石炭のクリーン利用に貢献する粉体・ナノテクノロジー

Powder Technology and Nono－Technology Contributed for Clean Utilization of Coal

牧野　尚夫[a)]・野田　直希[b)]
Hisao MAKINO, Dr., Naoki NODA

（財）電力中央研究所　エネルギー技術研究所
ａ）副所長　ｂ）主任研究員
Energy Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry
ａ）Associate Vice President, Deputy Director　ｂ）Research Scientist

１．はじめに

石炭は，石油や天然ガスなどの他の化石燃料に比べ非常に可採埋蔵量が多いことに加え，産出国に極端な偏りがなく，政情的に安定した国にも多く産出するため，供給安定性に優れた，今後重要なエネルギー源の１つと考えられている。

我が国における石炭の利用は，1970年代に起きた二度に亘るオイルショックの後，再び盛んになり，現在では，発電量の約25％が石炭に依存している状況になっている。

しかし，石炭は固体であるがゆえに，利用にあたっては取扱いに困難を伴い，その解決には粉体工学が大きな貢献をなしている。また，今後のさらなる石炭のクリーンかつ高度な利用にあたっては，粉体工学ならびにナノテクノロジーの果たす役割が，益々重要になってくるものと考えられる。

本稿では，石炭のクリーン利用に関して，粉体工学，ナノテクノロジーが，果たしている役割，さらには今後大きく期待されると思われる貢献内容について概説する。

２．既設微粉炭火力の概要と粉体・ナノテクノロジー

石炭の発電分野への利用において，現在最も良く用いられている我が国の微粉炭火力の代表的なフロー概要を図１に示す。石炭火力で使用するほぼ全部の石炭を輸入に頼っている我が国では，オーストラリアなどの産炭国から海上輸送により石炭を搬入し，港での揚炭，ベルトコンベアによる輸送を経て，発電所等の貯炭場にて保管する。使用時には，貯炭場から，まず粉砕機へと導入する。粉砕機では，石炭の空気搬送を可能にすると共に燃焼性を向上するため，中位径40μm程度の微粉炭を製造する。生成された微粉炭を，燃焼用空気の一部を用いて搬送し，バーナから火炉に噴出させ燃焼する。火炉では可燃分の99％以上が燃焼し，残った未燃分は不燃の灰分と共に，後流の排煙処理系

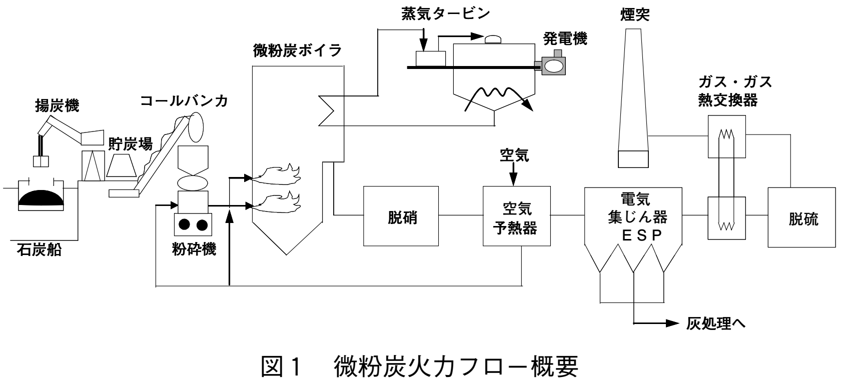


図１　微粉炭火力フロー概要

に送られる。環境対策用の排煙処理装置としては，触媒を用いて窒素酸化物（NOx）をアンモニアと反応させ分解する脱硝装置，粒子状物質を除去する電気集じん器，硫黄酸化物（SOx）を石灰石に吸収させて石膏として固定化する湿式の排煙脱硫装置の順に設置されている。なお脱硫装置は，湿式集じんの効果も有している。脱硫装置通過後のガスは，煙突より排出される。電気集じん器などで回収された石炭灰は，有効利用あるいは埋立処分されるため，空気輸送により灰処理系へと送られる。

以下に，この微粉炭火力のフローに従い，簡単な原理ならびに粉体・ナノテクノロジーとの関わりを述べる。

2.1　貯炭管理

発電所等に輸送された石炭は，搬送船からアンローダを用いて荷上げされ，ベルトコンベアにより貯炭場まで運ばれる。貯炭には，屋外貯炭方式と，サイロ等による屋内貯炭方式とが用いられるが，現在のところ屋外貯炭方式が主流となっている。そのため，小粒径の石炭粒子が強風の際に飛び散る可能性があり，それを抑制する炭塵飛散対策が必要となる。現在，界面活性剤の添加による飛散抑制や，遮風ネットの設置ならびにその構造の最適化などが行われている。また，炭塵飛散対策をより効果的に行うために，飛散状況を検知するシステムなどが種々開発され，最近では，レーザを用いた高度な炭塵飛散モニタリング法なども利用され始めている。

貯炭時のもう１つの問題点は，石炭の低温酸化による昇温に起因する自然発火現象である。石炭の低温酸化性および自然発火性は，石炭の種類や粒子径などによって大きく異なるため，各種石炭粒子に対して酸素中での昇温プロファイルからそれぞれの自然発火特性を予測する装置などが開発されている。この自然発火については，近年のエネルギー源多様化の流れから，自然発火しやすい低品位炭の利用が進められていることに伴い，一層，高度な評価技術の開発が望まれている。

2.2　粉砕装置

石炭を搬送かつ燃焼しやすくするために微粉化する粉砕装置としては，ボールミルまたはローラーミルが用いられる。この内，最近建設された火力では，ローラーミルを用いることが多くなっている。微粉炭の粒子径は，低NOx燃焼ならびに未燃損失の低減など，環境保全性にも大きく影響するため，その管理は非常に重要である。これまでは，中位径40μm程度が，燃焼特性と粉砕動力のバランスから考え最適とされていたが，最近，ミルの高度化ならびに超微粉利用時のNOx・灰中未燃分の低減効果を考慮し，中位径を10μm程度まで細かくして利用する技術なども提案されている。また，ミルの長時間使用による粉砕性の低下も解決すべき課題の一つである。ミルの性能管理としては，従来は，間欠的に微粉炭サンプルを採取し，その粒子径を測定することで管理していたが，近年，高度な燃焼制御が要求されるようになるに応じ，ミルから各バーナに微粉炭を分配する際の濃度差，粒径差までもが懸念される場合も生じており，オンラインの濃度・粒径測定装置の開発が望まれている。図２には，当所が開発した微粉炭濃度・粒度自動監視装置の概要を示す。本装置は，若干の改造を加えることにより微粉炭分析用試料の自動採取装置に適用することもでき，既に実際の発電所で用いられている。ただし，サンプリングによる測定であるため，測定時間を要することなど問題点もあり，今後はリアルタイムで

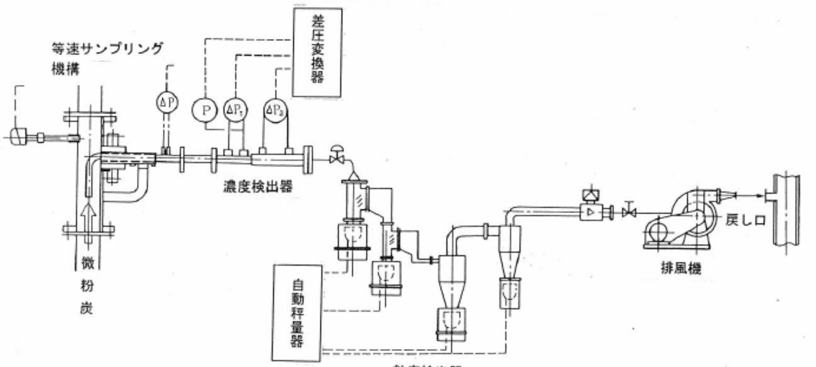


図２　微粉炭濃度・粒度自動監視装置

計測できる高度な技術開発が重要となる。

2.3 燃焼装置

燃焼器においては，高い燃焼効率だけでなく，窒素酸化物（NOx）の生成を抑制すると共に，生成石炭灰が有効利用しやすい性状になるよう灰中未燃分濃度を３％以下に調整するなど，高度な燃焼制御が必要となる。近年，微粉炭燃焼時の NOx と灰中未燃分を同時に低減するため，図３に示すような概念の燃焼火炎を実現することが重要とされている。すなわち，バーナ近傍の高温燃焼火炎の中に微粉炭粒子を長く滞留できるようにし，速やかな酸素消費による NOx 還元炎の効果的形成と石炭の燃焼促進を図る方法である。図４は，このような概念を実現できるように筆者らが考案したバーナの形状であり，CI- αバーナと呼ばれている。本バーナでは燃焼用空気について，噴出口の形状，バーナ各部注入空気の流量比，旋回強度を最適化することにより，バーナ近傍に再循環流を効果的に形成し，微粉炭粒子が長時間バーナ近傍に滞留できるようにしている。前述の，粉砕機での微粉炭粒子の微細化はこの効果をさらに高めることが可能になるため，NOx や灰中未燃分の低減に有効であると考えられている。

一方，今後の微粉炭火力においては，電力需要の状況に応じて負荷を調整することが重要となっている。微粉炭火力で負荷を下げるとバーナ内の微粉炭濃度が低下し，燃焼が不安定になるため，微粉炭をバーナ内の局所に濃縮させ，着火を安定させる技術が求められている。図５は，当所が CI- αバーナの微粉炭粒子濃縮用に開発した装置の例である。バーナ内に設置した流線形リングにより，微粉炭をバーナ外周部に濃縮できるようになっている。本リングの適用で，従来30％までしか下げられなかった微粉炭バーナの低負荷安定燃焼限界を，20％以下まで下げられるよう改善された。今後は，従来以上の頻繁な負荷変化，最低負荷時の切り下げ，ならびに起動時の助燃用油の節約など，

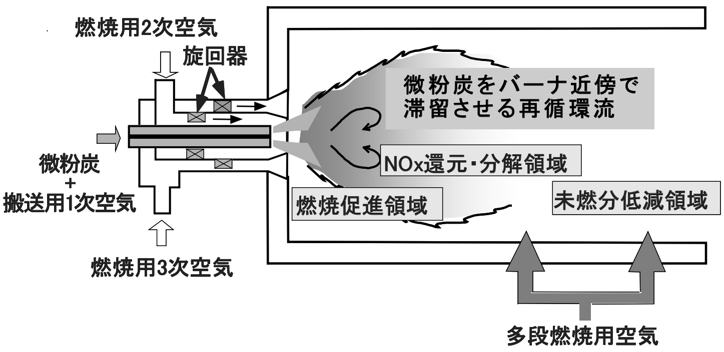


図３　新たな低 NOx 燃焼技術の概念

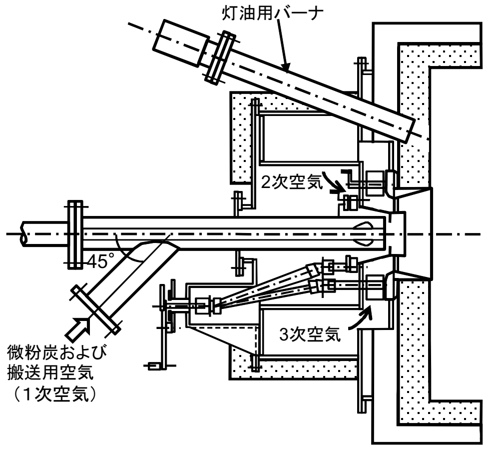


図４　新型低 NOx バーナ（CI- αバーナ）の構造

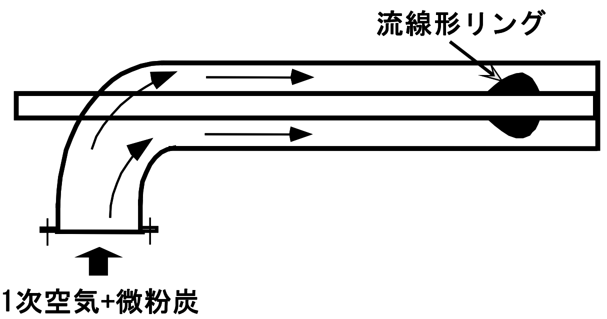


図５　CI- αバーナ用微粉炭濃縮装置の一例

微粉炭の低負荷燃焼の一層の高度化が求められている。当所でも，さらに性能の良い濃縮装置や安定燃焼技術の開発に着手している。

微粉炭の燃焼場においては，火炎内の粒子の大きさ，形状はその燃焼速度に大きく影響し，さらには生成石炭灰の形状とも関係が深いため，その正確な計測法が重要になりつつある。図６は，当所が現在，用いているSDPA（シャドウ・ドップラー粒子挙動分析計）の測定原理の概要と，その測定結果の一例を示している。まだ小型の火炎についてだけであるが，燃焼火炎内の微粉炭粒子（燃焼時に石炭灰粒子へと変化する）の形状ならびに粒径の変化を非接触で把握することが可能になっている。

2.4　脱硝装置

脱硝装置では，主にハニカム状に成型した触媒を用いて，NH_3と NOx を反応させており，触媒性能の向上ならびに性能維持が極めて重要な課題である。近年特に，長期間の使用による触媒の劣化が問題になっており，その原因としてシンタリングや被毒と共に，石炭灰粒子の付着による被覆の影響も懸念されている。当所で，脱硝装置触媒内の流れを解析した結果，図７に示すように入口部は乱流だが途中で層流に遷移すること，乱流状態の入口部では実際も微粒子の触媒への付着が多く，触媒の劣化が極端に激しくなっていることが明らかになっている。今後は，触媒劣化の抑制ならびに劣化触媒の効果的な再生方法の開発などが重要な課題となる。

2.5　電気集じん器

コロナ放電している電界内で，粒子を帯電捕集する電気集じん器は，圧力損失が低く，集じん性能も高いため，我が国のすべての微粉炭火力で用いられている。特に，近年では100℃で操作することにより，石炭灰の電気抵抗を下げて集じんしやすくする低々温電気集じん技術が導入され，一層高性能な信頼性の高い技術として確立されている。ただし，電気集じん器の集じん性能は，図８に示すように微粒子に対して低下し，粒径0.5μm付近では極小値を持つなど，粒子径によって大きく変化する。近年，PM2.5など微粒子による環境影響なども懸念されており，１μm以下のサブミクロン粒子の除去性能の改善が重要となっている。当所では，ろ過集じんの効果と電気集じんの効果を組み合わせた荷電粒子充填層集じん器を開発し，微粒子の除去性能を改善できることを明らかにしている。

2.6　脱硫装置

脱硫装置では，石灰石スラリーに硫黄酸化物（SOx）を吸収させて分離しており，スプレーや液柱方式など様々な気液の接触方式が用いられている。また，いずれの方式においても湿式集じんの効果を有するため，電気集じん器を通過した後の排ガス中に残存するばいじんの除去が行える。湿式集じんにおいても，微粒子は除去し難いという傾向はあるが，例えば，排ガスを水中にバグリングする方式が比較的集じん性能が高いことが判明するなど，それぞれの集じん

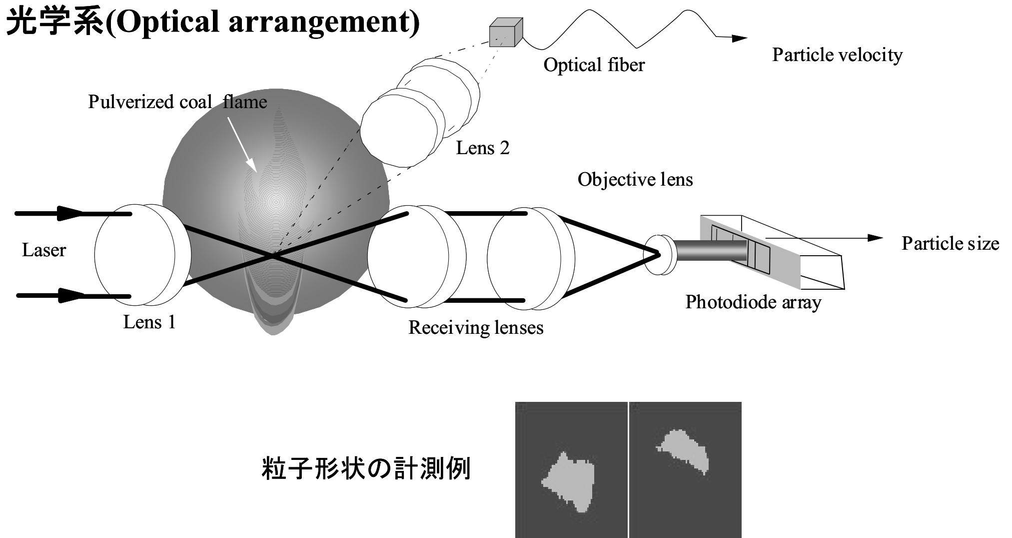
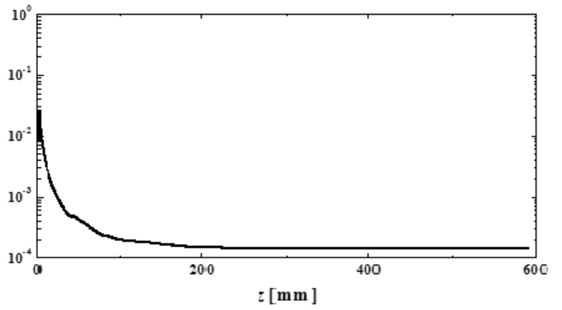


図６　SDPA の火炎内微粉炭粒子計測原理と計測例

(a) 主流流速分布



(b) 乱流強度の変化

図７　脱硝触媒用ハニカム内の流れの変化

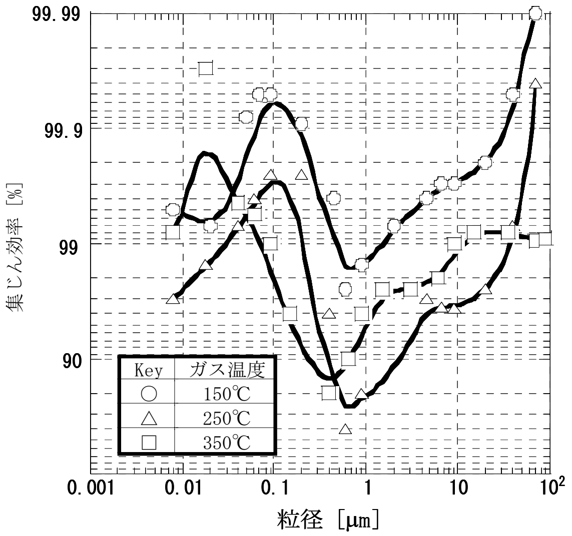


図８　電気集じん器の部分集じん率

性能も詳細に解明されつつある。

2.7　石炭灰処理

集じん器で捕集された石炭灰の処理にあたっては，現在，全排出量の約90％がセメント等に有効利用されている。但し，有効利用とは言うものの，実際には価値の低い粘土代替材料としての利用がほとんどであり，セメント混和材等への有価灰としての利用を拡大するためには，石炭灰性状を改善かつ均質化する必要がある。この際の管理指針としては，灰中未燃分濃度，ブレーン値，メチレンブルー吸着量などの石炭灰粒子の諸物性が，要求基準を充たすことである。このような品質の良い石炭灰を生成するため，燃焼制御による性状改善，ならびに分級などによる性状調整などが重要になっている。

また，近年，石炭灰が放置時に自然固着する現象が見られるようになり，灰処理装置内部等での詰まり対策などが重要になっている。当所では灰の固着過程を解明する研究を近年実施し，図９に示すようなビカー針を用いた方式での固着特性評価により，石炭灰粒子表面に遊離硫酸が多く含まれると固着しやすくなること，粒子径の小さな石炭灰ほど固着が早く進行することなどを，明らかにしている。今後は，より詳細な固着現象の解明と固着対策の最適化のため，石炭灰の固着性を容易かつ定量的に評価できる手法の開発および固着抑制技術の確立を図る予定である。

2.8　微量物質対策

最近の環境保全に対する関心の高まりから，これまで環境汚染質としての主な検討対象であったSOx, NOx，ばいじんに加え，水銀，セレンおよびホウ素などの微量物質が注目されている。中でも水銀は，燃焼場で揮発する割合が高いため，排ガス中に含まれ排出する量が注目されている。我が国の発電所では現在のところ，湿式排煙脱硫装置が水銀の吸収効果を持つことなどにより，排出量はかなり低く抑えられているが，アメリカ，中国などでは，我が国よりもはるかに高い濃度で排出されていることが判明している。今後一層の，水銀の排出抑制のため，固体の吸収剤や，水銀を水に吸収しやすい形態に転換する酸化触媒などの開発が始められている。これらの固体吸収剤や触媒の

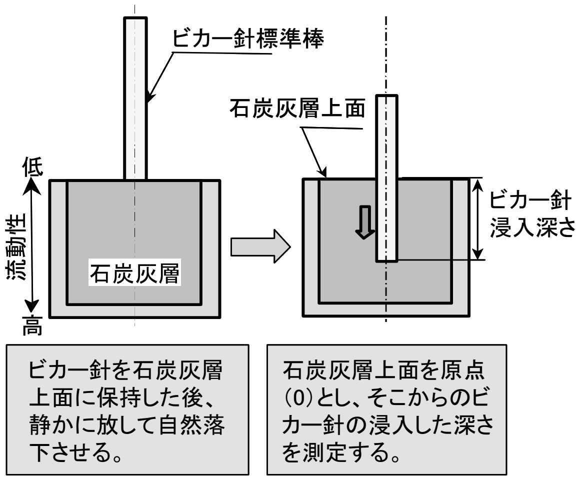


図９　石炭灰固着評価装置

性能向上などのためには，それぞれを微粒子化することやナノ構造の最適化などが重要であり，鋭意，検討が進められている。

既設の微粉炭火力においては，粉体工学自身は様々な観点から重要な技術となっているが，まだナノテクノロジーという視点では，固体吸収剤や触媒などの高機能材料で活用の可能性が見出されるレベルである。今後，さらなる技術の高度化に伴い，ナノテクノロジーを活用する必要性が広がってくるものと期待される。

3．新型石炭火力の概要と粉体・ナノテクノロジー

石炭は化石燃料の中でも炭素含有率が高い燃料であるため，地球温暖化に影響の大きな二酸化炭素の排出量が多いという欠点がある。このような観点から，石炭火力においても発電効率を向上させることにより使用石炭量を減少させ，二酸化炭素排出量を低減する試みが続けられている。2章で述べた微粉炭火力に対しては，蒸気条件の高温・高圧化などによる効率向上が図られているが，高温用材料の耐用限界などの問題もあり，至近年の極端な効率向上は難しい状況にある。そこで，一層の効率向上のために，次に述べる石炭ガス化複合発電や石炭ガス化燃料電池複合発電などの新しい発電システムの開発が期待されている。

ここでは，この二つの新しい発電システムの概要と，それらにおける粉体・ナノテクノロジーの役割を述べる。

3.1　石炭ガス化複合発電

石炭ガス化複合発電では，図10に示すように石炭を低空気比でガス化し，発生ガス中の粒子状物質や硫化水素などの不純物を除いた後，ガスタービンで燃焼し，生成した高温ガスで直接ガスタービンを作動し発電する。さらに，その廃熱を蒸気で回収し，蒸気タービンでも発電する。このようにガスタービンと蒸気タービンという二種の発電機を複合させているために高効率が期待できる方式である。石炭をガス化するまでの貯炭管理や前処理については，基本的に微粉炭火力と大きな差は生じない。また，ガス化炉についても，燃焼装置とは空気比の違い，圧力条件の違いなどはあるものの，高温の酸化反応という点では共通している。そこで，本方式に特徴的に関わる粉体技術としては，まず第一に，ガスタービン上流にて高温・高圧条件のガスを集じんする必要から開発が進められている，セラミックフィルタや金属フィルタなどの高温集じん技術が挙げられる。既に，集じん性能的には十分に需要を充たすものが開発されているが，今後の課題としては長期使用時の寿命延伸が最重要となる。

一方，硫化水素やハロゲン化合物などの除去には，発電効率向上の観点から乾式の処理技術が注目されている。現在，脱硫に関しては鉄系あるいは鉄・亜鉛系の吸収剤の開発が盛んに進められており，微粉炭火力で用いられる脱硝触媒と同様のハニカム形状に調整された吸収剤の使用が期待されている。ハロゲン化合物の除去に対しては，アルミン酸ナトリウム吸収剤などの開発が進められている。このような固体吸収剤においては，元の粒子を微細化することで大きく性能を向上させることができ，また粒子内の細孔構造制御も重要課題であるが，脱硝触媒と同様に，シンタリング等による劣化の抑制も不可欠であり，その点も含めた，粒子径や細孔構造の最適化が進められている。

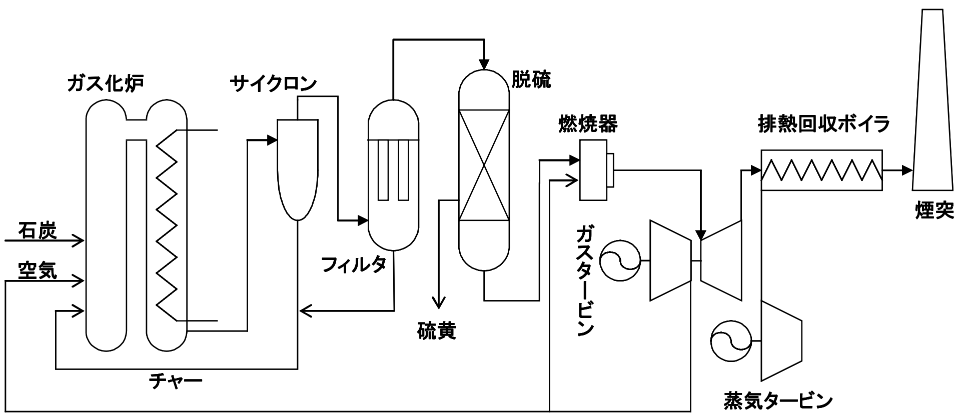


図10　石炭ガス化複合発電システム

3.2 石炭ガス化燃料電池複合発電

燃料電池はガス燃料の持っている化学的エネルギーを直接電気に変換するもので，基本的に水の電気分解の逆反応で発電している。直接発電方式であるため，高い発電効率が期待できる。石炭を利用する場合には，図11に示すように，3.1節の石炭ガス化複合発電と同様の方法で発生させた精製石炭ガスを，燃料電池に導入させて発電すると共に，その後流ではタービンを用いた発電を行い，高効率を達成している。基本的にガス化やガス精製技術は3.1節のシステムと大きな違いはない。燃料電池の型式としては，発電用には効率の良い高温形が注目されており，溶融炭酸塩を用いた方式の開発が最も進んでいる。溶融炭酸塩形燃料電池本体においては，電極にニッケル系の粒子が用いられており，その微細構造の評価・制御などが課題となっているため，まさにナノ領域を含めた粉体工学が重要となる。

また，より高温で作動する固体酸化物形燃料電池は，さらなる高効率が期待できる方式であるが，すべてを固体材料で作成するため，材料間の接触抵抗の低減，異なる材料の熱膨張率の差異の制御などが必要となり，原料となる粉体材料の調整ならびに成型後の性能の維持など，粉体工学ならびにナノテクノロジーの果たすべき役割は大きい。

4．火力発電システム以外での粉体・ナノテクノロジー関連課題

これまで我が国では，比較的品位の良い燃料を輸入して利用していたため，我々の技術開発課題のほとんどは火力発電所内の技術に限定されていた。しかし，近年の世界的レベルでの化石燃料使用量の増大は，山元での前処理が必要な高水分の褐炭や亜瀝青炭の利用も必要となる状況を招きつつある。

当所では，高水分石炭から水分を除去して使いやすくする際の所要動力を低減させるため，DME（ジメチルエーテル）を水抽出溶媒とした常温作動の技術を考案し，検討を進めている[7)]。本技術は図12に示すように，常温ではガスのDMEを加圧・液化し，高水分炭と接触させ，水を抽出した後，石炭と分離し，減圧によりDMEはガス化され，液状の水を回収する方式である。DMEは再度，加圧・液化し，循環使用される。本技術では，石炭の微細孔に含まれる水分も抽出できるため，かなり高い脱水性能を有しており，また既存の脱水技術の約半分の所要動力で脱水できることが明らかになっている。本技術は，下水汚泥など高含水バイオマスの脱水や油分抽出にも適用できるため，循環型社会の構築を通しての地球環境問題解決にも有効な技術であり，急速に開発が進められている。

一方，地球温暖化の主な原因と考えられている二酸化炭素排出量の増大は，火力発電所から排出される二酸化炭素の回収ならびに地中などへの貯留技術が検討され始める状況にも至っている。このように近年の急激な状況の変化は，従来の火力発電所の枠に入らない領域における開発課題の重要性も増大させている。

二酸化炭素の回収・貯留については，近年急速に検討が進められ始めたが，大きな課題として，回収時の所要動力の低減や，貯留後の二酸化炭素の挙動把握な

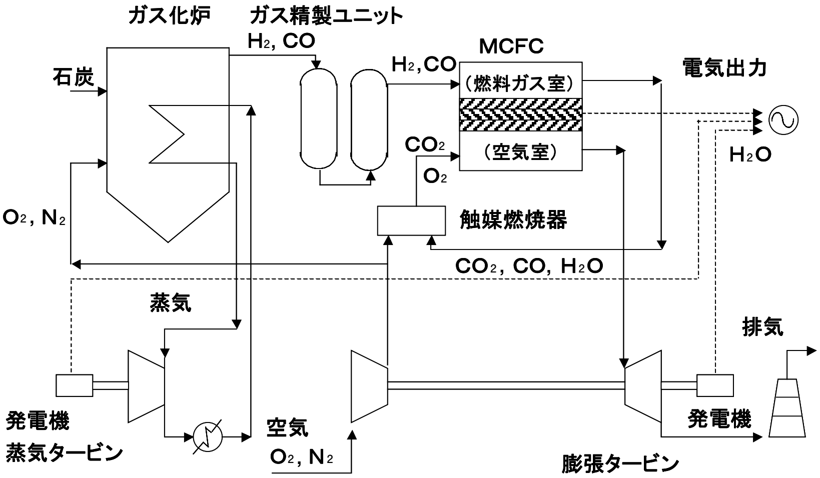


図11　石炭ガス化 MCFC 複合発電システム

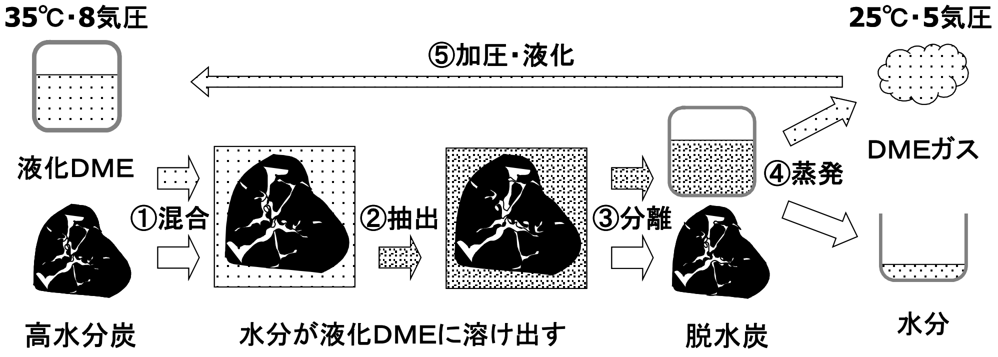


図12　DME 脱水法の概念

どが挙げられる。二酸化炭素回収のための高温水素（または CO_2）分離膜の開発や，石炭層への CO_2固定化時に重要となる石炭微細孔への CO_2吸着現象の解明など，粉体・ナノテクノロジーの果たす役割は益々大きくなると思われる。

5．おわりに

今後の重要なエネルギー源である石炭の発電分野への利用を例に，粉体技術，ナノテクノロジーとの関わり，ならびに今後期待される役割を述べた。石炭は固体であるがゆえに粉体技術との関わりが極めて深く，そのような観点から粉体工学の果たすべき役割も多い。これに対して，関連技術の開発者には，今までのところ，粉体工学の専門家が少ないのが現状である。粉体工学的視点からの新たな検討を加えることによって，大幅な技術革新が期待できると思われる点が多いことに加え，さらに斬新なテーマも発掘される可能性を有していると思われる。特に，近年急速な進歩を示しているナノテクノロジーの利用は，技術の大幅な高度化の可能性を秘めており，今後の大いなる進展が期待される。

本論文が，石炭利用分野における，粉体・ナノテクノロジーを活用した次世代の高度技術開発・製品開発へと発展する一助となれば幸いである。

［参考文献］

1）電中研レビューNo.46“微粉炭火力発電技術の高度化”（2002）
2）粉体工学会誌 Vol.32, No.4, pp222-228（1995）
3）火力原子力発電 Vol.46, No.12, pp80-87（1995）
4）日本機械学会論文集（B編）Vol.68, No.2, pp306-312（2002）
5）化学工学 Vol.51, No.7, pp523-526（1987）
6）粉体工学会誌 Vol.38, No.9, pp652-658（2001）
7）Adsorption Vol.14, pp467～473（2008）

Captions

Fig. 1　Flow of pulverized coal combustion power plant
Fig. 2　On-line measurement method of pulverized coal concentration and particle size distribution
Fig. 3　Concept of advanced low NOx combustion technology for pulverized coal
Fig. 4　Details of advanced low NOx burner（CI-α Burner）
Fig. 5　Ex angle of pulverized coal concentration method of CI-α Burner
Fig. 6　Measurement example and concept of SDPA for pulverized coal particle in flame
Fig. 7　Trend of flow pattern in catalyst for de NOx
Fig. 8　Fractional collection efficiency of ESP
Fig. 9　Estimation method for hardening phenomenon of fly ash particle
Fig. 10　Flow of integrated coal gasification combined cycle
Fig. 11　Flow of integrated coal gasification and molten carbonate fuel cell combined cycle
Fig. 12　Concept of de-moisture technology by extraction of DME