

連載講座

固体燃焼Ⅱ 固体燃料の分析技術

出光興産株式会社石炭研究所 神原信志

1 はじめに

現在日本で使用される石炭のほとんどは海外炭であり、オーストラリアをはじめとして、中国、インドネシア、ロシア、アメリカ、カナダ等の国々から 100 銘柄以上の炭種が輸入され使用されている。石炭は、古代樹が地中に埋もれ長い年月にわたり地圧と地熱によって炭化した化石燃料である。産炭国によって石炭の生成時代や根源植物の種類、炭化過程が異なるため、各々の石炭の性質（物性）は大きく異なる。また、たとえ同じ産炭地（鉱区）であっても生成年代の異なる炭層が存在することもしばしばあり、炭層によって物性が異なることは珍しくない。このように、炭質が大きく異なる 100 種類以上の石炭を高効率・クリーンに利用するためには、物性と反応特性の関わりを的確に把握することが必要である。分析技術は研究や考察の基盤となる情報であり、これなくしては石炭利用技術の進展はありえない。

石炭の燃焼性や NO_x 生成特性を把握する場合、従来、工業分析値や元素分析値といったマクロな分析手法が用いられてきた。しかし、使用炭種の増加に伴い物性範囲が拡大し、かつ高効率・クリーン燃焼を高いレベルで実現しなければならない昨今、種々の反応メカニズムをマクロ分析をもとに説明することは困難である。

一方、最近は分析機器の進歩がめざましく、

従来得られなかったような化学構造情報も比較的簡単に得られるようになってきている。

このような背景から、最近の石炭研究では、様々な分析機器を活用して、詳細な物性を測定し、物性変化と現象の関連から反応メカニズムを推定する研究が増えている。

本稿では、連載講座の第 2 回目として、石炭に関連する特に重要な分析法や解析法について解説する。

2 マクロな燃料分析

2.1 JIS 規格による分析

石炭のおおまかな性状を把握するには、JIS 規格による工業分析や元素分析を行う。表 1 に石炭の分析法に関する JIS 規格をまとめた。また、表 2 には、これら JIS 規格によって分析された様々な石炭の分析結果を示す。

石炭の構成成分を水分、灰分、揮発分、固定炭素の 4 成分に分けたものを工業分析と呼び、これは発熱量とともに石炭の最も基本的な情報である。固定炭素と揮発分の比は「燃料比」と呼ばれ、燃焼の難易度の目安としてよく用いられる。燃料比が大きいほど燃焼効率が悪くなる傾向をもつが、様々な炭種を燃料比で精度良く評価することは困難であり、あくまでも目安であるということに注意しなければならない⁽¹⁾。

元素分析は、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄

表1 石炭の分析法に関する JIS 規格

項目	JIS番号
石炭類の試験方法	M8801
石炭類及びコークス類の分析並びに発熱量測定方法	M8802
石炭類の包蔵水分測定方法	M8803
石炭類及びコークス類のサンプリング、分析並びに試験方法の通則	M8810
石炭類及びコークス類のサンプリング方法並びに全水分・湿分測定方法	M8811
石炭類及びコークス類の工業分析方法	M8812
石炭類及びコークス類の元素分析方法	M8813
石炭類及びコークス類の発熱量測定方法	M8814
石炭灰及びコークス灰の分析方法	M8815
石炭の微細組織成分及び反射率測定方法	M8816
石炭類の形態別硫黄の定量方法	M8817
石炭類の鉍物質定量方法	M8818

表2 様々な石炭の JIS 法による分析値

項目	単位	基準	A	B	C	D	E
全水分	wt%	到着	2.8	6.2	7.5	8.3	5.4
恒湿水分	wt%	恒湿	3.08	6.74	7.94	8.10	5.86
発熱量	cal/g	気乾	6650	6480	6640	6380	6510
HGI	—	気乾	53	41	62	59	35
水分	wt%	ad	2.8	6.2	7.5	8.3	5.4
灰分	wt%	ad	15.4	13.7	7.4	9.8	11.8
揮発分	wt%	ad	28	39	27.7	28.4	45.9
固定炭素	wt%	ad	53.8	41.1	57.4	53.5	36.9
燃料比	—	—	1.92	1.05	2.07	1.88	0.80
炭素	wt%	daf	84.17	80.29	81.94	81.63	77.93
水素	wt%	daf	4.90	6.23	4.51	4.60	6.56
窒素	wt%	daf	1.71	1.57	1.93	0.90	1.18
酸素	wt%	daf	8.79	11.30	11.31	11.91	14.32
硫黄	wt%	daf	0.44	0.61	0.31	0.96	0.01
全硫黄	wt%	db	0.51	0.54	0.29	0.92	0.22
フッ素	ppm	気乾	59	52	43	67	39
塩素	ppm	気乾	210	249	119	97	249
ボタン指数	—	—	1	1 1/2	0	0	0
灰溶融温度	℃	軟化点	1350	1350	>1500	1300	1230
酸化雰囲気	℃	融点	1440	1440	>1500	1360	1320
	℃	溶流点	1470	1470	>1500	1380	1340
灰溶融温度	℃	軟化点	1320	1320	>1500	1210	1260
還元雰囲気	℃	融点	1370	1370	>1500	1330	1330
	℃	溶流点	1410	1410	>1500	1350	1340
灰の組成	wt%	SiO ₂	45.46	63.86	63.25	53.32	49.46
	wt%	Al ₂ O ₃	31.77	29.49	31.79	19.22	23.49
	wt%	TiO ₂	1.35	1.60	1.65	0.78	1.18
	wt%	Fe ₂ O ₃	4.80	1.14	1.92	18.86	4.31
	wt%	CaO	9.06	0.97	0.22	2.30	11.77
	wt%	MgO	1.58	0.71	0.27	0.84	2.34
	wt%	Na ₂ O	1.10	1.36	0.17	0.48	1.67
	wt%	K ₂ O	0.40	0.27	0.00	1.26	0.70
	wt%	P ₂ O ₅	1.25	0.34	0.32	0.44	0.57
	wt%	MnO	0.06	0.02	0.01	0.16	0.08
	wt%	V ₂ O ₅	0.04	0.06	0.04	0.03	0.04
	wt%	SO ₃	2.29	0.20	0.16	1.56	4.26

表3 マクロ分析をもとにした燃焼性能評価指標

評価項目	評価指標	備考
自然発火	O/C	(O/16)/(C/12)
粉碎性	HGI	
燃焼性	燃料比(FR)	(固定炭素)/(揮発分)
NO _x	NあるいはN×FR	
SO _x	全硫黄	
スラッキング	B/A比	酸性成分とアルカリ成分の比
ファウリング	灰中Na	

の5元素で示す。これらの値は、燃焼に必要な空気量の計算や生成ガス組成の計算等、燃焼計算の基礎データとして重要である。最近では、環境影響への配慮から、フッ素や塩素といった元素の含有量、さらには、ホウ素、セレン、ヒ素、鉛、水銀などの微量元素の含有量や燃焼中の挙動が調査・研究されている⁽²⁾。

この他、表2に示したように灰融点や灰組成が分析される。

2.2 マクロ分析の問題点

表2で示したJIS分析値は、比較的容易に測定できることから、石炭の燃焼性能の評価指標として用いられることが多い。表3には、JIS分析値をもとにした評価指標例を示す。これらの指標は、過去よく利用されてきたが、最近の炭種拡大、高効率利用および環境負荷低減というニーズに対しては不十分であり、もっと的確な評価指標が求められている。

実際の現象をマクロ分析で説明できない要因は、反応メカニズム的な理由に起因するものと、分析測定条件に起因するものに分けられる。

例えば石炭の燃焼性について考えてみる。

図1には、70炭種を微粉炭燃焼実験炉で燃焼させた時の燃料比(従来の指標)と未燃炭素率(石炭中の可燃分が燃え残った割合)の相関を示した⁽³⁾。概観すると、燃料比が増加するにつれ未燃炭素率も増加する傾向は見られるが、この指標で様々な炭種の未燃率を精度良く予測できないことは明確である。

燃料比で燃焼性を評価できない反応メカニズ

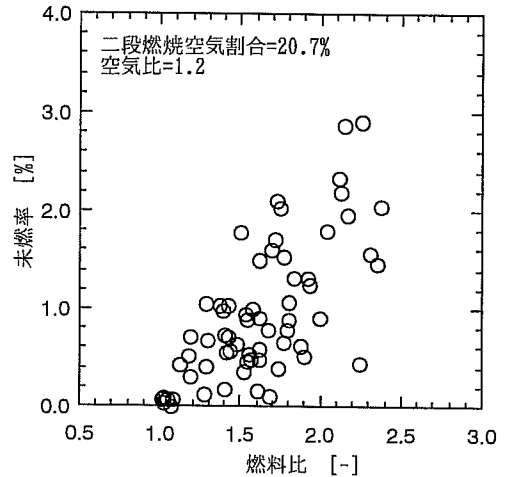


図1 70炭種の燃料比と未燃炭素率の相関

ム的要因は、次のように考えられる。

微粉炭の燃焼過程を考えると、燃焼初期における揮発化過程と揮発分が放出したチャーの燃焼過程に大別できる⁽⁴⁾。チャー燃焼速度は揮発化速度に比較して非常に遅いので、最終的な燃焼率はチャーの燃焼性が律速となる。したがって、チャー燃焼性を評価できる指標でなければ、燃焼性の評価指標とはなり得ない。燃焼比は揮発分の大小を表す数値であり、チャー燃焼性を表現できる指標ではない。そのため、図1で示した程度の相関しか得られないものと考えられる。

一方、分析測定条件にも問題点がある。微粉炭燃焼ボイラでは、石炭がバーナーからボイラに供給されると石炭粒子は10,000°C/s程度の昇温速度で1,100°C~1,700°Cまで急速に粒子温

表4 JIS法と急速昇温環境下での揮発分量の違い

炭種	燃料比(-)	JIS法揮発分(%, daf)	急速昇温揮発分(%, daf)	Qファクター(-)
E	0.87	53.4	68.5	1.28
B	1.11	47.3	60.0	1.27
AT	1.21	45.3	62.3	1.38
AN	1.40	41.7	49.3	1.18
ZA	1.46	37.3	50.3	1.35
ZB	1.77	36.1	46.9	1.30
ZY	1.92	33.7	50.2	1.49
A	2.24	30.7	41.9	1.36
AI	2.42	29.3	41.3	1.41
ZH	3.48	22.3	34.9	1.56

度が上昇する。この過程で揮発成分が揮発する。すなわち、実際の石炭の揮発分は、このような温度環境下で測定するべきであるが、JIS法の揮発分の測定条件は900°Cの加熱炉に石炭1gを7分間保持した時の重量減率であるから、実際の燃焼場に比較して昇温速度や粒子温度が低く、実燃焼場における揮発分より低い値となる。表4には、筆者らが行ったJIS法と急速昇温場での揮発分量の比較を示す。急速昇温場での揮発分量はJIS法での揮発分量に対し、概ね1.2~1.5倍が放出されることがわかる。このように、マクロ分析は実際の燃焼場での現象を必ずしも反映していないことを考慮して、燃料の評価や性能予測に対しては、一応の目安にとどめるべきであることがわかる。

3 ミクロな燃料分析

石炭の燃焼性や環境汚染物質の反応特性を予測したり評価する場合、前述の工業分析値や元素分析値等のマクロ分析で不十分であるため、最近では石炭構造や化学結合形態等のミクロな観点で分析を行い、それをもとに種々の反応機構を説明しようというアプローチがなされている。

ここでは石炭のミクロ分析手法のすべてを解説することはできないため、特に実用燃焼に関連する最新のミクロ分析をとりあげる。他のミクロ分析の詳細は成書⁽⁵⁾を参照いただきたい。

3.1 炭素構造に関する分析技術

石炭は炭素が約7割を占める物質であり、石炭利用プロセスにおける種々の反応メカニズムを論じる際には、まず第一に炭素の分析が重要であろう。

炭素構造の分析には、次の5種の分析手法が良く用いられる。

- (1) 固体NMR (¹³C-NMR)：炭素構造の分析—脂肪族炭素と芳香族炭素の存在割合を分析できる⁽⁶⁾。
 - (2) フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)：官能基分析—脂肪族水素、芳香族水素および水酸基水素やカルボキシル基、カルボニル基等を分析できる⁽⁷⁾。
 - (3) X線回折 (XRD)：結晶構造や鉱物組成の分析—黒鉛結晶構造、結晶子の面間隔、結晶子大きさ、芳香環積層枚数を分析・解析できると同時に鉱物組成を分析できる⁽⁸⁾。
 - (4) X線光電子分光法 (ESCAまたはXPS)：化学結合形態の分析—炭素結合形態や窒素結合形態の分析、カルシウムや鉄等、様々な元素の結合形態を分析できる⁽⁹⁾。
 - (5) 顕微レーザーラマン分光法 (LRM)：黒鉛構造と欠陥格子構造の炭素を分析できる。分析領域を2μm程度まで絞り込むことができる⁽¹⁰⁾。
- いずれの分析手法も原理は古くから知られているものであるが、最近になって検知器の感度

向上やコンピューターの解析技術が進み、従来よりも簡単に精度の高い情報が得られるようになった。

図2～図6には、それぞれの分析法で得られる石炭の分析スペクトルを示す⁽¹¹⁾。これらのスペクトルから得られる炭素構造の評価パラメータをまとめると表5のようになる。

¹³C-固体NMRでは、DDMAS法で得られたスペクトルを規定した手法でガウス波形23ピーク分割により構造解析を行い、最終的には芳香族分率 f_a (次式) を炭素構造評価パラメータとしている。

$$f_a = C_{Ar-O} + C_{Ar-C} + C_{Ar-H} \quad (1)$$

また表6に示す化学シフト値とその帰属から図2のスペクトルを波形分離すると、各炭素結合状態の割合を知ることができる。

f_a は FT-IR でも簡易的に測定できる。NMRは装置が高価で測定時間がかかるが、FT-IRは安価で測定時間も短い。図3で示したように、IRスペクトルには、 $1,600\text{cm}^{-1}$ に芳香族炭素、 $2,900\text{cm}^{-1}$ 近傍に脂肪族炭素の情報が含まれており、その面積比から f_a を求められる。また図3中に示した波数で波形分離することにより、官能基の割合も知ることができる。

XRDでは、4つの炭素構造パラメータを得る。002バンドの極大点を求め、その点の回折角 2θ から Bragg の式により層間隔 d を算出する。層間隔は、積層構造の完全性が高いほどグラフアイトの面間隔 ($=3.354\text{\AA}$) に近い値となる。

表5 各種分析法により得られる炭素構造パラメータ

分析法	得られる炭素構造の評価パラメータ
NMR	芳香族炭素割合 f_a , 結合状態割合 (C=O, COOH, Ar-O, Ar-C, Ar-H, C-O-C, -OCH ₃ , -CH ₂ , -CH ₃)
FT-IR	芳香族炭素割合 f_a , 官能基 (-OH, -CH, -COO 等)
XRD	積層数 n , 面間隔 d , 積層構造パラメータ S_{ih} , S_{ia}
XPS	結合形態 (C=C, C-O, C=O, -COO)
LRM	黒鉛化度 (G/F), 黒鉛化度分布

表6 ピーク分割時の固定パラメータと帰属

化学シフト値 (ppm)	半値幅 (ppm)	帰属
11.3	10	脂肪族の末端メチル基 (R-CH ₃)
18.9	10	芳香族 α 位のメチル基 (Ar-CH ₃)
30.1	12	脂肪族のメチレン基 (R-CH ₂ -)
38.9	19	脂肪族のメチン基、架橋メチレン基 (R-CH _x -)
53.9	8	メトキシ基 (-OCH ₃)
114.0	12	オレフィン、芳香族炭素 (3級) (-C=C-, Ar-H)
124.0	12	芳香族炭素 (3級) (Ar-H)
131.0	12	芳香族炭素 (架橋点) (Bridge-head)
142.5	12	芳香族炭素 (4級) (Ar-C)
154.0	12	エーテル結合性芳香族炭素 (Ar-O)
180.0	12	カルボキシル炭素 (-COOH)

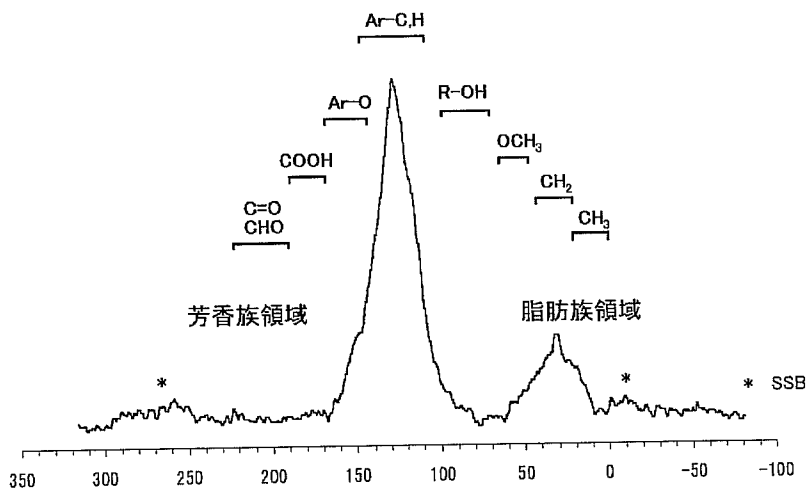


図2 固体¹³C-NMRによる炭素構造のスペクトル(DD MAS法)

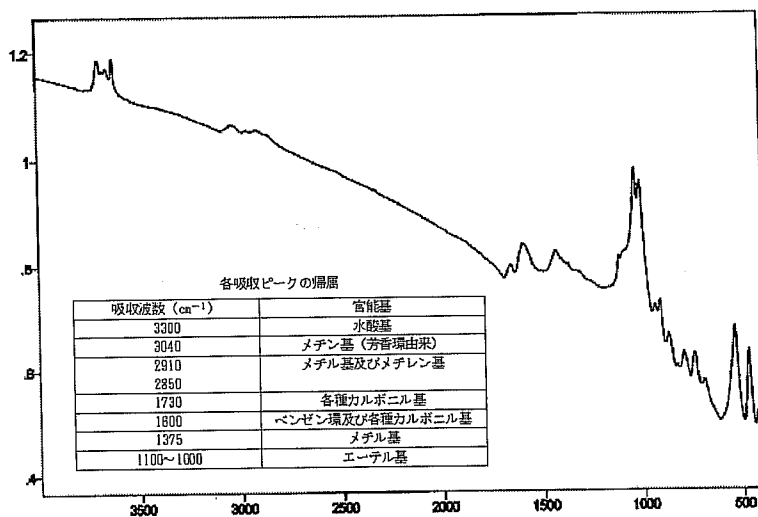


図3 FT-IRによる石炭の炭素構造スペクトル

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (2)$$

また、試料中に占める積層構造の割合を表す指数(結晶化度に相当)としての Stacking Index(SI) を 002 バンドの高さから(SI_h)と面積から(SI_a)の2法により算出する。SIの値が1に

近いほど、積層構造領域が多いことを示す。さらに、積層構造の平均積層数(n)の情報を得る。

XPSでは、Graphiteのスペクトル(285.0eV)を基準として Graphite like Carbonの割合(f_G)を炭素構造評価パラメータとしている。また、285.0eVピークの半値幅(W_{285.0})の値が大きいほど、芳香族炭素分率が少ないと推定されている。

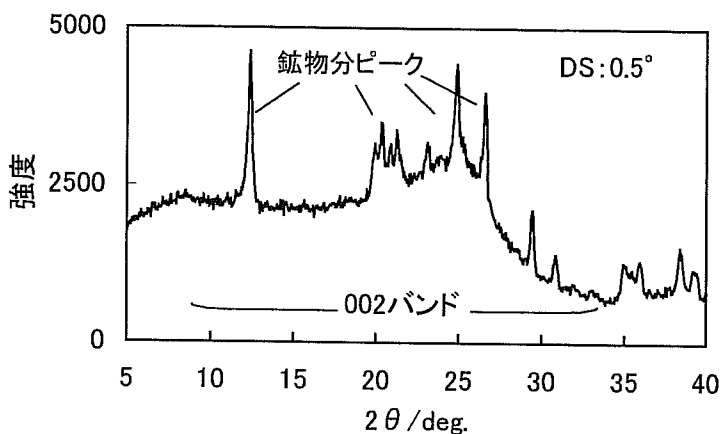


図4 XRDによる石炭の炭素構造スペクトル

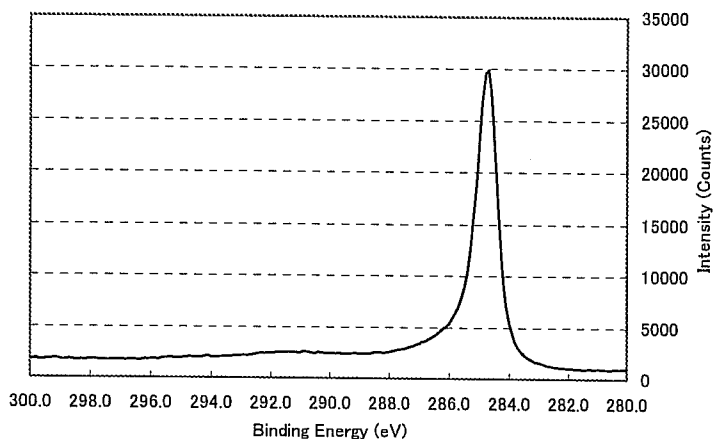


図5 XPSによる石炭の炭素構造スペクトル

LRMでは、得られたスペクトルの Graphite band ピークの高さと、Graphite band におけるバックグラウンドの高さの比である G/F を炭素構造評価パラメータとしている。G/F が小さい値であるほど芳香族炭素分率が少ないと推定される。G/F は 1 炭種につき 50~100 点計測するので、その統計解析から変動係数 $CV_{(G/F)}$ を求めることができる。この値は、炭素構造分布としてとらえることができる。

分析結果の一例として LRM により得られた炭素構造パラメータを表 7 に示す。ここで示した石炭 40 種は (財)石炭利用総合センターで管理する研究用標準炭である。G/F が小さい石炭ほど反応性が高くなることが推定される。また、CV 値 (G/F の変動係数) が高い石炭ほど、不均質な炭素構造を含有するものと考えられる。

40 炭種の分析値やその他の分析結果は、文献⁽¹²⁾を参照いただきたい。

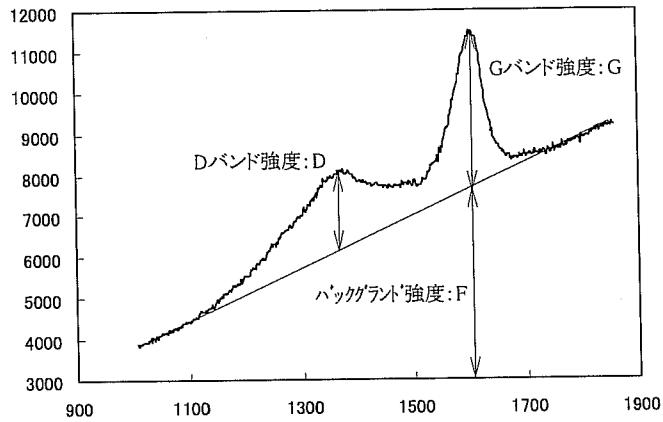


図6 LRMによる石炭の炭素構造スペクトル

表7 顕微レーザーラマン法による原炭の炭素構造評価パラメータ

Coals	R/F	CV	Coals	R/F	CV
SS001	0.61	1.022	SS021	0.95	0.823
SS002	0.22	0.292	SS022	0.68	0.844
SS003	0.58	0.723	SS023	0.24	0.221
SS004	0.69	0.895	SS024	0.34	0.477
SS005	0.18	0.347	SS025	0.31	0.241
SS006	0.31	1.306	SS026	0.27	0.429
SS007	0.40	0.956	SS027	0.76	1.207
SS008	0.51	1.149	SS028	0.56	0.776
SS009	0.25	0.532	SS029	0.24	0.323
SS010	0.26	0.336	SS030	0.22	0.139
SS011	0.23	0.587	SS031	0.51	2.153
SS012	0.34	1.475	SS032	0.48	1.113
SS013	0.58	1.014	SS033	0.26	0.457
SS014	0.47	1.090	SS034	0.22	0.273
SS015	0.51	1.237	SS035	1.39	1.030
SS016	0.26	0.553	SS036	0.92	1.144
SS017	0.21	0.227	SS037	5.32	0.555
SS018	0.47	0.952	SS038	0.35	1.864
SS019	1.00	0.944	SS039	0.38	0.567
SS020	0.48	0.923	SS040	0.22	0.233

このように、種々の分析手法により石炭の炭素構造は解明されつつあり、今後、炭素構造と燃焼性、あるいは種々の反応性との関連が明らかにされるであろう。

3.3 NO_x発生性に関する分析技術

石炭には通常、窒素分が 0.5~2.5% 程度（無水無灰基準）含まれている。微粉炭燃焼において生成する NO_x の 80~90% 以上は石炭中の窒素（Fuel N）の酸化による Fuel NO_x であり、Fuel N は NO_x 生成の主要な生成源である⁽¹³⁾。

Fuel NO_x の生成量は、燃焼初期に揮発する含窒素化学種（主に HCN, NH₃）の発生量によって主に決定される⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これらの化学種の発生量は石炭中窒素構造に起因すると考えられている。

石炭中の窒素化合物の形態分析は、溶剤抽出物の構造分析に始まり⁽¹⁷⁾、最近では X 線を利用した機器分析によりその解析技術は進歩し、多くの有用な情報が得られている⁽¹⁸⁾。図 7 には石炭の XPS による窒素結合形態の測定結果の例を示す。

石炭中の窒素は主にピロール型窒素、ピリジン型窒素、4 級アミン型窒素の 3 つの形態で存在していることがわかる。これらの含窒素化学種の挙動と窒素結合形態の関係は定量的に調べられ、4 級アミン型窒素が NH₃ に、ピリジン型窒素が HCN に転換し、ピロール型窒素は Char N としてチャーに残留しやすいことが推定されている⁽¹⁹⁾。

Fuel N から NO への転換経路は、図 8 のように表すことができる⁽²⁰⁾。 α は石炭中 Fuel-N のうち揮発分中に移行するものの割合、 η_1 は揮発分中窒素分（Volatile-N）が NO_x に転換する割合、 γ は、チャー中窒素分（Char-N）のうち燃焼によりガス相に転換するものの割合で、このうち NO_x に転換する割合を η_2 とすると、 $\gamma \cdot \eta_2$ が Char N から NO_x への転換率である。

図 8 の Fuel NO_x 生成経路に窒素結合形態の分解メカニズムを適用すると、NO_x 濃度予測指標（NO_x INDEX）を導くことができる⁽²¹⁾。

NO_x INDEX は、次式で表される。

$$\text{NO}_x \text{ INDEX} = \left(\frac{[Q_N] + [Pd_N] + [Pr_N]}{[C]} \right) \times \frac{[Q_N]}{([Pd_N] + [Pr_N]) + [C]} \quad (3)$$

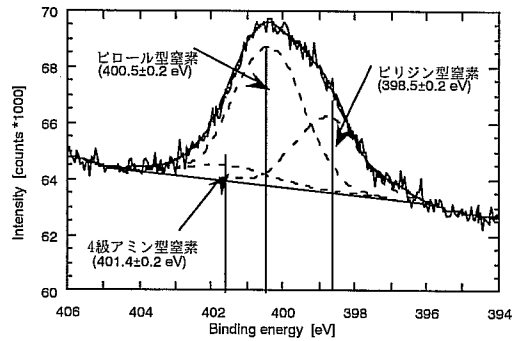


図 7 XPS による石炭中の窒素結合形態の分析

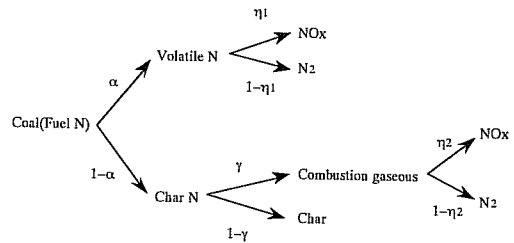


図 8 Fuel N から NO への転換経路

ここで $[Q_N]$ は 4 級アミン型窒素の含有割合(%), $[Pd_N]$ はピリジン型窒素の含有割合(%), $[Pr_N]$ はピロール型窒素の含有割合(%), $[C]$ は炭素含有量(%daf)である。

(3)式の第一項は、Volatile N として転換する Fuel N の割合を示し、第二項は NH₃ と HCN の生成比を示す。すなわち、Volatile N が多いほど、かつ NH₃/HCN 比が高い石炭ほど NO_x に転換する Fuel N の割合が少なくなることを示す。

このように石炭の化学構造と現象との関連を追及することにより、本質的な反応メカニズムを構築することができる。

3.4 スラッキング性に関する分析技術

気体燃料や液体燃料と石炭が決定的に異なるのは、「灰」の発生である。この「灰」は反応過程に影響を及ぼすだけでなく、ボイラ伝熱面

への付着や溶融，固着によって伝熱阻害を引き起こしたり，炉内への堆積により運転に支障を与えたりする。しかし，これらのメカニズムは非常に複雑なため，その解明は未だ不十分であり，現在も積極的に研究が行われている分野である。

従来手法（表 2）から得られる灰組成データは，石炭燃焼における灰生成，溶融，付着メカニズムを検討するにはあまりに巨視的であることが指摘されており，最近はより詳細な情報が得られる CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscopy) を用いた元素多点分析が試みられている⁽²²⁾。

コンピューター制御による SEM/EDX によって，石炭中の灰成分のみの元素組成や形状が自動測定される。EDX によって測定された Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe 及び Ba の各元

素の X 線強度データは，ZAF (Z = atomic number, A = absorption, and F = fluorescence) 補正を行い，各元素の重量割合を計算する。測定ポイント数は約 3,000 点で，測定結果は統計処理され，元素含有量分布を得ることができる。

このような CCSEM 分析によって得られる石炭中に含有する灰粒子に関する情報は次の 4 つである。

- (1) 粒径分布と形状係数分布
- (2) 元素組成分布
- (3) 鉱物形態分布
- (4) 灰存在状態

鉱物形態は QZ (Si を主体とする鉱物)，AS (粘土等の Alminosilicate 鉱物)，CA (Ca を主体とする鉱物)，CS (Ca を含んだ Alminosilicate 鉱物)，FE (Fe を主体とする鉱物)，FS (Fe を含んだ Alminosilicate 鉱物)，KN (アルカリ金属を

表 8 CCSEM による石炭中灰粒子の分析結果例 (抜粋)

粒子 No.	元素組成												平均粒径	面積	形状係数	鉱物形態	存在状態
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Ba	Ti					
1	0	0	39	52	1	3	0	0	0	1	3	1	1.3	1.3	1.7	Kaolinite	In
2	0	0	43	51	0	0	0	1	0	1	2	2	1.7	2.2	1.1	Kaolinite	In
3	7	0	22	65	1	0	0	1	4	0	0	0	1.8	2.5	1.9	Na Al/Si	In
4	0	3	19	54	0	3	0	7	0	0	0	14	1.2	1.1	2.2	Unclassified	In
5	0	0	15	80	0	0	3	0	0	1	0	1	1.2	1.2	1.3	Unclassified	In
6	1	6	17	5	25	0	1	0	41	0	0	4	3.5	9.7	1.5	Ca-Al-P	Ex
7	1	0	23	66	2	0	1	2	3	1	0	1	1.2	1.1	1.7	Al/Si	In
8	0	0	0	99	0	0	0	0	0	0	0	1	4.1	13.4	1.3	Quartz	In
9	0	9	32	47	0	0	0	0	2	0	0	10	2.0	3.3	1.1	Fe Al/Si	Ex
10	1	1	17	60	0	0	0	18	2	0	0	1	1.4	1.5	1.6	K Al/Si	Ex
11	0	0	37	57	0	4	0	1	0	0	0	1	1.9	2.7	1.4	Kaolinite	In
12	1	1	38	48	1	0	0	3	2	2	1	3	1.1	1.0	1.5	Kaolinite	Ex
13	0	2	5	0	30	0	0	0	61	0	2	0	2.5	5.1	1.2	Apatite	In
14	0	0	0	97	0	0	0	1	0	0	2	0	4.0	12.4	1.4	Quartz	Ex
15	0	8	21	48	1	1	7	0	5	0	0	9	1.6	1.9	1.5	Mixed Si	In
16	1	0	2	2	4	2	4	0	82	0	0	3	1.4	1.6	1.8	Calcite	In
17	0	0	14	64	0	0	0	19	2	1	0	0	4.9	19.2	1.4	Unclassified	In
18	2	1	6	89	0	0	0	0	0	0	1	1	6.0	27.9	1.2	Quartz	Ex
19	0	0	0	97	0	0	0	1	0	0	1	1	5.2	21.6	1.2	Quartz	Ex
20	0	0	0	3	1	2	0	2	89	1	1	1	7.0	38.4	1.3	Calcite	In
21	0	2	38	41	2	0	3	2	7	0	1	4	9.2	66.0	2.5	Ca Al/Si	In
22	0	0	42	54	0	2	0	0	1	0	0	1	15.5	189.9	1.5	Kaolinite	Ex
23	0	8	1	0	1	4	3	0	80	1	2	0	4.8	18.2	1.6	Dolomite	Ex
2999	1	5	11	33	0	2	0	0	47	0	1	0	59.6	2786.3	1.2	Ca Si-Rich	Ex
3000	1	0	42	51	0	0	2	0	2	1	0	1	79.6	4971.1	1.8	Kaolinite	Ex

んだ Alminosilicate 鉱物), UN (いずれにも分類されない鉱物) の 8 種類で分類する。

また、灰存在状態としては、Included 粒子 (灰粒子が石炭有機質中にあり、周囲を有機質で囲まれている)、Excluded 粒子 (石炭有機質から完全に独立している)、片刃粒子 (灰と石炭有機質が隣接して一つの粒子を形成しているが、灰の周囲を石炭有機質中が囲んでいない) の 3 つに分類する。

表 8 は、CCSEM の分析結果の一部を示したものである。測定粒子毎に、その元素組成、鉱物形態、灰存在状態、粒径等の情報が得られる。従来は、表 2 に示すようにマクロな組成しかわからなかったが、このマイクロ分析により、多くの情報を得ることができる。

図 9 には石炭中の灰の存在形態分布を示す。粒径が小さい灰粒子ほど Included 粒子として存在することがわかる。燃焼過程における灰の挙動は、灰の存在形態と粒径およびその組成に強

く依存すると考えられ、今後、実際の現象と CCSEM 分析の結果の関連を定量的に把握していくことが望まれる。

4 おわりに

微粉炭ボイラはハード面では成熟しつつある一方、ソフト (燃料) 面では、環境問題や省資源の観点からその最適制御、高効率・クリーン燃焼等の技術開発が未だ大いに必要とされている。

石炭の詳細な物性データは、今では反応メカニズムの解明や炭種の影響を論じる際には、欠かせない情報である。例えば、石炭の粒径、比表面積、細孔分布、密度等の物理的物性や炭素構造、官能基種類とその含有量、窒素・硫黄形態、鉱物種類とその含有割合といった化学的物性は、反応場における温度や流れに影響を及ぼす。将来の反応モデルには、化学構造の影響が組み込まれていくことであろう。

石炭は非常に複雑な不均一物質であるため、物理的・化学的にその全貌を解明することは困難であろう。しかし、最近の分析技術の進歩はめざましいものがあり、従来知り得なかった情報を得ることが可能となってきた。今後の高度な技術開発には、石炭を化学物質としてマイクロな観点でとらえ、それに関わる反応を本質的に理解するアプローチが必要であろう。

引用文献

- (1) 「産業燃焼技術」, JFRC編, (財) 省エネルギーセンター, (2000), 101
- (2) 成瀬, ケミカルエンジニアリング, 45, (2000), 186
- (3) Kambara, S. and Yamada, T., The effects of coal quality on power plants, EPRI 4th Int. Conf. Proceedings, (1994)
- (4) 成瀬, 燃焼研究, 124, (2001), 35
- (5) C.Karr, Jr. (Ed), Analytical Methods for Coal and Coal Products, (1978)
- (6) 野村, 村田, 日本エネルギー学会誌, 71, (1992), 1133

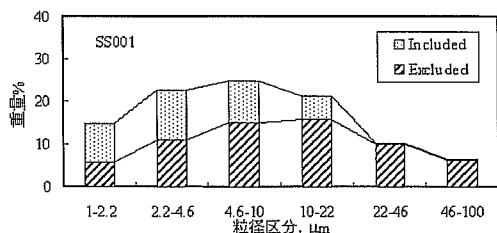
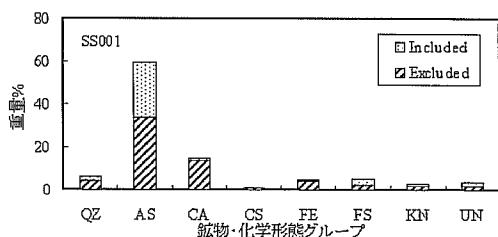


図 9 石灰中灰粒子の粒径と存在状態

- (7) 藤津,持田, 燃料協会誌, 64, (1985), 911
- (8) 藤本, 白石, 炭素, 167, (1995), 101
- (9) 神原,環境研究, 103, (1996), 26
- (10) 片桐, 炭素, 175, (1996), 304
- (11) 平成 11 年度石炭利用基盤技術開発報告書
(石炭利用品質影響評価), 石炭利用総合センター, (1999)
- (12) 神原ら, 石炭利用品質影響評価手法等に関する研究: 分析法の標準化, 第 10 回石炭利用技術会議前刷, 石炭利用総合センター,
(2000)
- (13) Pershing, D.W. and J.O.L Wendt, 16th Symp. (Int.) on Combust., (1976), 389
- (14) Axworthy, A.E. et al., Fuel, 57 (1978), 29
- (15) Chen, S.L. et al., Fuel, 61 (1982), 1218
- (16) 神原ら, 化学工学論文集, 19 (1993), 496
- (17) Winans, R.E. et al., Am. Chem. Soc. Div. of Petroleum Chem., 25, (1980), 262
- (18) Davidson, R.M., "Nitrogen in Coal", IEA Coal Research (1994)
- (19) Kambara, S. et al., Energy Fuels, 7, (1993), 1013
- (20) Pohl, J.H. and A.F. Sarofim, 16th Symp. (Int.) on Combust., (1976), 491
- (21) Kambara, S. et al., Fuel, 74, (1995), 1247
- (22) 平成 8 年度石炭利用基盤技術開発報告書
(石炭利用品質影響評価), 石炭利用総合センター, (1996)