Technical Paper

Combustion Property Improvement of Poorly Combustible Coal by Co-Firing of Agglomerates Consisting of Biomass-Calcium Carbonate and Coals (I): Co-Firing Characteristics in Circulating Fluidized Bed Combustion of Poorly Combustible Coals

Toshihiko MARUYAMA^{*1}, Chuichi MIZOGUCHI^{*2}, Satoshi NAITO^{*3†}, Nozomu SONOYAMA^{*4},
Yasuhiro SAKURAI^{*4}, Hiroyuki MATSUMOTO^{*5}, and Hideki HAYASAKA^{*6}

(Received November 10, 2017)

難燃焼性石炭のバイオマス・炭酸カルシウム・石炭系燃焼助剤混焼による燃焼性等改善 (I)
—循環流動層燃焼における石炭・燃焼助剤の混焼特性—

丸山敏彦^{*1}, 溝口忠一^{*2}, 内藤 敏^{*3†}, 園山 希^{*4}, 櫻井靖紘^{*4}, 松本裕之^{*5}, 早坂英樹^{*6}

Binder less briquette of Coal Combustion Improver (CCI), which consists of pulverized coal and the same quantity of lime cake or paper sludge on dry basis, has been developed to improve combustibility of bituminous coal. Co-firing characteristics of the CCI was studied by bench-scale circulating fluidized bed combustion furnace at 850 °C under the blending ratio of 90% of bituminous coal with 10% of crushed CCI. The results showed that the CCI improved the combustibility of the coal and fly ash properties, and decreased emission of air pollutants. It was explained on the mechanism that fast pyrolysis of the CCI leads to decompose the CCI into the various size of particles, which is the compounds of coal and lime cake or paper sludge, and then the particles easily burn and interact each other in very short time in the combustion zone.

Key Words

Industrial waste utilization, Fluidized bed combustion, Biomass

難燃焼性石炭の燃焼性改善に向けて、微粉炭および製糖排出ライムケーキ (LC), または製紙排出ペーパースラッジ (PS) を乾燥重量基準で等量かつバインダー無しで加圧造粒した燃焼助剤 (CCI: Coal Combustion Improver) を開発した。本 CCI による燃焼性改善効果を確認するため、ベンチスケールの循環流動層燃焼炉を用いて、石炭に対して CCI を 10% 混焼して検討した。850°C における試験の結果より、石炭と CCI を混焼すると灰中未燃分が減少し、排ガス中 SO₂ 濃度が減少し、フライアッシュの性状が改善された。これは、火炉投入時に CCI が加圧造粒前の微粉炭および LC 粒子または PS 粒子、あるいはそれらの複合粒子へに直ちに解離し、燃焼場において相互的に作用したためと考えられた。

キーワード

産業廃棄物有効利用, 流動層燃焼, バイオマス

- ※1 Technology Coordinate Institute, Maruyama
3-10, Higashi 3 Chome, Kita41jyo, Higashi-ku, Sapporo-shi,
Hokkaido 007-0841, Japan
- ※2 The Society of Chemical Engineers, Japan-SCE·Net
4-6-19, Kohinata, Bunkyo-ku, Tokyo 112-0006, Japan
- ※3 Kumagaigumi Co., LTD
2-1, Tukudo-Cho, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8557, Japan
- ※4 Idemitsu Kosan Co., Ltd
3-1, Nakasode, Sodegaura, Chiba 299-0267, Japan
- ※5 Kushiro Coal Mine Co., Ltd
5-2-23, Okotsu, Kushiro-shi, Hokkaido 085-0811, Japan
- ※6 Nippon Paper Industries Co., Ltd
Ochanomizu Sola City 4-6, Kandasurugadai, Chiyoda-ku,
Tokyo 101-0061, Japan

† Corresponding author: snaitou@ku.kumagaigumi.co.jp

- ※1 丸山技術コーディネイト研究所
〒007-0841 北海道札幌市東区北 41 条東 3 丁目 3-10
- ※2 化学工学会 SCE·Net
〒112-0006 東京都文京区小日向 4-6-19
- ※3 株式会社熊谷組
〒162-8557 東京都新宿区津久戸町 2-1
- ※4 出光興産株式会社
〒299-0267 千葉県袖ヶ浦市中袖 3-1
- ※5 釧路コールマイン株式会社
〒085-0811 北海道釧路市興津 5-2-23
- ※6 日本製紙株式会社
〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 4-6

1. はじめに

わが国における一次エネルギーの20%以上を占める石炭は、ベースロード電源の火力発電等に欠かせないエネルギーとして、今後も大量に輸入される海外炭を中心としてその重要な位置付けは変わらない。現在、様々な国・炭田からの炭質・炭種別石炭を選定・確保しながら、混炭利用技術と共に、燃焼・発電技術の大きな進展によって、高い水準でのボイラ効率および発電効率の向上が図られている。

一方、石炭燃焼で発生する温室効果ガス対策上、石炭使用量節減によるさらなる省エネルギー、および今後の良質な海外一般炭の選定・確保上の制約から、多炭種の拡大を進める上で、難燃焼性石炭の燃焼、ガス化および発電効率向上に関する技術開発が急務である。

温室効果ガス低減に向けたバイオマス利用の石炭混焼では、微粉炭・木質バイオマス(約3 cal.%)混焼技術が実用化されるとともに、木質バイオマス低温炭化物の最大混合率25 cal.%とした微粉炭・トレファイドペレット混焼、および木質ペレット30 cal.%の循環流動層石炭混焼による小規模発電所の事業化計画が進められている。

石炭・バイオマス利用に関しては、第二次石油危機を契機に、著者らは難燃焼性石炭の着火・燃焼性等を改善した石炭・木質バイオマス複合固形燃料「バイオコール(別名:バイオブリケット)」を開発した^{1)~4)}。バイオコールは、微粉炭と木質等バイオマス粉を80:20で配合し、脱硫剤(石灰粉)を添加した混合物を、バインダレスで高圧ロールプレスにより連続的に種々の形状・寸法に成形したブリケット燃料である。煤煙、SO₂排出量も削減し、石油代替の民生・中小型ボイラ用燃料として注目され、開発後、北海道内に年間6,000トンの生産工場も建設された。さらに、途上国を対象とした技術移転活動⁵⁾、NEDO等事業による中国・インドネシアにおける各々、年間5万トン生産の実証プラント建設、およびODA(円借)の大型生産プロジェクト等の現地化活動に係る中で、省エネルギー・環境調和型石炭燃焼技術としてその評価も得た。一方、大規模生産計画において、副原料である分散型バイオマス資源の量的な確保・集荷、および受給上のリスクに加えて、乾燥・粉砕の特有な原料化による処理コストが、事業性評価に大きく影響した。

バイオマスを量的に価値化利用する観点から、小型燃焼機による石炭(80%)・バイオブリケット(20%)混焼における石炭の燃焼性等改善効果、および石炭単味と同等の混合微粉碎性もNEDO委託事業・新エネルギーベンチャー技術革新事業で基礎的に確認した。また、上記混合物の微粉碎物(バイオマス含有量:4%)の流通式熱天秤による流動混焼試験の結果、微粉炭の着火性改善、NO_x発生量の低減効果等、新たな燃焼特性を基礎的に確認した⁶⁾。バイオマス-合成炭酸カルシウム(ライムケーキ:4%配合)と微粉炭混焼の基礎的な検討を行い、バイオマス(蛋白質等)含有率が0.4%において、微粉炭の着火・燃焼(火炎伝播)性が大幅に改善することを明らかにした⁷⁾。

著者らは、バイオマス配合による石炭燃焼性等改善に係

る知見に基づき、製糖工場の産業排出物であるライムケーキ(LC)および製紙工場の産業排出物であるペーパースラッジ(PS)の有効利用のため、LC、またはPSと粉状石炭による造粒化燃焼助剤(以下、CCI:Coal Combustion Improver)の開発を進めた。CCIはバイオマス・炭酸カルシウム、石炭複合系の造粒物であり、バインダレス成形によって通常の貯蔵・ハンドリング、輸送等に耐え得る強度を与える。CCI製造では、乾燥重量基準で、LCまたはPS50:石炭50の混合加圧成形物の量産化技術開発を進めた。成形法は、原料水分、LC、およびPS組成のバイオマス形状・量によって異なるため、経済性の観点から、乾燥原料の高圧成形法⁸⁾⁹⁾、または低圧原料成形(押出し・圧搾脱水)後の乾燥法¹⁰⁾を検討して採用する。

LC、またはPSを原料とするCCIでは、いずれも独自の混焼特性を有するが、PSを排出する製紙工場は全国に立地しているため、広域的にPS原料の確保は可能である。一方、地域的な製糖排出物のLCは、量的確保上の制約を受ける。そこで、広域的に確保可能な古紙等、および石灰粉の湿式混合・粉砕、圧搾脱水による、バイオマス量の少ないLC類似組成物のCCI原料化を基礎的に確認した⁹⁾。

本稿では、高圧造粒CCIの循環流動層混焼による難燃焼性石炭の燃焼性改善、および炉内灰化質等に係る多面的効果について、燃焼助剤の原料組成、難燃焼性石炭混焼特性等から考察する。

2. 実験

2.1 燃焼助剤 CCI

2.1.1 原料

CCIに使用したLCおよびPSの性状・原料組成をTable 1に示す。その組成比については、乾燥(105℃)後、500℃および900℃の酸化加熱処理で、バイオマス燃焼および炭酸カルシウム分解による重量減少から概算し、鉍物組成はX線回析分析法で同定した。

LCは甜菜糖液の精製時に圧搾脱水物(含水率31~33%)として排出されるが、その乾燥物は90%近くの微粒合成炭酸カルシウム(一次粒子径:約2 μm)と蛋白(色素等)質のバイオマス約10%を有する特徴的な性状の組成物である。

PSは、クラフトパルプ、サーモメカニカルパルプ、および脱墨古紙パルプ等プロセスによって得られる原料パルプの性状・組成等がそれぞれ異なる。本実験では、PSは工場Aの新聞紙系古紙原料からのスラリー状PSの圧搾脱水物である。

Table 1 Properties of lime cake (LC) and paper sludge(PS)

Moisture	Waste (%)	Composition (%d.b.)		
		Biomass ^{*1}	CaCO ₃ ^{*2}	Others ^{*3}
LC	31.0	9.8	87.5	2.7
PS	46.9	29.0	44.3	26.7

^{*1} biomass: LC (pigment), PS (wooden fiber)

^{*2} precipitated calcium carbonate

^{*3} others: PS (contains kaolinite)

Table 2 Approximate, sulfur analysis and calorific value of coals used

Coal	Moisture (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	FR*	TS* (%)	S (combust.) (%)	N (%)	HHV (MJ/kg)	HI*
Aus.NL	2.6	15.6	27.7	54.1	1.95	0.26	0.13	1.47	28.1	59
Aus.A	2.6	14.4	30.3	52.7	1.74	0.55	0.48	2.03	28.4	50
KCM	5.3	15.4	40.1	39.2	0.98	0.23	0.03	1.12	25.9	37
Aus.B	5.3	12.8	41.5	40.4	0.97	0.60	0.58	1.42	27.6	38

* FR: fuel ratio, TS: total sulfur, HI: Hardgrove Grindability Index

CCIに使用した石炭は Table 2 に示す Aus.NL 炭 (豪州 NL 炭), Aus.A 炭 (豪州 A 炭), KCM 炭, および Aus.B 炭 (豪州 B 炭) である。

2.1.2 製造方法

本実験に供した CCI は, LC または PS50 及び石炭 50 wt.% (無水ベース) から成る加圧成形物で, 以下のような製法で試作した^{8) 9)}。なお, CCI の原料配合では複合燃焼助剤として成形物強度・発熱量等からその基本配合とした。LC, または PS は, 乾燥・破碎 (水分 6 ~ 8%, 粒径 2 mm 以下) し, 石炭は, 風乾・粉碎 (2 mm 以下) した。各粉状原料を無水基準で 50:50 で混合し, ダブル・ロール式高压成形機 (バインダレス, 線圧力: 5 トン/cm) を用いて成形した。高压成型した CCI を破碎, 篩分けし粒径 1 ~ 5 mm に整粒した。

2.1.3 燃焼試験試料

循環流動層燃焼試験において, 専焼および燃焼用石炭として選定した石炭は, Aus.NL 炭および Aus.A 炭である。試料は, 粒径 1 ~ 5 mm に粉碎・整粒した。

CCI 混焼試料は, 調製した石炭との配合比を 1 : 9 とした混合物である。

2.2 実験方法

Fig. 1 は, 上記試料を用いて燃焼試験を行ったペンチスケールの循環流動層炉の概略である。燃焼試験では, 循環流動層炉において定点温度 850 ~ 860℃, 排ガス中酸素濃度 3 ~ 4% を維持した条件下で供給した燃料を流動子 (微粒アルミナ) と共に, 一次 (ホット) サイクロンを通して循環させ, 安定した燃焼の維持に要する給炭量/時間を測定した。併せて, 燃焼系外に排出される灰は二次サイクロン, およびバグフィルター集塵機で回収と共に, 排ガス組成等は SO₂・NO_x を含めて測定した。

2.3 各種分析, 測定

回収したサイクロン灰およびバグ灰の灰中未燃分は, 試料を塩酸処理により未反応の炭酸カルシウムを分解後, 元素分析 (JIS M 8819, LECO 社) により炭素含有量を定量した。粒度分布は, レーザー回折装置 (HORIBA) を用い, 粒子密度は N₂ 置換により測定した。

微量元素溶出成分 (六価クロム・ヒ素・セレン・ホウ素・フッ素) はイオン交換水と試料を質量比 10:1 で混合後, 24 時間振とうし, ろ液中の微量元素含有量を ICP-MS (パーキンエルマー社, ELAN DRC II) にて測定した。

灰タブレットの圧壊強度は, 鋼球押し込み法により測定し

Fig. 1 Outline of circulating fluidized bed combustion furnace

た。試料の外観は、実体顕微鏡および電子顕微鏡 (SEM) にて、観察した。

3. 結果と考察

3.1 CCI 混焼による着火性改善

Fig. 2 は石炭専焼との比較で示した LC・CCI 混焼の炉内温度分布である。それぞれの温度分布から、NL 炭はバイオマスを含む CCI 混焼によって、石炭・バイオマスブリケット燃料^{1)~3)}と同様に燃焼性と係る着火性が改善されたと考えられた。

CCI 混焼による燃焼性は、CCI 中バイオマスが少量であっても、その改善は期待でき、LC・CCI では着火・燃焼性に優れる非繊維質バイオマス量は石炭・CCI 混合燃料の僅か、0.3%程度である。それに対して、PS・CCI では径約 15 μm の短繊維状で極めて着火・燃焼性に優れる木質バイオマス量を、LC・CCI 混合燃料の3倍程度 (Table 1) を含有する。

石炭・CCI 混焼試験における給炭量/時間、CCI 混焼灰中未燃分、および灰中未燃分より算出した燃焼効率を示したのが Table 3 である。

Fig. 2 Combustion temperature distribution of fuels in furnace

専焼時の NL 炭に比して、給炭量の大きい豪州 A 炭では、PS・CCI 混焼によって、所定燃焼条件の維持に要する給炭量は大幅に減少した。これは、PS・CCI の混焼時に分裂した、燃焼性に極めて優れる木質繊維質単粒子が石炭粒全体に分散、燃焼し、専焼に比して給炭、燃焼空気量とも、少ない量で所定燃焼条件を維持し得たと考えられた。

3.2 CCI 混焼灰中未燃分と燃焼効率

本試験では燃焼灰は約 90% のサイクロン (C)・バグ (B) 灰と 10% のボトム灰として分配、回収されたが、Table 3 に示すように、LC・CCI 混焼 (C・B) 灰では専焼灰に比べて、灰中未燃分が低減した。灰中未燃分より計算した燃焼効率から、石炭への CCI 混焼による燃焼効率の向上が期待された。

一方、PS・CCI 混焼灰では、燃料供給速度 (Table 3) から予想された灰中未燃分の低減効果は見られなかった。その理由として、CCI 混焼時に PS から単離した繊維状バイオマス炭化物は一部、循環燃焼されずに、極軽量で、微小なチャー (炭素分) 粒子はサイクロン・バグ集塵機で回収された結果と考えられた。

3.3 CCI 混焼による大気汚染源の発生性

SO₂ および NO_x 発生性に関しては、LC、PS・CCI 混焼による脱硫率は、Ca/S (モル比) との関連で、また、NO_x 発生量は酸素濃度 6% 換算値と合せて、Table 4 に示した。なお、表中には LC 単味混焼による脱硫率、および NO_x 濃度も併記した。

脱硫率は、明らかに LC・CCI 混焼による効果が大きく、特に燃焼性硫黄分 (0.13%) の低い NL 炭との混焼であっても、KCM・CCI 混焼による脱硫率が極めて高く、99% に達した。また、PS・CCI 混焼でも、燃焼性硫黄分 (0.48%) の高い豪州 A 炭に対して、PS・CCI 中の Ca 成分との効率的な反応によって、その含有量に見合うだけの脱硫効果が示された。

脱硫効果の理由は、一義的には LC および PS 中に含有する極微小で、かつ反応性に富む合成炭酸カルシウムに求めることができる。それに加えて、石炭混炭系、および石炭、バイオマス混焼系にはない、CCI 造粒物と石炭の混焼特有

Table 3 Results of co-firing poor combustible coal・CCI (9:1) mixtures

	Mono fired	Co-fired LC・CCI		Mono fired	Co-fired PS・CCI		
	Aus.NL	KCM	Aus.NL	Aus.A	KCM	Aus.B	Aus.A
Supply (kg/h)	3.41	4.2	3.52	4.8	2.55	2.56	2.78
Umburned (%)	14.3	4.9	8.7	10.8	9.4	11.2	9.5
combustion eff. (%)	96.7	98.9	97.8	98	97.8	97.5	97.9

Table 4 Environmental emission in co-firing CCI and mono firing coal

	mono fired	co-fired LC・CCI		mono fired	co-fired PS・CCI		
	Aus.NL	KCM	Aus.NL	Aus.A	KCM	Aus.B	Aus.A
SO ₂ (ppm)	140	1.4	4.2	376	116	164	124
desulfur. (%)	-	99	97	-	69	55	67
Ca/S	1.5	5.6	6.0	0.2	2.2	2.1	1.6
NO _x (ppm, 6%O ₂)	106	220	134	147	185	153	164

の燃焼場形成に起因したと考えられた。なお、LC 単焼混焼による脱硫率は高いが、その値は 91% (Ca/S:6.0) であった。

NO_x 発生性に関しては、NL 炭、豪州 A 炭専焼に比して、LC および PS・CCI 混焼でその量が増大し、特に LC・KCM 炭系の CCI 混焼でその増加量は顕著であった。それは、循環流動層による石炭の低温度 (850℃) 燃焼では、生成 NO_x は石炭質中 N 分由来のフューエル NO_x が主体であることから、CCI 混焼による難燃焼性石炭質の燃え切り性の向上 (灰の未燃炭素の低下) でもたらされた。

3.4 難燃焼性石炭・CCI 混焼灰 (FA) の粉体特性

3.4.1 循環流動層混焼 FA の発生状況と改質・利用上の諸特性

循環流動層炉による CCI 混焼灰有効利用の可能性を検討するため、PS・CCI 混焼灰について基礎的な評価を行った。Table 5 には CCI 混合燃料、および専焼用石炭ごとに、約 0.5 kg/h の発生速度で回収されたバグおよびサイクロン灰への分配率を示した。サイクロン灰への移行が多く、特に KCM 炭、および豪州 A 炭を原料とする CCI 混焼灰では、80% 以上が粗粒灰のサイクロン灰として回収された。

上記分配率で回収された FA について、豪州 A 炭専焼灰との比較で、CCI 混焼バグ、およびサイクロン灰の粒度分布の一例を示したのが Fig. 3 (a) および (b) である。混焼灰からの 2 次サイクロンで分級されたバグ灰 (粒径 10 ~ 20 μm 以下) と粗粒サイクロン灰粒度分布は大きく異なり、他の混焼バグおよびサイクロン灰それぞれで、同様なパターンの粒度分布を示した。

上記の特徴的な粒径分布から、CCI 混焼の炉内処理による難燃焼性石炭混焼灰の性状・改質等に関して、次の事項に係る知見が得られた。

3.4.2 CCI 混焼バグ灰の粒度構成改善

混焼バグ灰は、CCI に使用する炭種、炭質とは関係なく、易燃焼性の KCM 炭、および豪州 B 炭と同様に、難燃焼性の豪州 A 炭であっても、専焼灰に比して、モード径 (最高頻度%) はその値を増しながら、メジアン径と共に同じような値となり、そのモード径も微粒側に移行しながら、粒度分布幅も狭く、性的に安定した粒度構成を呈した。

その裏付けとして、混焼バグ灰の粒子密度 (g/cm³) の測定結果を Table 6 に、また、電顕観察結果は Fig. 4 に示した。粒子密度は、いずれも専焼灰に比して僅かに増大した。また、写真からは、専焼灰には粗粒粒子が多く見られるのに対して、混焼灰では粗粒灰の焼結・収縮による形状変化に伴う

粒径の縮小等が観察された。

3.4.3 CCI 混焼サイクロン灰の粗粒化と粒度構成

一方、専焼灰と比較した混焼サイクロン灰の粒度構成では、メジアン径、モード径とも大きくなり、モード径はその頻度% を低めながら、粗粒側粒子径を高める粒径分布を呈した。また専焼および混焼灰とも、粒子径 60 ~ 80 μm あたりに肩をもった分布曲線を示したが、それは燃焼流動子の一部がサイクロン灰として回収されたことによると考えられた。そのことを含めて、燃焼灰の粒子・形状、熔融・凝集状況等を検討するために示したのが Fig. 5 である。

それら写真中には球状微粒の燃焼流動子、および CCI 混焼灰の未燃分増大の原因の一つである短繊維木質からの微粒

Fig. 3 (a) Particle size distribution of ashes from bag filter (Australian coal A —, coal A 90 + coal A · PS/CCI 10% ---), (b) Particle size distribution of ashes from cyclone (Australian coal A —, coal A 90 + coal A · PS/CCI 10% ---)

Table 5 Ratio of bag and cyclone ashes from mono firing and co-firing PS・CCI of Australian coal A

	Aus.A* ¹	KCM* ²	Aus.B* ²	Aus.A* ²
BA	34.8	15.5	32.7	14.0
CA	65.2	84.4	67.3	86.0

(BA: bag ash, CA: cyclone ash)

*¹ mono fired, *² co-fired

Table 6 Particle density (g/cm³) of bag ashes from mono firing and co-firing CCI of Australian coal A

Aus.A (mono)	KCM・CCI	Aus.B・CCI	Aus.A・CCI
2.38	2.40	2.43	2.42

Fig. 4 SEM of ashes from mono fired and co-fired PS/CCI 10% of Australian coal A (left: mono fired bag ash, right: co-fired bag ash)

Fig. 5 Micrograph of ashes from mono fired and co-fired PS/CCI 10% of Australian coal A (left: mono fired cyclone ash, right: co-fired cyclone ash)

な炭化物が僅かに識別される。そして専焼灰に比べ、粗粒化した混焼サイクロン灰では、全体的に粒子の境界がより明瞭化した集合体として観察される。それは、通常の循環流動層（低温度：850℃）燃焼では起こり難い、灰粒子粒界の溶融、凝集による粗粒化であり、サイクロンの集塵効率化と共に、混焼灰利用上の性状等改善の一つと考えられた。

CCI 混焼温度（850～860℃）での灰粒子粒界の焼結・溶

融について神谷等¹²⁾による PFBC 飛灰で、870℃の熱履歴を与え、灰粒子の局所的液相の生成に関する確認は、重要な知見として、その考察の上での示唆を与えた。

上記、液相生成する温度付近までには、LC および PS・CCI 混焼でも達したものの、その現象は前者の混焼では起きず、後者の PS・CCI 混焼で見られた。その理由としては、PS の木質繊維が多いことによる、循環流動層炉での所定燃焼条件を少ない給炭量（Table 3）で維持できる混焼特性と関連していると考えられた。なお、本 CCI 混焼灰では、1,450℃の高温に曝される微粉炭燃焼 FA のように、石炭含有鉱物（カオリナイト・イライト等の粘土鉱物）のムライト、アルミノケイ酸塩等への形態変化によるものではなく、その灰生成温度はカオリナイトからハロイサイトに変わる 1000℃以下であることは X 線回折で確認した。

3.4.4 CCI 混焼灰の微量溶出金属成分

循環流動層燃焼炉による低温度混焼で回収されたフライアッシュ（FA）のサイクロン、およびバグ灰から溶出した 5 元素（六価クロム・ヒ素・セレン・ホウ素・フッ素）の測定結果を Table 7 に示した。

溶出 5 元素は石炭燃焼過程での挙動から、Cr(VI) はグループ 1（非揮発性）、As, Se, B はグループ 2（揮発—凝縮性）、および F はグループ 3（揮発—非凝集性）に分類されている¹¹⁾。そのような溶出性元素の揮発・凝集性によって、専焼および CCI 混焼のバグ、サイクロン灰への分配、濃縮度に影響を与える。

専焼灰ではいずれも、非凝集性元素のフッ素はサイクロン灰にはあまり濃縮せずに、大部分はバグ灰への濃縮・付着、および系外に放出される。一方、CCI 混焼灰ではフッ素はサイクロン灰と共に、その多くはバグ灰に濃縮・付着および灰中 Ca 成分との反応・固定化したと考えられた。

揮発・凝集性のホウ素は、LC 混焼系ではフッ素と同様な挙動をとるが、PS 混焼系とはサイクロン灰への分配度合いが大きくなる点で異なる。混焼時に生成するホウ素酸化物とカルシウム成分の反応性が低いことに加えて、サイクロンで回収される粗粒灰の生成機構に関連すると考えられた。また、非揮発性の元素 Cr(VI) は、本表中にあるように、

Table 7 Elution of heavy metal from mono fired ashes, and co-fired ashes with CCI*

Eluted	Ash	NL* ¹	KCM* ²	NL* ²	Ash.A* ¹	KCM* ²	Ash.B* ²	Ash.A* ²
Cr(VI)	BA	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	CA	(-)	0.32	0.18	(-)	(-)	(-)	(-)
As	BA	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	CA	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Se	BA	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	CA	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
B	BA	0.6	0.2	0.6	1.0	1.3	1.1	1.1
	CA	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	1.2	1.1
F	BA	23.5	2.5	4.2	35.0	1.7	7.2	5.6
	CA	2.5	1.0	0.9	0.1	1.8	2.4	2.5

*¹ mono fired ash, *² co-fired ash, *soil environmental standards (mg/l): Cr(VI): 0.05, As: 0.01, Se: 0.01, B: 0.8, F: 1.0 (BA: Bag Ash, CA: Cyclon ash), (-): ND

比較専焼灰では基準値以下であるのに対して、LC・CCI 混焼灰では、KCM, NL 炭系 CCI 混焼灰において新たに基準値以上の溶出が見られた。これは CCI 由来 Ca 分が石炭灰中の不溶性 Cr (Ⅲ) の酸化を促進させたと推測された。

以上のように、混焼炉内処理では CCI 中 Ca 成分と FA 中溶出元素の反応性等による重金属溶出抑制、低減に対して一様な効果は期待できないため、最終的な FA 原料化処理が必要である。その対応として、これまでに開発を進めているのが、FA 原粉の旋回噴流攪拌処理・湿式選択微砕化による粒度構成改善・溶出元素洗浄技術^{13) 14)}、および FA 自体のボゾラン性を利用したセメント配合等による硬化体化技術である。

3.4.5 石炭・CCI 混焼灰のセメント配合硬化特性

セメント配合による燃焼灰の硬化性は、NL 炭, LC・CCI 系燃焼灰では KCM 炭・CCI 混焼のサイクロン灰のみに見られたのに対し、豪州 A 炭, PS・CCI 系燃焼灰では、専焼灰及びサイクロン・バグ混焼灰のいずれにも確認された。Fig. 6 には、PS・CCI 混焼灰のタブレット硬化体におけるセメント配合量と圧壊強度(平均値: 試料数5) の関係を専焼灰との比較で示した。

試料は各セメント量を配合した燃焼灰混合物 (w/c : 0.25) を加圧下でタブレット (d : 2.5 cm, 質量 3 g, 100 kgf/cm²) 状に成形した硬化体(養生: 1 週)を使用した。タブレット硬化体に対する圧壊強度は、これまでに粉状バイオマス・石炭等混合物のバインダレス・高圧成形特性の指標^{1) 8)}としている、圧子(鋼球: ϕ 8 mm)押し込み法(下降速度: 10 mm/min.)により測定した。なお、本測定法は、タブレット硬化体の破壊パターン等は微粉硬化体の圧縮強度、およびその構成する粒子間結合力等の材料物性を反映する指標の一つと考えている。

混焼サイクロン灰では、セメント配合混焼灰硬化体の圧壊

強度は専焼灰硬化体に比して、明らかに増大した。その理由として、混焼灰では粒界焼結によるボゾラン反応性が付与され、CCI 由来の反応性の高い生石灰を多く含有すると共に、混焼灰の粒度構成改善等によると考えられた。

混焼バグ灰ではサイクロン灰硬化体と同様に、専焼灰硬化体に比して強度が増大し、圧壊時の破壊(応力-歪)パターンは座屈から脆性破壊パターンへと移行する。それは、前述のサイクロン灰硬化体と同様に、灰粒界の熔融焼結、粒度構成改善によると考えられた。

以上のように、循環流動層混焼灰 (850℃) であっても、PC 特有の原料組成 (Table 1) と関連してもたらされる硬化特性によって、高温微粉炭燃焼 (1,450℃) FA と同様なリサイクルの可能性を得た。

4. 最後に

循環流動層燃焼において、難燃焼性石炭はバイオマス・炭酸カルシウム・石炭系 CCI 混焼によって、燃焼性および灰性状・粒度構成等改善に関わる知見が得られたが、その混焼機構に関しては、新たな燃焼場形成の観点から、各 CCI の原料組成等との関連で以下に考察した。

1) 循環流動層炉における難燃焼性石炭・CCI 混焼による燃焼場形成

所定粒度の一般炭の循環流動層燃焼では、火炉における石炭粒は乱流下で良好な混合気を得ながら、揮発分燃焼後のチャーは効率的に循環燃焼される。その燃焼機構では、難燃焼性石炭・CCI 10% 混合物が火炉投入時に CCI 中バイオマスの着火に始まり、CCI は分裂しながら、難燃焼性石炭粒間により均一に分散し、各粒子物質・生成物の混合燃焼による燃焼場を形成した。

CCI 混焼による燃焼場は、従来からの多炭種混炭燃焼、石炭・バイオマス混焼等とは、燃焼効果の多面性で異にする

Fig. 6 Breaking strength of tablets added poor cement to bag/cyclone ashes mono-fired and co-fired with PS・CCI

新たな燃焼場形成として、LC・CCI 混焼および PS・CCI 混焼ごとに以下に整理した。

2) 難燃焼性石炭・LC 系 CCI 混焼場

ライムケーキと粉炭混合物の高圧成形・破碎物である LC・CCI は、火炉では原料組成ごとに LC、石炭粒子、およびその複合粒子に分裂しながら、石炭粒子間に分散、全体的に石炭粒全体の揮発分・チャー燃焼を助長し、石炭・CCI 混焼による燃焼場を形成した。

CCI 混焼場では、僅かなバイオマス含有量であっても石炭の着火性改善と共に、安定燃焼へ関与し、結果として燃え切り性向上による灰中未燃分低減効果をもたらした。それに加えて、CCI 中 Ca 成分との反応・固定化によって高い脱硫、および灰中溶出微量金属元素の低減、特に揮発・非凝集性フッ素は、SO₂ と同様に大きく低減した。

一方、CCI 混焼による石炭質の燃え切り性改善によって NO_x 発生量の増大、また溶出微量金属元素の六価クロムは、Ca 成分の酸化作用で増大した。前者の NO_x 低減には CCI 混合率、二段燃焼等による低 NO_x 燃焼法、および後者の重金属除去には、先述の湿式洗浄による燃焼灰の原料化前処理法で対応する事項とした。

3) 難燃焼性石炭・PS 系 CCI 混焼場

PS・CCI 造粒、破碎物は、火炉内で PS、石炭粒子、およびその複合粒子への分裂に加えて PS 中の木質繊維粒子も単離した状態で、石炭粉中に均一分散・燃焼し、LC・CCI と同様な混焼機構を基本として、PS 原料組成に深く係る混焼場を形成した。その特徴的な燃焼場形成に欠かせないのが、CCI 中バイオマスもその一つである。特に PS では LC に比してその含有量は4倍程度と多く、しかも長炎燃焼性に極めて優れた木質繊維(乾燥)を多く含有する。因みに、その量は石炭・CCI (10%) 混炭の燃料全体の 1.5 質量% (d.b.) に相当する。

その量は着火・燃焼性等改善に要する量よりも遥かに多く、上述の単離木質繊維を含め、PS と一体化した木質繊維は、燃焼助剤の原料のみならず、長炎燃焼の粉体燃料として燃焼場形成に関与した。その結果、燃焼サイクロン・バグ灰粒界部の溶融・焼結等をもたらした。

謝 辞

本報告は、(株)熊谷組が主体となって、釧路コールマイン(株)、日本製紙(株)と共同で実施した、北海道循環資源利用促進税研究開発補助事業等で得られた成果をまとめたものである。

本研究の実施に当たって、(株)ホソカワミクロンには CCI 試作、実験試料調整、及び(株)北陽には関連各種試験、及び日本甜菜糖(株)にはライムケーキ試料の提供にご協力を頂いた。

CCI 混焼灰の評価等試験では、北海道総研機構・工業試

験場 高橋徹、上出光志、稲野浩行、長野伸泰各氏、ノースマテリアル(株) 古賀卓哉氏、及び(株)北陽谷口克典、宮森護両氏にご協力を頂いた。

以上、記して厚く感謝を申し上げます。

文 献: References

- 1) Maruyama, T.; Mizoguchi, C., Briquetting and Combustion of Coal-Wood Composite Fuel (Biocoal), 4th Inter. Sympo. on Agglomeration ED. C..E. Capes. AIME, (1985)
- 2) Maruyama, T.; Takemichi, S., Combustion Characteristics of Biocoal, Inter. Sympo. On Coal Combustion, Beijing in China, (1987)
- 3) Maruyama, T.; Mizoguchi, C., COAL-IN ASIA-PACIFIC, NEDO, 4(3), 32 (1992)
- 4) Mizoguchi, C.; Koizumi, S.; Yamamoto, Y., *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, 28(3), 149 (1991): 溝口忠一, 小泉茂, 山本裕, 粉体工学会誌, 28(3), 149 (1991)
- 5) Maruyama, T., *J. Jpn. Inst. Energy*, 74(2), 70-77 (1991): 丸山敏彦, 日エネ誌, 74(2), 70-77 (1991)
- 6) Kamide, M.; Maruyama, T. *et al.*, Meeting for Research Presentation, Hokkaido Branch, Japan Institute of Energy, Jan. 2010: 上出光志, 丸山敏彦ほか, 微粉炭混焼用石炭複合バイオマス燃料開発, 第10回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 日本エネルギー学会, (2010.1)
- 7) Kamide, M.; Naito, S.; Maruyama, T. *et al.*, Meeting for Research Presentation, Hokkaido Branch, Japan Institute of Energy, Feb. 2011: 上出光志, 内藤敏, 丸山敏彦ほか, 石炭・炭化物燃焼におけるライムケーキの燃焼助剤特性, 第11回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 日本エネルギー学会, (2011.2)
- 8) Patent 5394837: 特許, ライムケーキのリサイクルのための処理法
- 9) Patent 6118598: 特許, 石炭燃焼助剤組成物及びその組成物を用いた石炭の燃焼方法
- 10) Patent 5941183: 特許, 混焼用燃焼助剤の製造方法及びこの燃焼助剤を用いた燃焼用石炭の燃焼方法
- 11) Ninomiya, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, 92, 274-282 (2013): 二宮善彦, 日エネ誌, 92, 274-282 (2013)
- 12) Kamiya, H.; Tsukada, M., *J. Aerosol Res.*, 20(1), 19-25 (2005): 神谷英博, 塚田まゆみ, エアロゾル研究, 20(1), 19-25 (2005)
- 13) Patent 2015-46940: 特願, 石炭燃焼灰の処理装置および当該装置を利用した石炭燃焼灰の処理方法
- 14) Sakai, Y.; Iguchi, M.; Naito, S.; Maruyama, T. *et al.*, *Tetto-Hagane*, 103(3), 166-173 (2017): 酒井祐介, 井口學, 内藤敏, 丸山敏彦ほか, 鐵と鋼, 103(3), 166-173 (2017)