付着堆積したすすの燃焼特性*

西 田 修 身** 原 野 亘***
西 岡 英 信****

Combustion Characteristics of Soot Attached and Deposited on the Solid Body

By Osami Nishida, Wataru Harano, Hidenobu Nishioka

The flame-spreading phenomenon of combustible soot deposited on the flat plate is one of the basic problems in fire research. The study of the mechanism of burning of the soot deposited on the flat plate and glass wool was done. Therefore, in order to elucidate the soot fire mechanism, it is very important to measure the dissipation rate and luminous intensities profiles of soots. The experimental samples were taken out of the soot formed from various fuel oils and the soot emitted from various combustors. The value of chemical analysis of all the samples was checked quantitatively, in advance of the experiments.

The main results obtained are as follows:

- (1) The values of C/H and C/O in the soot formed decrease as the quality of fuel oil deteriorates.
- (2) The C/H value of soots after washing by water (Exhaust gas economizer) is relatively smaller compared with that before washing in water. The chemical reaction rate increases in accordance with the decrease of C/H value.
- (3) The combustion rate and Surface 1st damköhler number of the soot deposited increase as C/H value decreases.
- (4) The burning period of the soot becomes shorter as the thickness of attaching plate for soot becomes smaller.
- (5) The combustion rate rises the more acceleratedly because of the catalyzing reaction as the content of alkali or alkaline earth metals is higher.

1. ま え が き

燃焼による排ガスからの熱回収技術が種々の熱交換器によって、実用に供されている。しかしながら、排ガス中にはすすと称する多種類の高沸点炭化水素分が存在している。さらに低質燃料油使用時には種々の金属物質がすす中にも残存されている。これ

らすすが熱交換器表面に付着堆積すると、熱移動を妨げたり、腐食の原因となり、さらにすすが燃焼を起こし、システム全体にわたって、大きな損傷を起こすことは周知のことである^{1)・2)}。とくに、管表面に付着したすすの燃焼は複雑な現象を呈するため、基礎的な解明がほとんどのされていないのが実状である。そこで生成状態の異なったすす、並びに排エコ水洗前後のすすを中心に成分分析をしたうえで、燃焼性並びに燃焼速度(燃え広がり)を、基礎的な実験方法によって測定する^{3)~6)}とともに、アルカリ系金属の添加によるすすの触媒反応効果⁷⁾について検討を行った。

*原稿受付 平成5年6月28日

平成4年秋季、平成5年春季学術講演

(平成4年11月11日、平成5年5月26日)

**正会員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)

***神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)

****学生会員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)

2. 実験装置および方法

付着堆積したすすの燃焼状態を測定するため、主に図1のような、小型急速加熱炉を用いた。炉体は内径36mm、長さ405mmの透明パイレックス製で、水平または垂直状態に設置可能である。炉内の空気流速並びに空気温度は任意に変えることができる。

図1 小型急速加熱装置

図2は、加熱によってすすの燃焼割合を重量法で測定する装置である。

図2 すす燃焼割合（重量法）の測定装置

小型急速加熱炉を垂直にして、天秤から炉内にピアノ線にて吊るした容器に一定量秤量したすすを設置する。天秤の他方はひずみゲージに接続し、加熱前の状態で天秤を釣り合わせる（スプリング薄板に曲げ応力が加わった状態）。

すすの燃焼にともない重量が減少すると、ストレンゲージ端部ピアノ線の引張り力の減衰によって、スプリング薄板の曲げがもとに戻ろうとする。ひずみ量はアンプを経て電圧信号となって出力される。

このひずみ量から重量変化を調べた。炉内温度をC-A熱電対により測定し、各データをチャートレコードにより記録した。

また加熱炉としては図3に示すような、内径150mmの縦形透明パイレックスガラス製を用いた¹⁾。

① Air - Blower	⑥ Micro Heater
② Orifice Flowmeter	⑦ CA Thermocouple
③ Float Type Flowmeter	⑧ Heat Insulation (Fiberfrax)
④ Air - Heating Furnace	⑨ Coating Material
⑤ Siliconit (SiC)	⑩ Combustion Chamber (Pyrex Glass)

図3 大型加熱炉

3. 試料（各種すす）の要目および分析結果

表1の試料は種々の燃焼機関および運転条件のもとで、生成したすす（Sample A～F）であり、X線分析による性状結果を示した。すす中には炭素以外に、Fe, S, V, Si, およびCa等の種々の金属物質が含まれている。高質燃料である灯油やA重油を使用して生成されたすす（Sample B, C, E, F）は、低質油使用によるすす（Sample A, D）よりは、比較的炭素含有量が高くS, Vの含有量が低い値を示す。参考までにSample A（重油によるすす）のX線分析によるスペクトル線図の一例を図4に示す。

さらに表2(a)(b)に示した試料については、より詳細に元素分析（炭素、水素、窒素、酸素）および残留灰分中の金属分析した結果を記した。試料G, H, K, LおよびMは低質燃料油使用の実船の排ガスエコノマイザーから採集したすすであり、試料JおよびNは研究室で発生したすすである。

試料J, Nの炭素分は極めて多いが、他の試料の炭素分はJ, Nの約半分である。しかし酸素分は試料G, H, K, L, Mは高く試料J, Nは低い値を示す。

表1 すずサンプルの要目と分析結果

試料名	Sample A	Sample B	Sample C
燃焼装置	Diesel Eng. 2000PS	実験用ボイラ	実験用ボイラ
燃料	重油	灯油	灯油
採集場所	エコマイザー フィン付着部	火炉ののぞき窓 温度計付着部	ボイラ出口煙道 付着部
流体温度	150~200℃	1800~2000℃	300~400℃
運転条件		空気過剰率0.5~0.6, 油圧8K	火炉出口に2次空気 入れて運転
C	52.272(%)	71.172(%)	67.476(%)
Fe	0.7	0.011	5.906
S	3.447	0.019	0.065
Al	1.328	4.188	0.122
V	0.283	0.001	0.0006
Si	0.028	0.09	5.966
Ca			
合計	58.057 (%)	75.470 (%)	79.471 (%)

試料名	Sample D	Sample E	Sample F
燃焼装置	Diesel Eng.4000PS	テスト炉用バーナ	回転霧化式バーナ
燃料	重油	灯油	A重油
採集場所	エコマイザー フィン付着部	2段燃焼炉の1段目炉 壁及びフランジ付着部	実験炉出口煙道 付着部
流体温度	150~180℃	1000~1200℃	200~400℃
運転条件	2999G/T 内航タンカー	空気過剰率 0.2~0.6	燃料2.3 L _N /h 空気2.5 L _N /min
C	33.155(%)	76.579(%)	63.803(%)
Fe	0.025	0.001	0.002
S	0.546	0.003	0.022
Al	0.336	0.162	0.088
V	0.31	0.003	0.001
Si	3.595	3.753	3.569
Ca	0.242	0.004	0.001
合計	38.207(%)	79.505(%)	67.487(%)

な実験を行った。

表2(a) すずサンプルの要目

Sample	採集場所
G	Diesel Eng'(4万トンタンカー),燃料は重油(2500~3000sec,RW#1) 使用時の排エコ水洗前の最下部より採集
H	Diesel Eng'(4万トンタンカー),燃料は重油(2500~3000sec,RW#1) 使用時の排エコ水洗後の最下部より採集
J	Aoi噴霧火災煙道内金網メッシュで捕集
K	コンボジットボイラ (油焚きと排エコ型)の入口部
L	コンボジットボイラ (油焚きと排エコ型)の出口部
M	熱媒式エコマイザーフィンチューブ部(船用) 主機 Diesel Eng' 1400PS (1500sec,RW#1 Coil 使用) 管内流体温度140℃~170℃ スートブロー水洗は一度も実施していない 船種 499G/L内航タンカー
N	C ₂ H ₂ ガス火炎からのすす

表2(b) 各種試料(すす)の分析結果

試料名	G	H	J	K	L	M	N
硫黄分 (LECO 庫通燃焼法) 質量%	4.59	5.23	1.21	7.58	8.56	8.2	0
元素分析 (炭素・水素 実測)							
炭素分 質量%	41.78	38.55	90.7	47.61	42.92	47.53	91.83
水素分 質量%	1.86	2.19	1.16	2.21	2.27	1.73	1.38
窒素分 質量%	0.96	0.78	0.31	1.57	1.5	1.01	0.21
酸素分 質量%	38.31	37.39	3.4	39.3	41.17	36.26	4.14
C/H	22.46	17.6	78.19	21.54	18.9	27.47	66.54
C/O	1.09	1.03	26.67	1.21	1.04	1.31	22.18
灰分 質量%	19.12	12.31	34.39	7.1	9.21	20.1	3.28
灰分中の金属 質量%							
分析 (ICP法) (検出限界)							
Ca (1.0)	21.1	13.7		23	23.2	27.6	
Ba (0.5)							
B (0.5)							
Si (0.5)	0.6	0.8		1	1.8	0.8	
Mg (0.5)							
Mo (0.5)							
P (0.5)						1.4	
Zn (0.5)			1			1.2	
Cu (0.3)							
Al (0.5)							
Mn (0.5)							
Fe (1.0)	12.6	27.9	65.8	1.2	1.6	3	
Cr (0.5)							
Pb (0.5)							
Li (1.0)							
V (0.3)	3.6	2.9		10	9.4	5.8	
Ni (0.5)	0.7	0.9		1.7	1.6	1.5	
Sn (0.5)							
Cd (0.5)							

4. 実験結果および考察

4.1 燃焼度と熱的性質

前述の表に示した主なすすについて、一定量秤量し、縦形の小型急速加熱炉に吊るし、重量変化の測定から燃焼度(y)を測定した。なお、燃焼度(y)はつぎのように定義した。

$$y = \frac{W_t - W}{W_0 - W}$$

ここに、W₀は燃焼前の試料重量、W_tは時間t秒後における試料重量、Wは燃焼終了後の試料重量をそれぞれ示す。図5は炉内温度(T)の逆数に対して、各試料の燃焼度の逆数値をプロットしたものであり、

図4 X線分析によるスペクトル線図(Sample A)

例えば、試料J, Nの炭素・水素比(C/H)および炭素・酸素比(C/O)は試料G, H, K, L, Mに比べ高い値を示す。試料G, Hは同一燃料の燃焼より発生したすすであるが、熱交換器の水洗前後でC/Hが異なり、水洗後のC/Hは小さくなっている。試料N以外は燃料中のイオウ分がすす中にも残存している。試料G, H, K, L, Mの灰分中の含有金属物質としては、Ca, Si, V, Niが析出された。

以上、13種類のすすについて、燃焼状態の基礎的

図5 アレニウム型の温度変化に対するすすの燃焼割合

活性化エネルギー (E : kJ/mol) も併記した。参考までに、一般家庭で使用している木炭(Char Coal)についても測定したので併記した。またSample IはJと同一定常噴霧火炎からの生成すすであるが、Jより上流側で採取した試料である。図より勾配が小さいほど活性化エネルギー (E : kJ/mol) は小さくなる。活性化エネルギーは次の順に低くなっており、Sample Dは反応性の高いすすであることがいえる。

Sample E (テスト炉用バーナで灯油を使用したすす) > Sample B (実験用ボイラで灯油を使用したすす) > Sample F (回転霧化式バーナでA重油を使用したすす) > Sample C (実験用ボイラで灯油を使用した場合の煙道部のすす) > Sample A (2000psのディーゼル機関で重油を使用したすす) > Sample D (4000psのディーゼル機関で重油を使用したすす)

ゆえに、燃料油の粗悪化が進むほど、生成されたすすの炭素・水素比 (C/H) が小さくなる傾向にあり、すすの発熱量が増し、水性ガス反応を誘引しやすいため、反応性が高いことがいえる。

また、低質燃料油によるすすの水洗前後(Sample G, H) とA重油によるすす (Sample I, J) では、活性化エネルギーの大きいものからの順序は次のよう

になる。

Sample I, J (定常噴霧バーナでA重油によるすす) > Sample G (4万トンタンカーで重油 (2500 ~ 3000sec) 使用によるすすで水洗前の状態) > Sample H (Sample Gと同条件であるが水洗後のすす)

すなわち、同一条件で生成し、排エコに付着堆積したすすでも、水洗前・後で表2 (b) に示すように、 C/H が大きく異なる。水洗後のすすは多量の水分を含有し、 C が小さくなり、発熱量も増加し、水性ガス反応の生じやすい状況下であるため、反応性が高いことがいえる。

すすの熱的特性を把握するために、示差熱分析計で測定した結果を図6 (a) (b) に示す。測定条件は昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 一定とし、 550°C まで加熱した。図中TG(mg)は熱重量変化、DTA(micro V)は相対的な熱発生量をそれぞれ示す。(a)図は炭素・水素比の大きい試料 (J, N) であり、TGはほとんど変化しない。しかしながら、(b)図のように、 C/H の小さい試料 (K, L, N) のTGは250

(a)

(b)

図6 示差熱分析結果

℃付近より急に減少する。同時に熱発生量も増加する。

4.2 燃え拡がり 平板上に付着堆積したすすの燃え拡がりを測定するために、図3のような大型加熱炉内で、付着堆積したすすの着火から燃え拡がり、さらに燃焼が終了するまでの状況を時々刻々写真撮影した。

試料は透明パイレックスガラス製の平板（母材：縦9.0 cm×横幅8.0 cm，厚さ（Pg）0.32, 0.50および1.05cmの3種類）に直径約25mmの円形にすすを付着させた。試料には最も活性化エネルギーの小さいSample H（重油（2500～3000sec）使用によるすすの水洗後の試料）を用い、炉内空気温度（ T_F ）560℃，流速（ V_A ）0.37m/sec一定のもとで実験をした。

図7は母材の厚さ0.5 cmに、0.5 mmの厚さ（ δ ）で付着堆積したすす（Sample H）が高温度場で着火、燃え拡がり、燃焼終了までの変化を直接写真撮影した結果の一例である。着火（後述図8中のI）は開始後図中①の0.12分後、付着部の先端で生じ、火花を散らしながら激しく燃焼し、全体に渡って燃え拡がる。ほぼ図中⑤の1.12分後に燃焼が終了（後

図8 母材厚みおよびすす付着厚さによるすすの着火・燃焼および灰の挙動

図7 すす燃焼の直接写真撮影 Sample H, $V_A = 0.37 \text{ m/sec}$, $T_F = 560^\circ\text{C}$, $P_g = 0.5 \text{ cm}$, $\delta = 0.5 \text{ mm}$

述図8中のF)し、灰分が残存する。特に付着外周部の燃焼が活発で、燃焼後の灰分がはがれやすい。すすの着火から燃焼終了までは発光強度をフォトマルにて測定し、燃焼終了からの灰分が剥がれる状況は光透過量より相対的に測定した。

図8には、母材の厚さ (P_g : cm) および付着すすの体積厚さ (δ : mm) を種々変えた場合の燃焼状態を示した。図中Iはすすの着火した時間、およびFは着火後燃え広がりが燃焼が終了した時間である。燃焼が終了した後、灰分が茶褐色(残炭形すすを含む)からねずみ色の灰に変わり、変化がみられなくなった状態の時間がA点である。図より母材の厚みが薄くなるほど着火が早く、燃焼終了時間が短くなる。初期すす堆積量が多いほど、燃焼後の灰が剥がれやすい。

図9は、すすの燃え広がり速度を母材厚さに対して示した。図より母材厚さが厚くなるほど、すすの燃え広がり速度が小さくなる。とくに母材が $P_g = 0.5$ cmより厚くなると、すす付着厚さが薄い場合顕著である。しかし母材厚さが $P_g = 0.5$ cmより薄くなると反対の傾向を示す。

横形の小型加熱炉内の空気流速 (V_A) 0.25m/sec、炉内温度 (T_F) 700°C一定のもとで、平板上に付着堆積したすす (Sample G~N) の燃焼特性を調べた。

図9 母材厚み (P_g) およびすす付着厚さ (δ) によるすす燃え広がり速度の関係

図10はC/Hに対する燃焼速度 ($\dot{m}$: g/m²·s) を母材厚み (P_g : cm) を0.2, 0.5と変えた場合について示した。図より、C/Hが小さく、母材厚みが薄い方が燃焼速度が大きくなる。これはすすの発熱量の違いによるものと、母材厚さによる母材内の熱伝達速度の違いによるものである。さらにC/H

図10 炭素・水素比に対する燃焼速度

の小さいすすでは水性ガス反応が促進されやすい雰囲気であると考えられる。

図11は表面第一ダムケラー数 (D_{1s}) に対する無次元燃焼速度 ($\dot{M}$) を示した。なお、表面第一ダムケラー数 (D_{1s}) はすすの着火および燃焼性の目安となる無次元数であり、すす付着面での可燃蒸気

図11 表面第一ダムケラー数に対する無次元燃焼速度

ガスの流れの特性時間 (τ_a) とすすの化学反応的な特性時間 (τ_c) の比で定義した。図は両対数グラフ上に示したが、一直線上に乗る。炭素・水素比の大きいすすは D_{fs} , M も低く、炭素・水素比の小さいすすは D_{fs} , M も高くなる。C/H の小さいすすは、大きいすすに比べ、化学反応による特性時間が短くなるため D_{fs} は大きくなる。

4.3 アルカリ系金属の添加による効果

燃焼火炎から排出されるすす量を低減させる一方策には、アルカリ系金属類を添加する場合がある。その効用は触媒反応によることが大きいとされている⁷⁾。

本研究では燃料中の金属（アルカリ土類）がすす中にも含有されている事は前述の表中に示した。すす中の金属が燃焼におよぼす影響を調べるために、まずアセチレン火炎からのすす（試料N）にアルカリ系金属を添加する事によって、すす燃焼への効果を調べた。図12はKOH, KClおよびNaClの添加含有量に対するすすの燃焼速度 ($m: g/m^2s$) を測定した結果を示した。図による添加量の増加とともに燃焼速度が直線的に増している。

図12 アルカリ系金属添加によるすすの燃焼速度

5. ま と め

種々の燃料油から生成されたすす、並びに任意の場所から採集したすすについて、基礎的立場からすすの燃焼性および燃え広がり（燃焼速度）並びにすす中のアルカリ系金属の効果等を測定した結果、次のようなことがいえる。

(1) 使用燃料油の違いによって、生成されるすす

の炭素・水素比が随分異なる。低質燃料からのすすほど、炭素・水素比および炭素・酸素比が低い値を示した。

- (2) 噴霧燃焼において、重質油燃料の燃焼によって生成したすすは軽質油の場合に比べ、すす中の炭素含有量は少なく、活性化エネルギーが小さく反応性が高いことがいえる。
- (3) ディーゼル機関におけるC重油からのすすは排エコの水洗前後ですすの成分が異なる。水洗後のすすは水洗前のすすに比べ、炭素含有量は少なくなるが水素含有量は増加する。ゆえに炭素・水素比 (C/H) が小さくなる。
- (4) 水洗後のすすは水洗前のすすに比べ活性化エネルギーが小さく、反応性が高いことがいえる。
- (5) 炭素・水素比の小さいすすは燃焼速度は速く、表面第一ダムケラー数が大きくなる。炭素・水素比が大きくなると反対の現象を呈する。
- (6) すず付着用の母材の厚さが薄くなるほど、すすの燃焼終了時間は短くなる。また、すす付着量の多い場合の燃焼後の灰は、はがれやすい。
- (7) アルカリ系金属の添加によって、すすの燃焼速度が加速される。これは、金属物質による触媒効果によるものと思われる。

おわりに、試料の提供並びに分析にご協力を頂きました、三菱石油(株)、タクマ(株)、ABBガデリウス(株)、および神戸商船大学原子力システム工学講座の方々に謝辞を表します。

文 献

- 1) 西田・西山, 舶機誌, 22-10 (昭62-10), 36.
- 2) 西田・西山, 煙塵燃焼 (Soot Fire) に関する基礎的実験, 燃料及燃焼, 54巻, 7号 (昭62-7), 1.
- 3) 西田, ほか3名, すず燃焼時の火炎伝播 (燃え広がり) 機構, 舶機講50回前刷, (平4-11), 13.
- 4) 西田, ほか3名, すず燃焼時の火炎伝播機構, 日本機械学会講演論文集, No.924-5 (1992-11, 関西支部第251回講演会), 151.
- 5) H.Tsuji&K.Matsui, An Aerothermochemical Analysis of Combustion of Carbon in the Stagnation Flow Comb. & Flame, Vol.26, No. 3 (1976-June), P.283.
- 6) G.Adomeit, G.Mohiuddin, and N.Peters, Boundary Layer Combustion of Carbon, 16th,

Comb. Sympo. (Int.), (1976), P.731.

~~~~~メッセージ~~~~~

7) D.R.Jenkins, Comb.Sci.and Tech., Vol. 5

(1972), P.245.

〔質 疑 応 答〕

質問者 東京商船大学 岡田博

〔質問〕 1. まとめ(2)に関連して、このアルカリ土類金属は重質油に含まれていたものでしょうか。あるいは、いわゆる燃料添加剤の添加によるものでしょうか。

2. まとめ(6)に関連して、アルカリ土類金属は気相析出形のすすの抑制作用を有しており、すでに生成したすす(固相)の燃焼に及ぼす影響は少ないと思われるが如何か。

〔回答〕 1. アルカリ系金属のほとんどは燃料中に含有しているが、一部バナジウム等は燃料処理の段階で混入される。

2. 詳細なメカニズムは今後進める予定であります。すす中に添加したアルカリ系金属が原子の状態となり、触媒として働き、すすの分解反応を促進させている。本実験のような700℃雰囲気では十分に考えられます。

西田 修身

原野 亘

西岡 英信

スートファイアの発生機構を論ずるにあたって、種々のすす(金属含有の違いも含めて)についての燃焼状況や火炎拡がり機構について、基礎的に知る必要があると思います。