライト粒子を使用した結果を示したが、粒径 106 ~ 150 μm の粒子について、同様にフライアッシュの発生率が減少したが、大粒子の 150 ~ 250 μm 粒子では低減効果がほとんど認められなかった。

まとめ

低品位石炭の空気燃焼および Oxy-Fuel 燃焼から発生するアルカリ金属蒸気 (Na、K) などの低減を図るため、カオリンおよびムライト吸収剤による捕捉効果を明らかにすることができた。

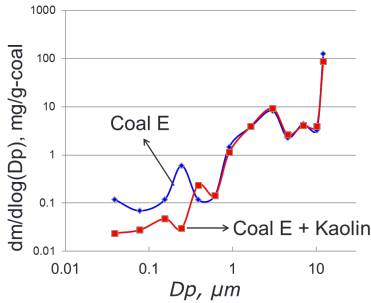


図 7 カオリン粒子の添加の有無によるフライアッシュの粒径分布

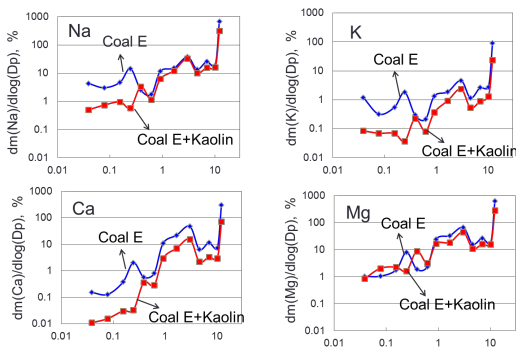


図 8 オリン粒子の添加の有無によるフライアッシュの各元素別の粒径分布

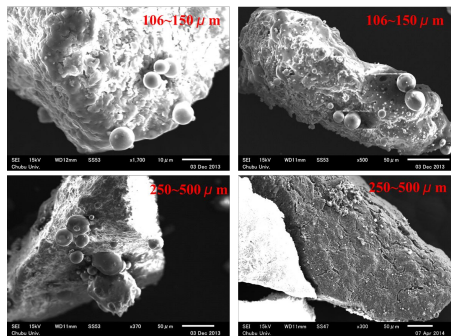


図 9 カオリン粒子断面のSEM-EDS結果

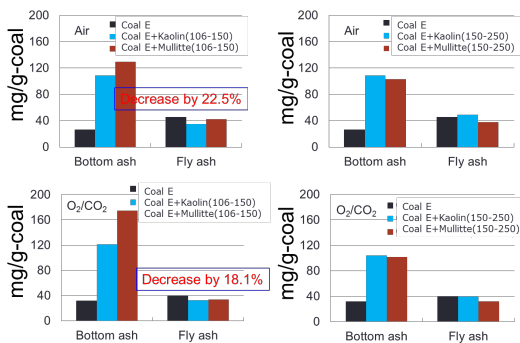
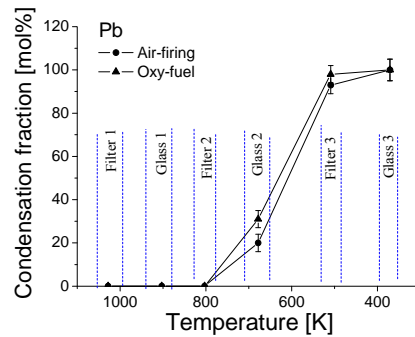


図 10 ムライト粒子の添加によるフライアッシュの発生率の低減効果 (石炭 E)

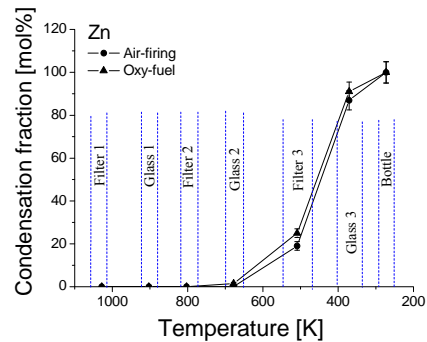
(3) ガス中の揮発性元素の冷却過程における気相析出挙動に関する研究

鉛および亜鉛蒸気の冷却過程における気相析出挙動に関する空気および Oxy-Fuel 燃焼の影響を検討した。図 11 に測定結果を示す。鉛および亜鉛蒸気がそれぞれ単独に供給される場合は、Oxy-Fuel 燃焼雰囲気の方が 530 以上の温度域で析出量が多く、また平均粒径の小さい粒子を生成するなど、気相析出量や析出粒子の粒径分布が空気燃焼雰囲気と Oxy-Fuel 燃焼雰囲気では異なっていることを明らかにした。

Oxy-Fuel 燃焼雰囲気の方が空気燃焼雰囲気に比べてレイス数 (Le: 熱と物質の移動速度の比を表す無次元の物性値) が小さいことから流れ断面方向の温度勾配が大きくなり、さらに CO₂ と N₂ の分子量や熱容量などの物性値が異なることから、不均一核生成を促進させやすいと考えられる。



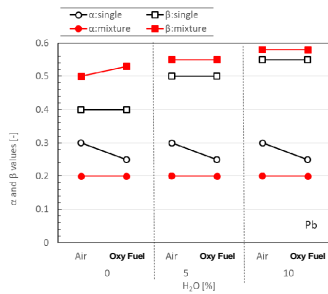
(a) Pb



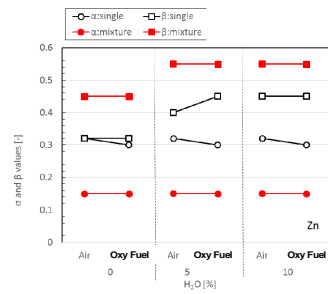
(b) Zn

図 11 鉛および亜鉛蒸気の冷却過程における気相析出挙動

一方、鉛および亜鉛蒸気が共存させた混合系では、高温で析出する鉛蒸気が核となって亜鉛蒸気の不均一核生成を促進させるため、雰囲気の影響をほとんど受けないことを明らかになった。これらの結果を図 12 に示すが、気相析出する金属種化合物を予測する擬平衡反応シミュレータ (FactSage/Chemapp/Intel Fortran) を使用して定量的に評価することができるようになった。



(a) Pb



(b) Zn

金属蒸気の塩化反応評価指標 (α 値)
 金属蒸気の硫酸化反応指標 (β 値)

図 12 シミュレータによる核生成反応の評価

まとめ

鉛および亜鉛蒸気が共存させた混合系では、高温で析出する鉛蒸気が核となって亜鉛蒸気の不均一核生成を促進させるため、雰囲気の影響をほとんど受けないことを明らかにした。

< 引用文献 >

Q.Wang, Y.Ninomiya, et al., Fuel, 88, 150-157 (2009)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Ying Meng, Xiujin Liang, Lian Zhang, Facun Jiao, Mikio Kumita, Tomoaki Namioka, Naomi Yamada, Atsushi Sato, Yoshihiko Ninomiya; Condensation Behavior of Heavy Metal Vapors upon Flue Gas Cooling in Oxy-fuel versus Air Combustion, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol. 48, No. 6, pp. 450-457 (2015)
 10.1252/jcej.14we224

Jian Zhang, Baiqian Dai, Ying Meng, Xiaojiang Wu, Jianwen Zhang, Xiang Zhang, Yoshihiko Ninomiya, Zhongxiao Zhang, Lian Zhang; Pilot-scale experimental and CFD modeling investigations of oxy-fuel combustion of Victorian brown coal, Fuel, 査読有, 144, 111-120 (2015)
 10.1016/j.fuel.2014.12.026

[学会発表] (計 8 件)

Juan Chen and Yoshihiko Ninomiya; Effect of Kaolin on Ash Deposition and Corrosion Control During Lignite Combustion, The 13th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry, 2015年9月1日, Dunhuang, China

梁秀进, 王郡英, 応光偉, 孟莹, 陈娟, 焦癸存, 波岡知昭, 山田直臣, 二宮善彦; 低品位微粉炭の燃焼から発生するPM2.5の生成特性に関する研究, 第24回日本エネルギー学会大会, 2015年8月4日 札幌コンベンションセンター (北海道 札幌市)

陈娟, 波岡知昭, 二宮善彦; Effect of Kaolin on Corrosion and Ash Deposition Control during Lignite Combustion, 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2H12, 2014年11月30日, 中部大学 (愛知県春日井市)
 孟莹, 波岡知昭, 山田直臣, 佐藤厚, 二宮善彦; Effect of inorganic particulates on the condensation behavior of heavy metal vapors upon flue gas cooling, 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2H13, 2014年11月30日, 中部大学 (愛知県春日井)

Ying Meng, Juan Chen, Tomoaki Namioka, Naomi Yamada, Yoshihiko Ninomiya; Effect of inorganic particulates on the condensation behavior of heavy metal vapors upon flue gas cooling, Impacts of Fuel Quality on Power Production, 2014年10月27日, Snowbird, USA

梁秀进, 王郡英, 応光偉, 孟莹, 陈娟, 波岡知昭, 山田直臣, 二宮善彦; 高含水率低品位炭の燃焼特性に関する基礎研究, 第51回石炭科学会議, 2014年10月23日, 東北大学 (宮城県仙台市)

Ying Meng, Tomoaki Namioka, Naomi Yamada, Atsushi Sato, Yoshihiko Ninomiya; Condensation process of heavy metal vapors in flue gas of oxy-fuel and air combustion, エコトピア科学に関する国際シンポジウム 2013 (ISETS '13) 2013年12月14日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

Ying Meng, 波岡知昭, 山田直臣, 佐藤厚, 二宮善彦; 空気燃焼および Oxy-fuel 燃焼における燃焼排ガスの冷却過程に析出する重金属の挙動, 化学工学会第45回秋季大会 V115, 2013年9月15日, 岡山大学 (岡山県岡山市)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

二宮 善彦 (NINOMIYA Yoshihiko)
 中部大学・工学部・教授
 研究者番号 : 10164633

(2) 研究分担者

波岡 知昭 (NAMIOKA Tomoaki)
 中部大学・工学部・准教授
 研究者番号 : 90376955