

令和元年6月14日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26420163

研究課題名(和文)石炭燃焼に伴う微量有害金属のPM2.5への濃縮・凝縮機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the concentration and condensation mechanism of trace harmful metals to PM2.5 in coal combustion

研究代表者

奥村 幸彦 (Okumura, Yukihiko)

香川大学・創造工学部・教授

研究者番号：80262971

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：性状(灰融点、灰分量、粘結塊化性)の異なるコークス粉を得た。それらを層状に配置、燃焼させて、PM生成に及ぼす諸因子の影響を抽出した。その結果、(1)1000 以下の低温燃焼下においてPM2.5灰が発生しやすい。(2)低融点灰(1230 付近)を含有するコークス粉の燃焼においては、PM2.5灰の生成量が大きく減少する。これは、灰粒子の溶融・合体による大粒子化が高融点灰(1450 付近)を含有するコークスと比較して顕著であるためである。(3)層状燃焼場におけるPM2.5灰の発生は、粘結性を有する炭種あるいは低融点灰含有のコークス粉を混焼することより抑制できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

健康被害を抑えるためにも、大気中への飛散を低減するためにも、燃焼から発生する微粒子(PM2.5)の生成機構および石炭燃焼におけるPM灰への微量有害元素の濃縮・凝縮現象の解明が必須である。本研究においては、近接する層状のコークス粉の燃焼から発生するPMの生成機構を調査するために基礎的な実験を実施した。調査項目は、(i) PM生成に及ぼす温度の影響、(ii) PM生成に及ぼすコークス内の灰性状(灰融点、灰分量)の影響、(iii) PM生成に及ぼすコークス性状(粘結塊化性)の影響である。加えて、石炭揮発分中の多環芳香族炭化水素(PAHs)を起源とするPM生成についても調査した。

研究成果の概要(英文)：Multiple types of coal were pyrolyzed to obtain coke particles with different properties (melting point, amount of ash, caking and agglomerating properties). The coke particles were arranged to form layers and they were combusted. The effects of various factors on PM formation were then investigated.

(1) PM 2.5 was easily formed in a low temperature atmosphere (below 1000 °C). (2) Combustion of coke particles produced from ash with a low melting point (approximately 1230 °C) resulted in formation of lower amounts of PM 2.5 than combustion of coke particles from ash with a high melting point (approximately 1450 °C). This is because the melting and coalescence of ash particles were easier in the former ash than in the latter ash. (3) The PM 2.5 formation can be suppressed by blending coal containing ash with a low melting point. In addition, The PM 2.5 formation can be suppressed by blending coal with a high value of the indicator.

研究分野：熱工学

キーワード：灰 粒子状浮遊物質 炭種 コークス 多環芳香族 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

健康被害を抑えるためにも、大気中への飛散を低減するためにも、燃焼から発生する微粒子 (PM_{2.5}) の生成機構の解明が必須である。加えて、石炭・バイオマス燃焼における PM 灰への微量有害元素の濃縮・凝縮現象の解明が重要となる。本研究においては、近接する層状のコークス粉の燃焼から発生する PM の生成機構を調査するために基礎的な実験を実施した。調査項目は、PM 生成に及ぼす (i)燃焼温度の影響、(ii)コークス灰性状 (灰融点、灰分量) の影響、(iii)コークス性状 (粘結性：塊状形成) の影響である。上記の(ii)、(iii)の研究項目については、どのようなコークス粉であれば、層状燃焼において PM_{2.5} がより減少するかを明らかにする目的がある。上記の実験に加えて、石炭揮発分中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) を起源とする PM 生成についても調査した。

2. 研究の目的

微粉炭燃焼からの PM の生成には、(1)燃焼灰を起源とする生成、および(2)揮発分中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) を起源とする経路が存在する。石炭燃焼あるいは石炭ガス化において、(1)における詳細な PM 生成過程および (2)における PAHs 成分および収率を把握することは PM_{2.5} の生成特性を知るために重要である。

そこで本研究では、性状 (灰融点、灰分量、粘結塊化性) の異なるコークス粉を得て、それらを層状に配置、燃焼させて、PM 灰生成に及ぼす諸因子の影響を抽出した ((1))。加えて、PAHs の成分およびそれらの収率を明らかにするために、原炭の熱分解および GC-MS 等を用いて、PAHs 収率に及ぼす昇温速度の影響と PAHs 収率に及ぼす炭種の影響を明らかにした ((2))。

3. 研究の方法

(1) 熱分解時における最高到達温度と燃焼時における炉内温度は同一とした。燃焼実験では、図 1 の炉を用いて、チャー燃焼により燃焼灰を得る。高温の空気雰囲気 (高温場) を設定し、その炉内にロボットハンドにより、チャーの入った粒子セル (5.0×12.0×2.0mm 高さ：固定床) を投入 (等速搬送：80mm/s) する。一定温度場 (1000℃、あるいは 800℃、1100℃一定) で 9 分間にわたって空気燃焼させて燃焼灰を得る (空気比：1.0 以上)。

セルに残った燃焼灰の粒子径解析に関しては島津製作所の SALD-7100 (図 2) を、顕微鏡測測に関しては日本電子株式会社の電子顕微鏡 JSM-7100F を使用した。波長 375nm のレーザ光を液体中に散乱させた試料に照射すると、試料の粒子径の大きさによって光の散乱パターンが変わる。この散乱パターンを側方センサ、後方センサ、前方センサ (センサ数：側方センサ 1 および後方センサ 4 を含む 81 素子) で読み取り解析することで、ある粒子径の粒子が体積当たりどれくらい存在しているのかを計測する。粒子計測装置は粒径 10nm から 300 μm まで測定可能な、光回折・散乱法 (図 2 下図) を用いた測定装置である。

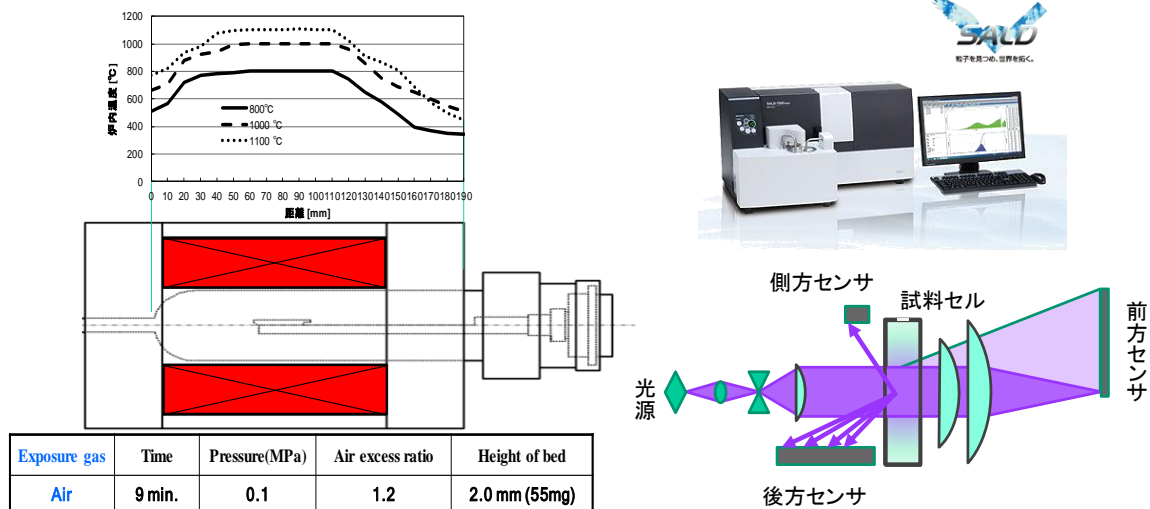


図 1 燃焼実験装置 (コークス製造にも本炉を使用) 図 2 粒径分布計測装置 (SALD-7100)

(2) 原炭の熱分解では、ふく射型ゴールドイメージ炉 (図 3) を用いて石炭試料大型試料セル (石炭：約 1.0g) をアルゴン雰囲気下で急速加熱する。1000℃まで昇温した時点でふく射加熱を中止 (装置への電圧印加を遮断) し、急速冷却する。ふく射に対して透明なアルゴンガスおよび石英製反応管を使用しているため、放出タール、放出ガスは石炭粒子外で周囲ガスによりクエンチされる構造となっている。本装置により、チャー収率、タール収率、各ガス収率を計測す

る。タール成分を分析する場合には、タールトラップの代わりにインピンジャーを用いる。(放出されたタールはキャリアガスで運ばれてインピンジャーで捕集される。)インピンジャーは一段目にドライアイスで冷却したイソプロピルアルコール溶媒で、2段目も同様に冷却されたアセトン溶媒で捕集するように構成されている。インピンジャーは、ガラス玉が容器内に多く配置されており、バブリングの表面積を大きくしているため、高効率冷却が可能な構造になっている。

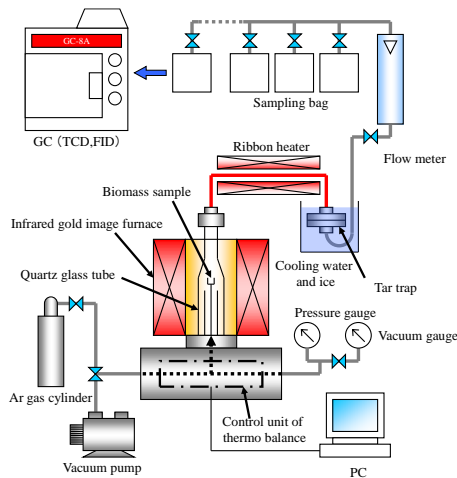


図3 熱分解装置 (熱天秤)



図4 ガスクロマト質量分析計：タール分析 (GCMS-QP2010 Ultra)

捕集したタールの成分分析には株式会社島津製作所の Gas Chromatography-Mass Spectrometry (図4) を使用した。カラムは Rtx-5MS を、キャリアガスは He を選定し、試料気化室温度は 280°C とした。タール分析条件はオープン温度を 40°C (5 分保持) → 昇温: 10°C/分 → 320°C (5 分保持) のように段階的に上昇させる方法で、精度がよいとされるキャリアガスの線速度一定 (40 cm/秒) の制御モードで分析を行った。ピーク分離を良くする精緻化をはかった結果、スプリット比は 20 に決定した。最も精度が高いとされる内部標準法により 52 種類のタール成分が定量された。(3 点の濃度から引いた検量線を作成した。標準混合試料の溶媒はアセトンを用いた。) その他 54 種のタール成分に対しては Toluene-D8 の TIC のピーク面積値を基に、半定量分析を行った。

4. 研究成果

以下に実験により得られた結果を示す。

- (1) 燃焼灰を起源とする PM 生成を研究・調査した。コーク性状 (灰融点, 灰分量, 粘結塊化性) の異なるコークス粉を層状に配置, 燃焼させて, PM 生成 (灰) に及ぼす諸因子の影響を抽出した。その結果,
 - ① 1000°C 以下の低湿雰囲気下において PM_{2.5} が発生しやすい。
 - ② 低融点灰 (1230°C 付近) を含有するコークス粉の燃焼においては, PM_{2.5} 灰の生成量が大きく減少する。これは, 近接する灰粒子の熔融・合体が高融点灰 (1450°C 付近) を含有するコークスと比較して顕著であるためである。
 - ③ 層状燃焼する場では, 粘結性を有する炭種, あるいは低融点灰含有のコークス粉を選択することにより, PM_{2.5} の発生が抑制できる。それらの混炭割合が増加するに伴い PM_{2.5} の生成量は減少する。
 - ④ 石炭中の金属微量元素 (灰成分) の影響を, さらにはバイオマス種も対象に含めて明らかにすることができた。
- (2) 石炭の揮発分中における多環芳香族炭化水素 (PAHs) を起源とする PM を研究・調査した。その結果,
 - ① 昇温速度の増加に伴いタール液分の収率が増加し, 急速昇温時のタール成分はより多環の構造になる。
 - ② 3 環以上の多環芳香族の成分は, 主として, アセナフチレン, フェナントレン, フルオレン等 (図 5) であった。5 環以上の成分では, ベンゾピレン, インデノピレン, ディベンゾアントラセン等の成分が主に観測される。
 - ③ 4 環以上の多環芳香族炭化水素において, PAHs 収率と原炭原子比 H/C との相関はフェナントレン, アントラセンの液分以外には認められない (図 6)。これは, PAHs のスート化と PM 粒子化に起因するためだと考えられる。

- ④ 石炭燃焼の過濃域においてはピレンの多量発生が観測されており、これら多環芳香族成分の増加は、すず、癌化物質およびPMの発生につながっている。
- ⑤ 上記の石炭研究に加えて、バイオマスの揮発分中の多環芳香族炭化水素（PAHs）を起源とするPM生成についても調査を行った。

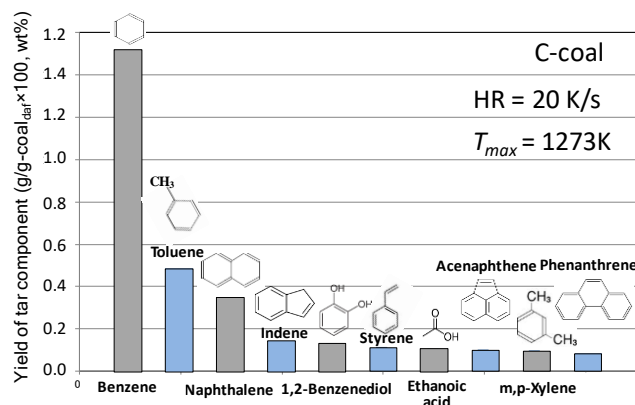


図5 石炭タールにおける高収率物質（量の議論）

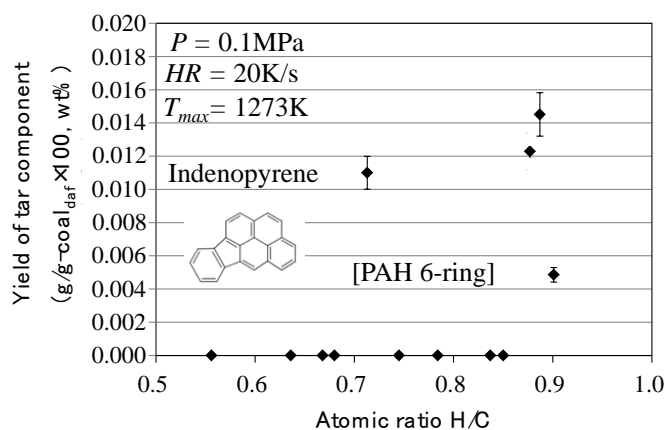


図6 インデノピレン収率に及ぼすH/Cの影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計3件）

- ① Toshiaki HANAOKA, Yukihiko OKUMURA, Dispersion State of Catalytic Metal Supported on Bio-Char Elucidated Using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: Effects of Catalyst Type and Heating Process, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol.96, 73-85 (2017)
[DOI : <http://doi.org/10.3775/jie.96.73>]
- ② Yukihiko Okumura, Effect of heating rate and coal type on the yield of functional tar components, Proceedings of the Combustion Institute (5-Year Impact Factor = 3.3 Journal), Vol.36, Issue 2, pp.2075–2082, (2017) [DOI : <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.020>]
- ③ Toshiaki Hanaoka, Yukihiko Okumura, Effect of metal content on CO₂ gasification behavior of K- and Fe-loaded bio-chars, Journal of Thermal Science and Technology, Vol.9, No.2, , Paper No.14-00037, 12 pages. (2014) [DOI : <https://dx.doi.org/10.1299/jtst.2014jtst0006>]

〔学会発表〕（国際会議9件，特別講演1件，学会発表16件，計26件）

国際会議

1. Yukihiko Okumura, “Gasification mechanism of woody biomass-derived char with supported Fe catalysts”, Proc. The 16th International Heat Transfer Conference, Beijing, China, Session: General Session: New Energy and Efficiency-3 (NEE3), paper No. IHTC16-22290, 8 pages, (2018.8). (審査付国際会議論文)

2. Yukihiko Okumura, Shuhei Ohtani, "Effect of Gasifying Agents on the Gasification Rate of Biomass-Derived Char", Proc. The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Okinawa Convention Center, Session: T14 Recent Development of Biomass Conversion Technology 1, paper-TFEC9-1010, 5pages, (2017.10.). (審査付国際会議論文)
3. Yukihiko Okumura, "A high-yield method for producing functional coal-tar component for use in advanced chemical applications", 36th International Symposium on Combustion, Seoul, Korea, Technical Session: Solid Fuel, 4G03, pp.1-55, (2016.8). (審査付国際会議論文)
4. Yukihiko Okumura, "Mechanism of Gasification Rate-Enhancement Elucidated by Cross-Sectional Analysis of Catalyst-Supporting Biochars", Proceedings of the 4th International Forum on Heat Transfer, Session02: IFHT2016-1830, pp.1-6, (2016.11). (審査付国際会議論文)
5. Yukihiko Okumura, "A High-Yield Method for Producing Functional Coal Tar for Use in Advanced Applications", The 10th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies (APCSEET 2015), Presentation No. APCSEET-36, pp.59-62, July (2015.7). (国際会議論文)
6. Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, "Effect of Metal Support on Gasification Behavior of Grass Bio-Char", The 10th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies (APCSEET 2015), Presentation No. APCSEET-43, pp.63-66, July (2015.7). (国際会議論文)
7. Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, Enhancement of Gasification Rate of Grass Biochar by Supported Catalysts, Proc. The 25th International Symposium on Transport Phenomena, Krabi, Thailand, Session: Combustion and Reacting Flows, Presentation No.-11, USB Paper: pp.1-8, 5 November (2014.11.). (審査付国際会議論文)
8. Yukihiko Okumura, Takuya Okada, Ken Okazaki, "Prediction of the First Pyrolysis Product and Yield in Biomass Gasifier", Proc. The Fifteenth International Heat Transfer Conference (International Kyoto Conference Center), Session: Renewable energy, Presentation No. IHTC15-8963/RNE-C1-323, Peer reviewed proceedings [ISBN: 978-1-56700-421-2] (12 pages), 13August (2014.8.) DIGITAL LIBRARY, 論文認識番号DOI: 10.1615/IHTC15.rne.008963. (審査付国際会議論文)
9. Yukihiko Okumura, "Effect of heating rate on first-tar component in coal pyrolysis", Proc. The 25th International Symposium on Transport Phenomena, Krabi, Thailand, Session: Combustion and Reacting Flows, Presentation No.-18, [peer reviewed proceedings] USB Paper: pp.1-6, 5-7 November (2014.11.). (審査付国際会議論文)

特別講演

- ① 奥村幸彦, 「環境保全を目指したバイオマス/石炭の高度利用」, 特別講演 ppt: pp.1-142 (2018), 中四国熱科学・工学研究会, 日本伝熱学会中四国支部主催 (日時: 平成 30 年 11 月 3 日, 徳島大学理工学部)

学会発表

1. 奥村幸彦, 「バイオマスからの一次揮発タール成分の詳細分析」, 第55回石炭科学会議論文集, No.2-15, pp.76-77, (2018.10.). (日本エネルギー学会主催, 北九州国際会議場, 北九州市)
2. 奥村幸彦, 「炭素転換率に伴うバイオマスチャー構造に関する研究 - ガス化剤の影響 - 」, 第56回燃焼シンポジウム講演論文集, Session: 固体燃焼III, 講演番号No. C135, USB-Proc,

- pp.1-2, (2018.11.). (日本燃焼学会主催, 堺市産業振興センター)
3. 奥村幸彦, 「Fe 触媒担持下におけるチャーのガス化機構」、第54回石炭科学会議論文集, Session: ガス化・燃焼(3), №.2-5, pp.62-63, (2017.10.). (日本エネルギー学会主催, 秋田ビューホテル)
 4. 奥村幸彦, 大谷周平, 田中裕也「ガス化の進行に伴うバイオマスチャー細孔の発達機構」、第26回日本エネルギー学会大会講演論文集, 講演No.3-7-2, pp.110-111, (2017.8.). (日本エネルギー学会主催, ウィンクあいち)
 5. 奥村幸彦, 「触媒担持によるバイオマスチャーのガス化速度向上機構に関する研究」、第27回環境工学総合シンポジウム2017講演論文集, 講演No.210, pp.179-182, (2017.7) (日本機械学会主催, アクトシティ浜松)
 6. 奥村幸彦, 「バイオマスの一次熱分解タール成分に及ぼす構成成分の影響」、第25回日本エネルギー学会大会講演論文集, 講演No.3-3-2, pp.70-71, (2016.8.). (日本エネルギー学会主催, 工学院大学)
 7. 奥村幸彦, 「高機能性タールの高収率化」、第53回石炭科学会議論文集, Session: 熱分解・コークス(6), 重質油(1), №.2-25, pp.110-111, (2016.10.). (日本エネルギー学会主催, 福山市生涯学習プラザ)
 8. 奥村幸彦, 「熱分解タール成分およびPAH生成に及ぼす炭種の影響」、第54回燃焼シンポジウム講演論文集、Session: 固体燃焼II, 講演番号No.C231, USB Proc, (2016.11.) (日本燃焼学会主催, 仙台国際センター)
 9. 奥村幸彦, 朝日 貴哉, 國本 祐介, 「微粉炭コークスの層状燃焼場におけるPM生成」、第24回日本エネルギー学会大会講演論文集, No.1-2-1, pp.8-9, (2015.8.). (日本エネルギー学会主催, 北海道コンベンションセンター)
 10. 奥村幸彦, 中川 堯, 花岡寿明, 「触媒含浸断面診断によるバイオマスチャーのガス化速度向上機構の一考察」、第24回日本エネルギー学会大会講演論文集, No.3-2-1, pp.72-73, (2015.8.). (日本エネルギー学会主催, 北海道コンベンションセンター)
 11. 奥村幸彦, 「微粉炭コークスの層状燃焼場におけるPM生成とその抑制法」、第52回石炭科学会議論文集, No.27, pp.54-55, (2015.10.). (日本エネルギー学会主催, 伊勢市観光文化会館)
 12. 奥村幸彦, 「詳細化学反応の燃焼計算に向けたバイオマスからの一次揮発タール成分の分析」、第53回燃焼シンポジウム講演論文集、講演番号No.B231, pp.230-231, (2015.11.) (日本燃焼学会主催, つくば国際会館).
 13. 奥村幸彦, 朝日貴哉, 「微粉コークス燃焼からのPM2.5生成とその抑制法 - 焼結鉄製造に伴うPM生成 -」, 第53回燃焼シンポジウム講演論文集、講演番号No.E211, pp.298-299, (2015.11.) (日本燃焼学会主催, つくば国際会館)
 14. 奥村幸彦, 「バイオマスの一次熱分解タール成分に及ぼす昇温速度の影響」、第23回日本エネルギー学会大会講演論文集, No.3-5-1, pp.96-97, (2014.7.). (日本エネルギー学会主催, 九州大学)
 15. 奥村幸彦, 朝日 貴哉, 「一次熱分解タール・PAH生成に及ぼす炭種の影響」、第51回石炭科学会議論文集, 講演No.17, pp.34-35, (2014.10.). (日本エネルギー学会主催, 東北大学)
 16. 朝日貴哉, 國本祐介, 今川賢信, 奥村幸彦, 「微粉炭燃焼におけるPM生成 - 燃焼温度, 昇温速度, 炭種の影響 -」, 第52回燃焼シンポジウム講演論文集、講演番号 No.C331, pp.486-487, (2014.12.) (日本燃焼学会主催, 岡山コンベンションセンター).