

〈一般研究課題〉 木質バイオマスを添加した固体燃料の燃焼過程から
発生する微小粒子(PM_{2.5})の生成挙動の解明とその低減
助成研究者 中部大学 二宮 善彦



木質バイオマスを添加した固体燃料の燃焼過程から発生 する微小粒子(PM_{2.5})の生成挙動の解明とその低減

二宮 善彦
(中部大学)

Study on the formation behavior of fine particles (PM_{2.5}) emitted from the
combustion process of solid fuel added with woody biomass and its reduction

Yoshihiko Ninomiya
(Chubu University)

Abstract :

To study and reduce the formation of fine particles (PM_{0.1}, PM_{0.5}, PM_{2.5}) emitted from the combustion process of fuel mixed with high proportion of woody biomass fuel, a drop tube furnace was used in this study. Two kinds of coal were prepared by adding 5% or 30% of two different types of woody biomass and the formation behavior of fine particles (PM_{0.1}, PM_{0.5}, PM_{2.5}) was investigated. As a result, depending on the combination of coal and biomass fuel, the amount of PM_{0.5} produced by the addition of biomass fuel does not increase compared to that of combustion of coal alone. It is considered that this result is an interesting finding that reduces the amount of fine fly ash produced by the addition of biomass and reduces factors of heat transfer inhibition such as slagging and fouling in the boiler.

1. はじめに

温室効果ガスの1つであるCO₂の排出抑制に向けた取り組みとして、木質バイオマス燃料(以後、バイオ燃料と記載)を使用した発電および熱供給が注目されている。バイオ燃料は燃焼の際には二酸化炭素を排出するものの、原料作物の成長過程において二酸化炭素を吸収しているために、その排出量はゼロとカウント(カーボンニュートラル)されるからである。バイオ燃料は、一般に発熱量

が低く、石炭などの発熱量の高い固体燃料との混合燃焼により、エネルギー転換率を格段に向上させることができる。さらにバイオ燃料の高比率混焼の達成により燃料のkWhあたりのCO₂排出量の低減も期待できることから、木質バイオマス混焼率30% (熱量比) 以上を目標とする新しい取り組みが行われている¹⁾。

木質バイオマスの高比率混焼を達成するには、木質バイオマス専用の粉碎ミルならびに専焼バーナーの設置が必要であり、同時にバイオマス由来のアルカリ金属(Na, K)などの増加に伴う付着性微小灰粒子の増加やこれに伴う伝熱管への灰付着と伝熱抵抗の増加、火炉の温度分布およびボイラー収熱量に大きな影響を及ぼすことが懸念されている。アルカリ金属化合物が増加すると、火炉内で石炭鉱物中の石英や粘土鉱物粒子と反応して、Na₂O·xAl₂O₃·ySiO₂、K₂O·xAl₂O₃·ySiO₂などのアルカリ金属を含む低融点化合物が生成する。しかしながら、中小規模ボイラーを使用した最近の実証試験結果によると、バイオマス灰のアルカリ含有率は高いものの灰の絶対量が石炭の3%程度しかないと、バイオマス混合率を増加させると逆に発生灰量が減少して、この結果、灰付着量も減少してスラッキングやファウリングなどの伝熱阻害の影響、脱硝触媒表面への飛散灰付着による性能劣化などが数日間の実証試験ではほとんど確認されず、大規模ボイラーにおいても木質バイオマスの高比率混焼の実現の可能性が高くなったと報告されている²⁾。商用化を見据えた年単位の長期間燃焼試験は今後の検討課題であり、長期間における灰付着挙動に関して不明であることも指摘されている。

そこで本研究では、流通式燃焼試験装置を使用して、バイオ燃料を石炭に高比率混合した燃料の燃焼過程から発生する微小粒子(PM_{2.5})生成挙動の解明とその低減を目的に、2種類の石炭それぞれに性状の異なる2種類の木質バイオマスを5%あるいは30%添加した4種類の混合燃料を作製し、実験室規模のドロップチューブ燃焼装置を使用して微小粒子の生成挙動を検討した結果を報告する。

2. 試料および実験方法

(1) 実験試料

本研究では、2種類の石炭AおよびB、ならびに2種類の木質バイオマスペレット(ブラックペレットおよびホワイトペレット、以降BP、WPと略す)を粉碎した微粉末を用いた。表1に工業分析値、元素分析値および灰の化学分析値を示す。A炭の揮発分、固定炭素、灰分はそれぞれ34.8%、51.1%、11.5%、B炭の揮発分、固定炭素、灰分はそれぞれ34.4%、53.7%、8.0%で、B炭の方が灰分は多少低い。また、A炭の灰中のFe₂O₃、CaO含有率はB炭に比べて高く、この結果A炭の灰熔融温度がB炭に比べて低くなっている。つぎに、木質バイオマスペレットのBPの揮発分、固定炭素、灰分はそれぞれ66.8%、28.1%、0.6%、WPの揮発分、固定炭素、灰分はそれぞれ78.8%、15.2%、1.2%であり、BPに含まれる灰分は少ない。また、BPの灰中SiO₂、Fe₂O₃、K₂O含有率はWPに比べて若干高い値を示すが、CaO、Na₂O含有率はWPの方が高い値となった。BPの灰熔融温度は酸化雰囲気では1135~1185℃であるが、WPの灰熔融温度は1500℃以上を示した。WPの灰熔融温度が高くなった理由は、灰中のSiO₂含有率が低いためにシリケートを主成分とする融液を形成できなかったためと考えられる。

(2) CCSEMによる石炭鉱物の同定

CCSEMによる分析手法について図1に示す³⁾。石炭試料を数gとり、カルボナワックスに混ぜてサンプルカップに分散・固化させ、断面をバフ研磨した。研磨面をカーボンコーティングした後に電子顕微鏡(SEM)の反射電子検出器によって、この研磨表面に存在する石炭粒子の画像を取り込んだ(図1参照)。画像の二値化処理により石炭粒子と鉱物粒子とを分離して認識させ、石炭中の個々の鉱物粒子の形状、円相当径(粒子断面積から算出)を測定するとともに個々の鉱物粒子のエネルギー分散型X線分光器(EDS)による元素分析を行い、元素組成比から鉱物種を判定した。さらに、個々の鉱物粒子が石炭の有機物粒子に含まれるIncluded鉱物粒子であるか、あるいは石炭粒子に囲まれておらず独立して存在するExcluded鉱物粒子であるかについても判定した。

表1 使用した石炭およびバイオマスペレットの性状

試料名				石炭A	石炭B	ブラックペレット (BP)	ホワイトペレット (WP)	
全水分		wt%	AR	10.8	-	4.9	9.7	
発熱量		kcal/kg	GAD	7,030	7,120	5,270	4,280	
工業 分析	水分	wt%	AD	2.6	3.9	4.5	4.8	
	灰分	wt%	AD	11.5	8.0	0.6	1.2	
	揮発分	wt%	AD	34.8	34.4	66.8	78.8	
	固定炭素	wt%	AD	51.1	53.7	28.1	15.2	
燃料比		-	-	1.47	1.56	0.42	0.19	
元素 分析	炭素	wt%	DAF	81.65	81.99	59.05	49.12	
	水素	wt%	DAF	5.56	5.25	5.48	6.06	
	窒素	wt%	DAF	2.06	1.94	0.23	0.54	
	燃焼性硫黄	wt%	DAF	0.63	0.37	0.00	0.01	
	酸素	wt%	DAF	10.10	10.45	35.24	44.27	
全硫黄分		wt%	DB	0.61	0.34	0.01	0.02	
灰中硫黄分		wt%	Ash	0.45	0.08	1.29	1.15	
灰溶 融温 度	酸化	初期軟化点	°C	Ash	1,385	>1,500	1,135	>1,500
		溶融点	°C	Ash	1,485	>1,500	1,165	>1,500
		溶流点	°C	Ash	>1,500	>1,500	1,185	>1,500
	還元	初期軟化点	°C	Ash	1,255	>1,500	960	>1,500
		溶融点	°C	Ash	1,405	>1,500	1,130	>1,500
		溶流点	°C	Ash	>1,500	>1,500	1,195	>1,500
灰組 成	SiO ₂	wt%	Ash	57.68	67.48	28.86	9.86	
	Al ₂ O ₃	wt%	Ash	25.17	22.47	2.91	0.14	
	TiO ₂	wt%	Ash	1.47	1.14	0.04	0.08	
	Fe ₂ O ₃	wt%	Ash	4.34	2.27	2.25	0.46	
	CaO	wt%	Ash	4.11	0.36	20.25	38.94	
	MgO	wt%	Ash	1.34	0.50	4.20	10.45	
	Na ₂ O	wt%	Ash	0.52	0.28	0.28	2.65	
	K ₂ O	wt%	Ash	1.07	1.78	15.93	12.12	
	P ₂ O ₅	wt%	Ash	0.46	0.14	3.73	4.57	
	MnO	wt%	Ash	0.02	0.01	0.44	0.42	
	V ₂ O ₅	wt%	Ash	0.08	0.04	0.29	0.07	
	SO ₃	wt%	Ash	1.14	0.20	3.23	2.88	

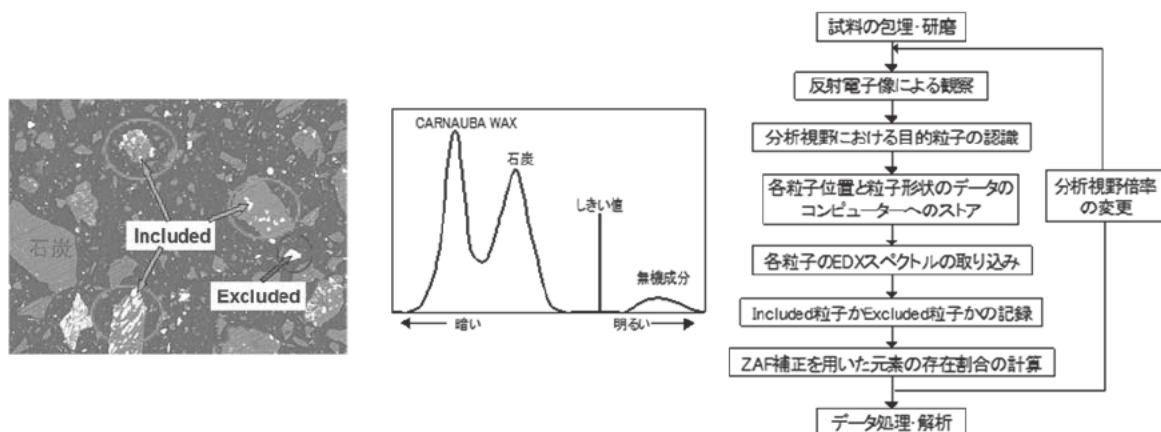
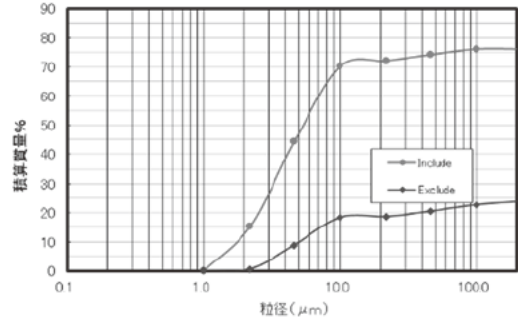
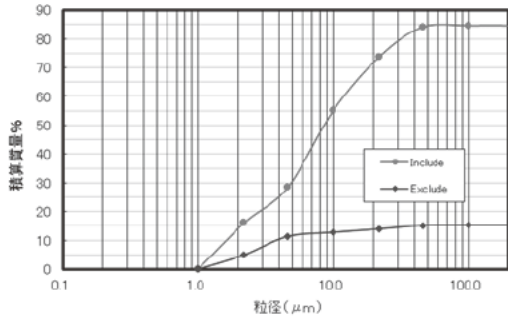


図1 CCSEM分析で取り込んだ石炭画像、視野の輝度分布およびCCSEM分析の流れ

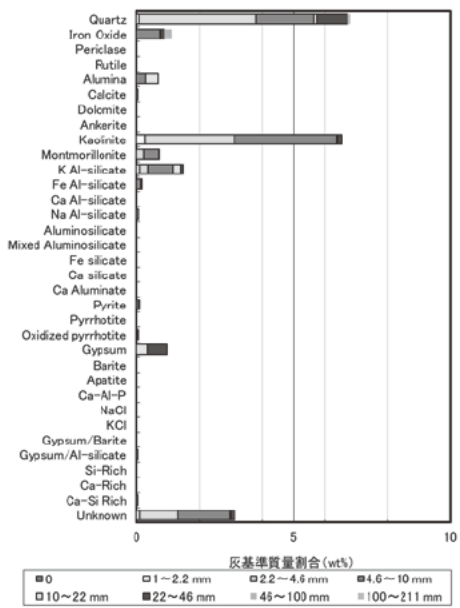
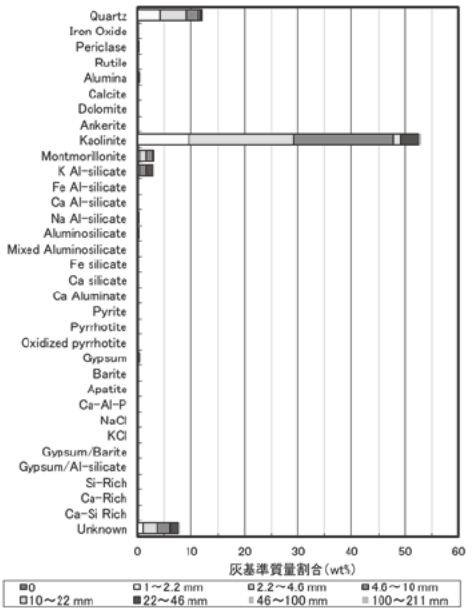
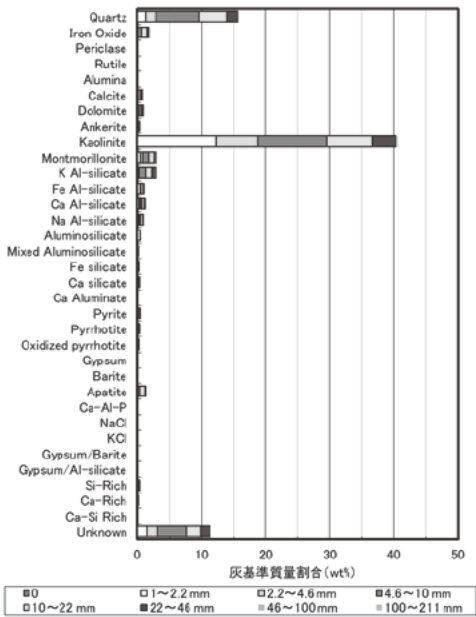
本実験で使用したA炭およびB炭のCCSEMの測定結果を図2に示す。A、B炭とも、Included 鉱物が多い石炭で、A炭では鉱物粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下のIncluded鉱物が全体の30%、 $10\mu\text{m}$ 以下のIncluded鉱物粒子が全体の55%、 $50\mu\text{m}$ 以下のIncluded鉱物になると85%を占めた。一方、B炭は、 $5\mu\text{m}$ 以下のIncluded鉱物粒子が全体の50%、 $10\mu\text{m}$ 以下の鉱物粒子が約70%となり、B炭は微粉のIncluded鉱物粒子が多い石炭である。また、B炭は $10\mu\text{m}$ 以下のExcluded鉱物が20%であった。同図には、A炭およびB炭に含まれる主要な鉱物の割合も併示した。A炭の主要鉱物は、Included鉱物としてQuartz、粘土鉱物(Kaolinite、Montmorillonite、K-Al-Silicate)、Excluded鉱物としてQuartz、粘土鉱物(Kaolinite)である。一方、B炭は、Included鉱物としてA炭と同様、Quartz、粘土鉱物(Kaolinite、Montmorillonite、K-Al-Silicate)、Excluded鉱物としてQuartz、Iron oxide、粘土鉱物(Kaolinite)、Fe-Al-Silicate、Gypsum(石膏)などである。

(3) 混合燃料の燃焼過程から発生する微小粒子の生成挙動に使用した燃焼装置および方法

本実験では、内径 50mm φ、長さ 1000mm 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3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(温水)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、固体燃料(石炭など)をバーナー中心部に気流搬送した。2次空気は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。供給ガスとして空気を使用した。試料石炭の供給速度は $0.25 \pm 0.03\text{g}/\text{min}$ 、反応ガスの滞留時間は約2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いる。また、石炭燃焼における電気炉の設定温度は 1400°C 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(温水)サンプリングプローブを使用して全量を捕集した後に燃焼ガスを希釈器によって $23\text{L}/\text{min}$ まで希釈し、サイクロンで $10\mu\text{m}$ 以上のフライアッシュ粗粒子を分離した。サイクロンで捕集したフライアッシュはレーザ回折式粒子径分布測定装置(島津製SALD-2300)を用いて粒径を測定した。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、粒子の形状分析にはSEM EDSを使用した。



Included 鉱物粒子および Excluded 鉱物粒子の質量基準の累積分布



鉱物粒子の種類とそれぞれの粒径範囲にある鉱物粒子の質量割合[%]

図2 A炭およびB炭のCCSEM測定結果

3. 実験結果および考察

(1) 石炭単独燃焼試験の結果

A炭およびB炭のみを1400℃で燃焼させた結果を最初に示す。LPIで捕集した燃焼灰粒子を、粒径別の個数濃度から算出した質量濃度基準の粒径分布を図4に示す。本図から、B炭の方が、0.5μm以下の灰粒子の放出割合がA炭より多いとの結果を得た。石炭の灰分含有率はB炭の方が少ないものの、アルカリ金属であるカリウムの割合がA炭よりも多く、また、図2のCCSEMによる粒径分布から、B炭の鉱物粒子径が小粒子側にシフトしていることも要因と推定される。石炭に含まれる元素の灰粒子への移行率を図5に示すが、PM_{0.5}(0.5μm以下の粒子)に含まれるSi、Al、Ca、Mg、Na、Kの割合もB炭の方がA炭に比べて高い傾向にあることが認められた。

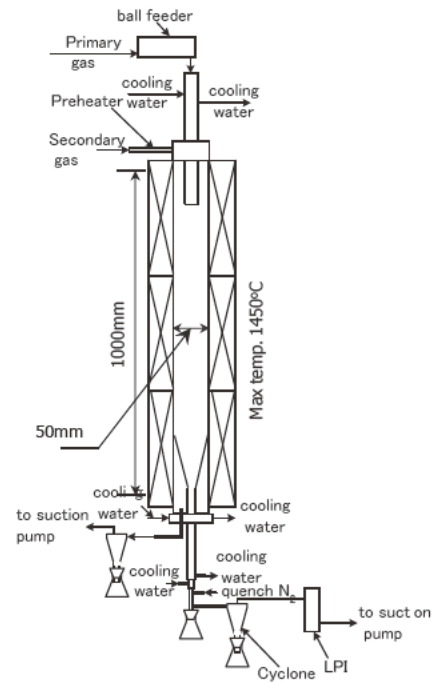


図3 流通式燃焼装置(DTF)の概略

(2) バイオ燃料を石炭に添加した混合燃料の燃焼過程から発生する微小粒子の生成挙動

A炭およびB炭に、木質バイオマスペレットのBPあるいはWPを5%または30wt%を添加した混合燃料を作製し、電気炉の温度を1400℃に設定して燃焼試験を示す。LPIで捕集した燃焼灰粒子の粒径別の個数濃度から算出した質量濃度基準の粒径分布を図6に示す。A炭とBPとの組み合わせ(Ab)およびB炭とWPとの組み合わせ(Bw)の場合には、バイオマス混焼によるPM_{0.5}の増加がほとんど観察されず、石炭単独燃焼時の発生量とほぼ同じとなった。しかしながら A炭とWPとの組み合わせ(Aw)およびB炭とBPとの組み合わせ(Bb)においては、バイオマスを添加した分だけ微小粒子が増加する結果となり、PM_{0.5}の発生量が石炭とバイオマス種類の組み合わせに依存するという興味ある知見が得られた。図7には、採取したフライアッシュのSEM写真を示す。B

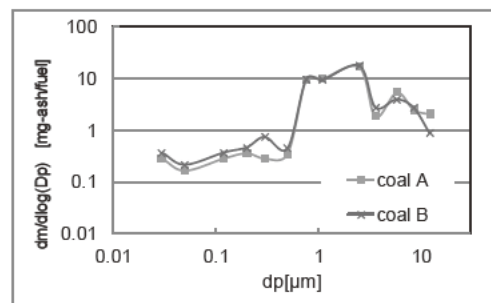


図4 A炭およびB炭単独燃焼から発生するフライアッシュ粒子の粒径別の個数濃度から算出した質量濃度基準の粒径分布

図7には、採取したフライアッシュのSEM写真を示す。B

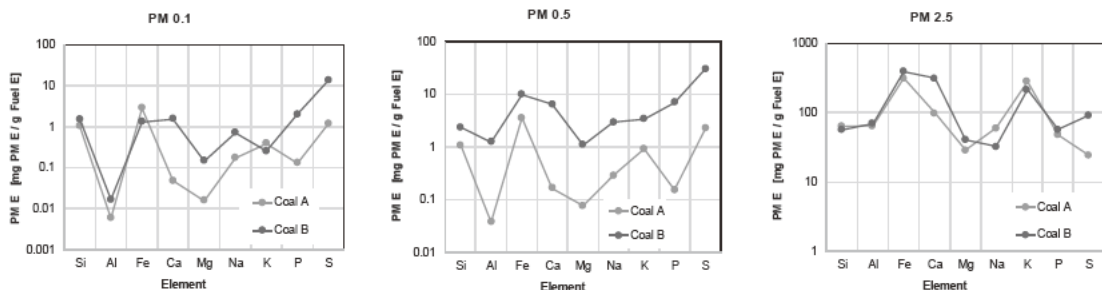


図5 A炭およびB炭の単独燃焼における石炭に含まれる元素(Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、P、S)のPMへの放出割合(mg-PM(元素)/g-燃料(元素))

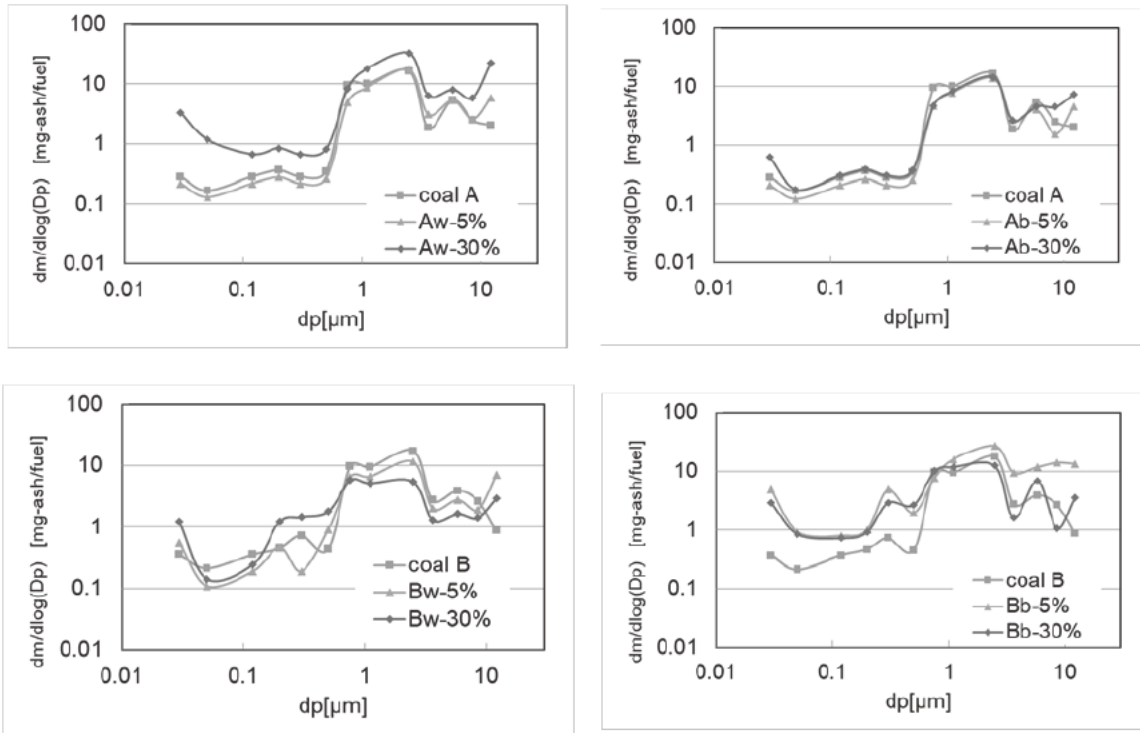
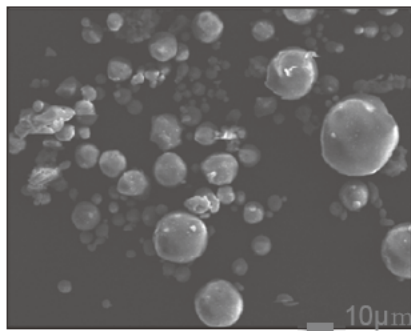
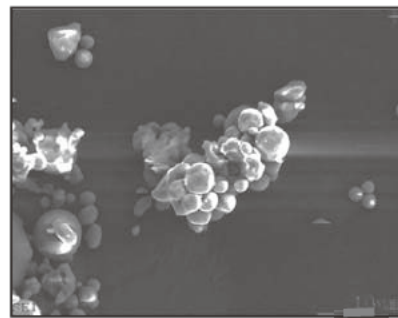


図6 バイオ燃料を石炭に混合した燃料の燃焼過程から発生する微小粒子の質量分布



石炭 B からのフライアッシュ



石炭 B-WP30%からのフライアッシュ

図7 石炭および混合燃料の燃焼過程から発生したフライアッシュ粒子のSEM写真

炭の単独燃焼で採取されたフライアッシュは燃焼場で灰粒子が溶けて球状になっているが、バイオマスを混合すると球状に溶けた灰粒子の粒子間にバイオマスに含まれる微小な灰粒子がバインダー的な役目を果たして、溶融粒子同士の合体が観察された。なお、この現象は、バイオマスを添加した混合燃焼において、いずれも同様な現象として観察された4)。

図8には、混合燃料に含まれるSi、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、P、S基準のPM_{0.1}、PM_{0.5}、PM_{2.5}への移行率を示す。本図のデータは、それぞれの分析値から計算して求めた相対値であるためデータの精度はあまり高くはないものの、それぞれの実験条件における燃料に含まれる無機成分の高温燃焼場から冷却過程におけるガス状物質の気相析出挙動の定性的な理解には役に立つと考えられる。本実験で得られたPM_{0.1}およびPM_{0.5}の各元素の移行率は、A炭とWPとの組み合わせ(Aw)およびB炭とBPとの組み合わせ(Bb)において、それぞれの原炭の単独燃焼の値に比べて、高い傾向にある。しかし粒子径が大きいPM_{2.5}の各元素の移行率は、原炭と混合燃料のそれぞれの値はあまり変わらなかった。この理由は1μm以上の採取された粒子は、気相析出由来の粒子よりも石炭中の

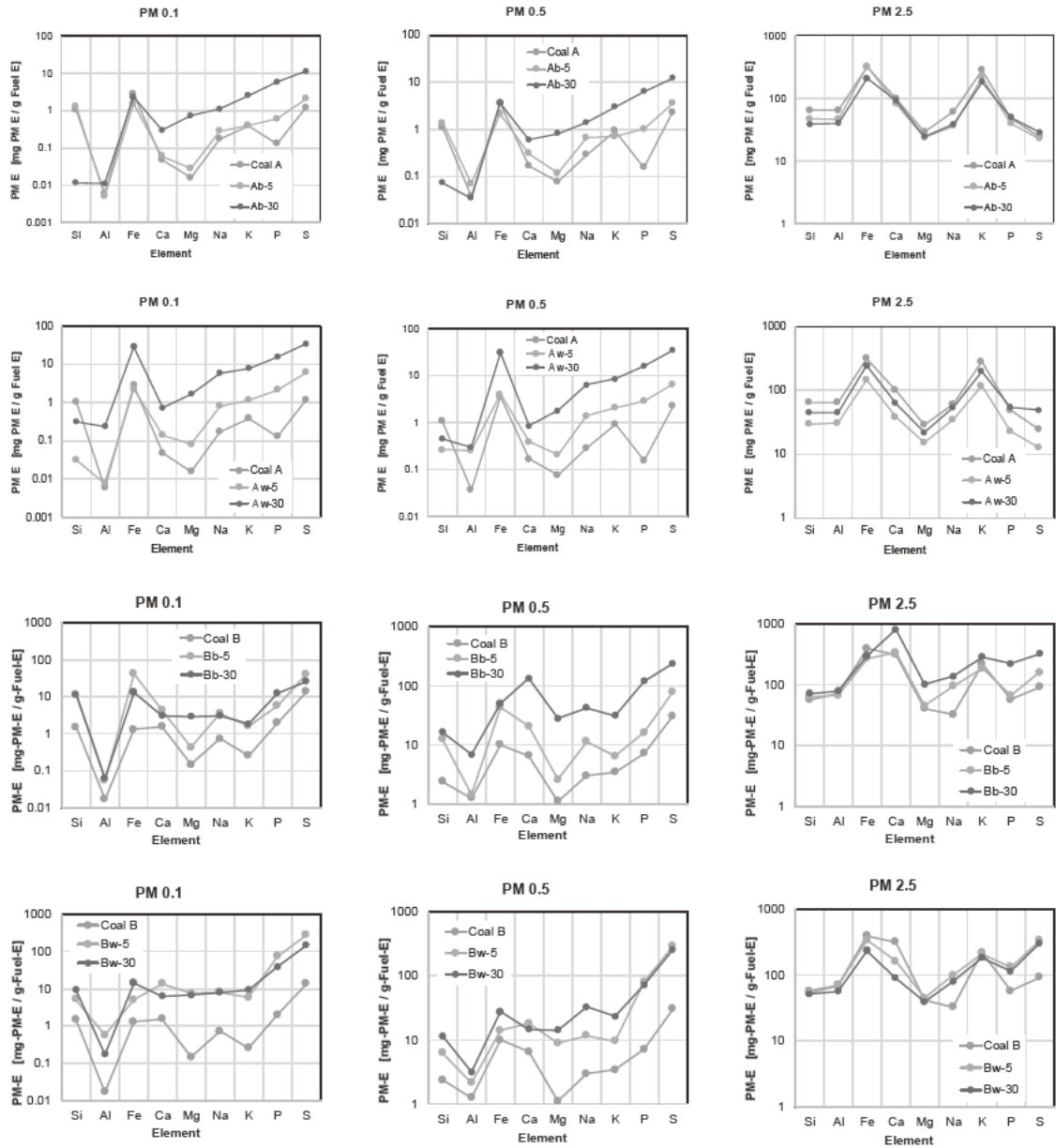


図8 混炭燃焼における石炭に含まれる各元素のPMへの放出割合 (mg-PM(元素)/g-燃料(元素))

IncludedおよびExcluded鉱物粒子が燃焼時の粒子合体と分裂によって生成する灰粒子が支配的になるためであり^{5,6)}、バイオマスの添加効果が現れにくくなったためと推定される。今後、本実験結果をもとに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⁷⁾、バイオマス由来の揮発性アルカリ金属蒸気(Na, K)による微小灰粒子(PM_{0.1}、PM_{0.5}、PM_{2.5})の生成量の変化や伝熱管への灰付着の解析を行っていきたいと考えている。

4. まとめ

流通式燃焼試験装置を使用して、バイオ燃料を石炭に高比率混合した燃料の燃焼過程から発生する微小粒子(PM_{0.1}、PM_{0.5}、PM_{2.5})生成挙動の解明とその低減を目的に、2種類の石炭に性状の異なる2種類の本質バイオマスを5%および30%添加した4種類の混合燃料を作製し、実験室規模のドロップチューブ燃焼装置を使用して微小粒子の生成挙動を検討した。この結果、石炭とバイオ燃料

との混合の組み合わせによっては、バイオ燃料の添加に伴うPM_{0.5}の発生量を増加させずに、石炭単独燃焼時のPM_{0.5}発生量とほぼ同量となる混合条件があることが見いだされた。この結果は、バイオマス添加に伴う微粒のフライアッシュ発生量を減少させ、ボイラー内のスラッキングやファウリングなどの伝熱阻害の要因を低減させる興味ある知見であると考えられる。

参考文献

- 1) 河西英一、福島仁、田村雅人、犬伏和之、中田俊彦、「木質バイオマス高比率混焼システムへの挑戦」、IHI 技報、Vol.7、1、76-93(2017)
- 2) 福島仁、熊谷友良、井上大祐、「バイオマス高比率混焼による石炭焚火力CO₂ 排出原単位半減に向けた先進的システムの実証」、日本機械学会論文集、Vol.83、No.847、16-00427(2017)
- 3) 二宮善彦、「CCSEMによる石炭に含まれる鉱物粒子の分析とその応用」、粉体技術、Vol.8、No.9、882-886(2016)
- 4) Lian Zhang, Yoshihiko Ninomiya, Qunying Wang, Toru Yamashita, Influence of woody biomass (cedar chip) addition on the emissions of PM₁₀ from pulverised coal combustion, *Fuel*, 90(1) 77-86 (2011)
- 5) Juan Chen, Facun Jiao, Zhongbing Dong, Osamu Niyomura, Tomoaki Namioka, Naoomi Yamada, Yoshihiko Ninomiya, Effect of kaolin on ash partitioning during combustion of a low-rank coal in O₂/CO₂ atmosphere, *Fuel* 222 538-543 (2018)
- 6) Yajuan Wei, Qunying Wang, Lian Zhang, Isao Awaya, Mingjun Ji, Hanxu Li, Naoomi Yamada, Atsushi Sato, Yoshihiko Ninomiya, Effect of magnesium additives on PM_{2.5} reduction during pulverized coal combustion, *Fuel Processing Technology*, 105 188-194 (2013)
- 7) Qunying Wang, Lian Zhang, Atsushi Sato, Yoshihiko Ninomiya, Toru Yamashita, Effects of coal blending on the reduction of PM₁₀ during high-temperature combustion, 2. A coalescence-fragmentation model, *Fuel*, 88(1) 150-157 (2009)

