微粉炭燃焼場での石炭の着火特性とその機構*

山本 康之^{*1}, 大江 太郎^{*2}
成瀬 一郎^{*3}, 大竹 一友^{*3}Ignition Characteristics and Its Mechanisms
in Pulverized Coal CombustionYasuyuki YAMAMOTO, Taro OHE,
Ichiro NARUSE and Kazutomo OHTAKE

Ignition characteristics and its mechanisms in pulverized coal combustion are experimentally studied by using a swirling-flow turbulent pulverized-coal combustor, a thermogravimeter and a low-pressure coal pyrolysis reactor. In the ignition experiment, the released combustion gases are analyzed, and the composition of burning particles is measured by means of the proximate and ultimate analyses. The changes of specific surface area and surface structure are also measured by a BET method and a SEM, respectively. As a result, it is found that ignition characteristics and its mechanisms in coal are influenced by the volatile matter content, its evolution rate and mechanism, and the chemical species of released volatile matter. The evolution rate and mechanism of volatile matter determine whether coal particles ignite homogeneously or heterogeneously. During the ignition process, an H-component is released faster than a C-component. The composition of low-temperature volatile matter consists of the mixture of CH_4 , H_2 , CO and C_2H_6 . The composition strongly affects the coal ignition.

Key Words: Solid Fuel, Ignition, Combustion Phenomena, Coal, Coal Combustion, Pyrolysis, Pulverized Coal Combustor

1. 緒 言

わが国では、石炭を数多くの国々から輸入しているため、性状の異なる石炭を同一火炉で安定・高効率にしかも環境汚染物質の生成も抑制しながら燃焼させなければならない。また、電力事業用微粉炭焚ボイラの電力供給バランスから、今後、負荷変動に対応する燃焼の制御性が微粉炭ボイラの重要な操作項目の一つになっている。そのためには、微粉炭の着火特性およびその機構を明らかにすることが重要な意味をもってくる。

Essenhight⁽¹⁾が、石炭の着火現象に関するこれまでの研究をまとめて議論しているように、ここ1世紀の間、Faraday⁽²⁾にならって微粉炭の着火に関して多くの研究がなされている。しかし、着火特性は実験方法および雰囲気大きく依存するため、得られた結果は、必ずしも統一的ではない。このような石炭の着火現象を取り上げた研究の中でも、Chen⁽³⁾は、電

気炉内で微粉炭を粒子間の相互作用が無視できるぐらいの低密度で浮遊させて石炭の着火温度を測定し、着火温度に及ぼす粒径の影響を明らかにした。Tomeczek⁽⁴⁾は、熱電対を粒子加熱および温度測定エレメントとして用いる新しい着火温度測定手法を開発し、熱電対の接合部に単一粒子を取付けることにより固体燃料粒子の着火温度を測定して、粒径および酸素濃度の影響を明らかにした。しかし、この結果(粒径100 μm の高揮発分含有れき青炭の空気中での着火温度: 約970 K)は、Chen⁽³⁾の結果(同上: 約700 K)とは大きく異なり、Rybak⁽⁵⁾やBandyopadhyay⁽⁶⁾によって報告された結果とよく一致している。これらの実験結果は、Semenovの熱爆発理論(TET)⁽⁷⁾を用いたモデルによって解析されており、着火点における活性化エネルギー、頻度因子ならびに反応次数が求められている。また、Gupta⁽⁸⁾やCassel⁽⁹⁾も、同様なモデルを用いて粒子着火温度を計算しており、粒径が大きい粒子ほど着火温度が低くなることを報告している。

他の研究としては、Nettleton⁽¹⁰⁾の衝撃波管を用いた着火実験、Gieras⁽¹¹⁾による石英針に取付けた石炭粒子の着火および燃焼過程の研究、Zhang⁽¹²⁾のレーザによる単一石炭粒子の着火実験などがある。

* 平成3年12月10日 第29回燃焼シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成5年6月18日。

^{*1} 正員、豊橋技術科学大学大学院。

^{*2} 豊橋技術科学大学大学院。

^{*3} 正員、豊橋技術科学大学工学部 (〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)。

大形の燃焼炉を用いた実験としては、檜戸ら⁽¹³⁾による乱流微粉炭燃焼条件における着火現象の研究があり、20 μm 以下の微粒子は、揮発分含有量によらず0.35~0.4の空気比で燃焼を開始すると報告している。

しかし、これらの着火機構に関する研究は、揮発分の放出プロセスあるいは粒子表面での熱バランスに基づいて着火特性を議論しているにとどまっており、燃焼粒子の化学的特性ならびに物理的特性の変化を考慮した研究例はほとんど認められない。さらに、揮発分の放出形態およびその組成と着火特性を考察した報告も数少ない。

そこで本報では、まず第1段階として、巡回式微粉炭燃焼炉を用いて着火実験を行い、捕集した燃焼粒子の元素および工業分析ならびに比表面積測定を行うとともに、粒子の構造変化について、SEM(Scanning Electron Microscope)による表面観察を行い、微粉炭の着火特性について検討した。第2段階として、熱分解実験を行い、放出された揮発分量およびその化学組成の温度依存性を調べることで、これらの結果と微粉炭の着火特性との関係についても検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 乱流微粉炭燃焼実験 実験には、図1に示す内径0.3 m、高さ2.3 mの巡回式乱流微粉炭燃焼炉を用いた。炉は5段からなり、すべて水冷二重管構造で、その内壁には断熱材としてファイバキャストがはってある。上部二段には、着火および燃焼状態を観察するための縦形窓と、着火位置でのガスおよび粒子を

図1 巡回式乱流微粉炭燃焼炉

詳細に採集するためのサンプリングポートが4 cm 間隔で設置してある。微粉炭は、オートフィーダで定量供給し、サイクロン形エゼクタ内で一次空気と混合した後、微粉炭バーナから炉内へ搬送する。本装置では、微粉炭の着火性を向上させるために、二次空気を553 Kまで加熱して供給している。

炉内温度の測定には、保護管付きのB熱電対(Rh30%/Pt-Rh6%/Pt)を用いた。燃焼ガスおよび粒子の採集は、水冷式サンプリングプローブにより行った。なお、プローブ先端からArガスを吹き込むことにより採集ガスの希釈と冷却を行い、プローブ内での反応を凍結した。採集したガス成分は、NO、O₂、COおよびCO₂についておのおの専用の連続測定器にて分析した。一方、採集した燃焼過程粒子については、揮発分および固定炭素の量とそれぞれのC・H・N元素分析を熱天秤ならびにCHN元素分析装置で分析定量した。また、粒子表面状態をSEMによって観察した。

実験に使用した石炭の性状および実験条件をそれぞれ表1および表2に示す。試験炭は、燃料比が異なるように選定した。微粉炭の粒径は、どの石炭も200メッシュ通過約75%である。

2.2 石炭熱分解実験 乱流微粉炭燃焼実験で用

表1 試験炭の性状

Sample coal		TH	WW	DD
Moisture		5.5	3.0	5.8
Proximate Ash		15.8	11.1	8.3
analysis VM		44.4	33.5	29.5
[mass%, dry] FC		39.8	55.4	62.2
Fuel ratio		0.87	1.64	2.09
C		77.3	82.4	84.3
Ultimate H		6.5	5.1	4.4
analysis O		14.8	10.1	9.8
[mass%, d. a. f.] N		1.17	1.74	0.80
S		0.25	0.66	0.76

表2 燃焼実験条件

Sample coal		TH	WW	DD
Coal feed rate [kg/h]		7.2	6.5	6.4
Primary air	Flow rate [Nm ³ /h]	9.0		
Secondary air	Flow rate [Nm ³ /h]	40.6	39.2	42.0
	Temperature [K]	553		
Air ratio [-]		1.0	1.0	1.0
Heat load [kW]		52.9		

いた石炭について含有揮発分量の温度依存性を調べるために、熱天秤による熱分解実験を行った。実験は、微粉炭 5 mg を窒素気流中において 1473 K まで $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で加熱し、各温度範囲での揮発分量を測定した。また、放出された揮発分の組成を分析するために、図 2 に示す減圧反応管を用いて熱分解実験を行った。ガス組成の分析には、低級炭化水素を FID ガスクロマトグラフで、 H_2 、 CO および CO_2 を TCD ガスクロマトグラフでそれぞれ定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 ガス組成および燃焼粒子性状の変化 本実験では、旋回式乱流微粉炭燃焼炉を用いているため、燃焼過程は単純な一次元的なものではない。しかし、観察窓から微粉炭の着火を観察した結果、着火に至るまで燃料流の広がり大きくなく、炉の中心軸に沿って捕集した粒子から炭種による着火特性およびその機構の差異を検討することは妥当なものであると考え、以降炉中心軸上の結果から考察を行う。図 3 に、主要ガス成分、温度ならびに揮発分残存率の炉中心における軸方向変化を示す。図 3 中の着火領域は、目視による着火領域であり、粒子群が気相着火して発光し始めた位置である。図 3 より、3 炭種ともほぼ同じ位置からガス濃度が変化し始めており、バーナから 0.1 m 付近で O_2 が減少し始めるとともに CO_2 が生成され始め、若干遅れて CO が生成されていることがわかる。このことは、3 炭種とも 0.1 m 付近から若干の粒子が反応し始めているためである。本結果は、以下のように考察できる。

一般に、固体粒子が高温場の中へ噴出されると、ふく射伝熱ならびに対流伝熱により昇温されるが、その際、粒子の表面積と体積との比が大きいものほど、すなわち粒径が小さいものほど昇温速度は速くなる。しかし、石炭のように熱伝導率が小さい場合、 Bi 数 ($=hd/k$, h : 熱伝達率, k : 粒子の熱伝導率, d : 粒子直径) が大きくなるために微粉炭燃焼のような昇温速度

が $10^4 \sim 10^5 \text{ K/s}$ と速い条件下では、石炭粒子の表面のみが加熱される現象が生じる。つまり、石炭表面の温度が内部に比して急速に高くなるため、粒子表面あるいは表面近傍で反応すると推察できる⁽¹⁴⁾。これは、目視による着火領域の上流において、若干の揮発分放出あるいは表面反応が炭種によらず生じていることを意味している。したがって、 CO_2 および CO が生成され始める位置は、ほとんど同じになる。しかし、本報で定義した着火位置を比較すると、TH 炭および WW 炭ではバーナに近く着火領域が薄いのにに対して、DD 炭ではバーナからの距離が遠くしかも着火領域が広がっており着火性が悪いことを示している。まず、DD 炭の着火が遅いのは、DD 炭の揮発分含有量が他の石炭に比べて最も少ないことによる⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽¹⁵⁾。また、揮発分含有量の少ない石炭ほど火炎温度が低くなるため、揮発分燃焼領域からのふく射伝熱量が少なくなることに由来する。一方、TH 炭と WW 炭の着火位置がほぼ同様となるのは、図 3 で示したように WW 炭の揮発分放出が急激であるため、WW 炭の揮発分含有量は、TH

図 2 熱分解実験装置

図 3 主要ガス成分濃度、温度、残存揮発分および固定炭素分の炉中心軸方向変化 (TH, WW, DD 炭)

炭のそれより少ないが、TH 炭と同様に炭粒周りに多くの揮発分が存在することになり必然的に着火性および火災安定性がよくなったものと考察できる。

図3の結果は、主としてガス側の情報であるため、次に、燃焼過程粒子の固体側の情報の一つである揮発分(VM)と固定炭素分(FC)の残存率変化の関係をもとに着火現象の考察を行った。図4は、3炭種の燃焼過程における粒子中の固定炭素分(FC)および揮発分(VM)の残存率の関係を示している。図4中45°の破線は、固定炭素と揮発分とが同じ割合で減少する場合を表している。WW 炭およびDD 炭の場合、燃焼初期(A領域)において、揮発分の減少と同様に固定炭素の減少が見られ、これは気相着火のみならず表面着火していることを示唆している。その後、気相着火による効果が支配的になって揮発分燃焼が進行し、揮発分の減少が固定炭素のそれを上回るようになっていく。A領域において、WW 炭よりDD 炭のほうが固定炭素分の減少が上回っている領域が若干長いのは、揮発分含有量が少ないために揮発分の放出速度が遅く、その量も

少ないことにより表面着火しやすく、酸素が粒子表面まで拡散できることにより、表面や細孔内での燃焼が進行したためである。一方、TH 炭の場合は、燃焼初期において他の石炭のような挙動は見られず、揮発分の減少が初めから先行している。これは、着火初期より、気相着火が支配的になるためである。B領域(揮発分燃焼領域)では、3炭種とも揮発分の減少が上回り、後半では揮発分の燃焼がほとんど完結する。C領域(チャー燃焼領域)では、表面燃焼により固定炭素が減少していき、燃焼を完結する。ただし、B領域の中間あたりでは、揮発分燃焼が激しく行われることにより粒子温度が1173 K(この温度は、石炭の工業分析において揮発分を測定するための基準温度であり、本論文では、この温度で揮発分と固定炭素分を分離している)以上になるため、この領域でのFCの減少は、FCの揮発化によるものが含まれている。

以上の結果は、揮発分の放出挙動が着火特性に影響を及ぼすことを示しているが、そのほかに揮発分の元素組成も重要なパラメータとなりえる。既往の研究では揮発分の元素組成を考える場合、質量分率で検討しているため、H分の効果が明確に現れない。そこで、

図4 燃焼過程における粒子中の揮発分と固定炭素分の残存率の関係(TH, WW, DD 炭)

図5 TH 炭における揮発分中のC分およびH分の残存モル数の炉中心軸方向変化

図6 比表面積および残存揮発分の炉中心軸方向変化(TH, WW, DD 炭)

本報ではモル量変化を用いて考察した。図5は、VM中のC分およびH分のモル数の炉中心軸方向変化をTH炭を例として原炭1gに対して示している。図5は、石炭の着火段階において、H分の放出量は、C分のそれよりかなり多くなっていることを示している。このことは、石炭が着火するのに揮発分中のH分の放出量が重要であることを示しており、 H_2 および低級炭化水素を多く放出する石炭ほど着火が容易になるものと推察できる。

3・2 石炭粒子の構造変化 気相着火する場合、揮発分の放出形態が重要となる。そのため、揮発分放出形態と密接に関係している粒子の構造変化を明確にする必要がある。図6は、3炭種の比表面積および残存VMの炉中心軸方向変化を示している。石炭の燃焼過程における構造変化を比表面積変化から考察すると、その過程は、以下のように説明できる。粒子は炉内に入ると膨潤し比表面積をわずかに増大させた後、細孔

内および表面上をタールがおおうことによってわずかに比表面積を減少させる。さらに粒子温度が上昇することにより揮発分が放出され始めると、細孔が形成され再び比表面積を増大させる。次に、着火に至ると粒子温度の急激な上昇に伴い揮発分が急激に放出され、細孔が発達し比表面積は急激に増大する。その後、揮発分の放出が弱くなると、粒子表面に O_2 が拡散できるようになり表面燃焼が進行し比表面積は減少する。この比表面積の結果から、着火により粒子は急激に構造を変化させていくことが認められる。さらに、3炭種の比表面積変化を比較すると、TH炭とDD炭の比表面積変化は類似しているが、WW炭のそれは大きく異なっており、炭種により粒子の構造変化に大きな違いがある。そこで、次に、原炭および着火領域における燃焼過程粒子のSEMによる表面観察を行った。

図7は、3炭種の燃焼過程粒子のSEM写真である。下図は、比表面積が最大になった位置の粒子である。

図7 着火過程における石炭表面のSEM写真(TH, WW, DD炭)

図8 石炭粒子周りの火炎構造(TH, WW, DD炭)

図7から、着火時に比表面積が急激に大きくなる TH 炭および DD 炭は、表面全体に多くの細孔が形成される。それに対し、比表面積が少し増加するのみの WW 炭は、数個の大きな穴と小さな細孔が若干形成されており、他の 2 炭種とはまったく異なる構造変化を呈している。本結果より、TH 炭および DD 炭は、粒子表面で均一に揮発分が放出されていると判断できるため、着火は均一反応に支配されると考察できる。一方、WW 炭は、大きな穴から揮発分が局所的に噴出すると推察できるため、粒子表面に O_2 が存在し、着火は揮発分の噴流周りでの均一反応と粒子表面の不均一反応の両方に支配されることになる。

これらの考察に基づいて、着火時の火炎構造を図8にモデル的に示す。図8より、TH 炭および DD 炭の場合、揮発分は粒子表面全体にわたって均一に放出されるため、エンベロープ火炎が粒子周りに形成される確率が高い。特に、TH 炭は揮発分量が多いため、揮発分燃焼領域では、火炎が粒子表面から離れたところに形成される。したがって、揮発分燃焼後期にならないと表面燃焼は起こらないことになる。それに対して、DD 炭では、揮発分が少ないために、揮発分燃焼領域においても粒子表面近傍に火炎が形成されるため、粒子表面まで O_2 が拡散でき、チャーの表面燃焼も同時に進行するものと考察できる。本結果は、図3の TH 炭と DD 炭の固定炭素分の減少変化の差異からもわかるように、DD 炭のほうが固定炭素を多く含んでいるにもかかわらずほぼ同じ速度で減少していることから推察できる。一方、WW 炭の場合、揮発分は数個の大きな穴から噴き出すため、他の 2 炭種に比べ容易に

O_2 が粒子表面まで拡散できる。そのために揮発分燃焼の激しい領域においてもチャー燃焼が同時に進行するため、固定炭素分の燃焼が速く行われるものと推察でき、このことは、図3の結果からも明らかである。

3.3 揮発分成分 着火現象を考察するために、熱分解により生成される揮発分の組成を分析することは、着火特性を明確にするうえで重要である。そこで、本節では揮発成分の同定および定量を行った。

まず、熱天秤を用いることによって、3 炭種の揮発分量を測定した。図9は、各温度範囲における揮発分の質量分率を示す。揮発分が最も多く放出される温度範囲は、3 炭種とも 673~773 K の範囲である。また、どの石炭においても 773 K までにほぼ全揮発分量の半分以上が放出されていることから、本報では、773 K までに放出された揮発分を低温揮発分とし、773 K より

図9 各温度範囲で放出される揮発分の質量分率(TH, WW, DD 炭)

図10 低温および高温揮発分の化学種組成(TH, WW, DD 炭)

高い温度で放出される揮発分を高温揮発分と定義する。図9から、DD炭の場合他の2炭種に比較して、含有揮発分量が少ないうえに、低温で放出される揮発分の割合が他の2炭種の約2/3と少ないため着火性が悪かったものと考察できる。

次に、揮発分成分の同定結果から、それぞれの石炭の着火特性について考察する。本熱分解実験では、減圧反応管の初期圧力を約1.3 kPaとし、熱分解温度は、熱天秤実験の結果をふまえて773 Kと1273 Kを選んだ。図10に、原炭1 gから放出される低温および高温揮発分成分の量をモル数で示す。石炭から放出される揮発分は、低温では、CH₄が最も多く放出され、つづいてH₂、CO、C₂H₆の順である。一方、高温ではH₂が主として放出される。一般的な微粉炭の着火温度は700~900 Kであることから、着火性を左右する揮発分としては低温で放出されるものであり、CH₄、H₂、COならびにC₂H₆などが着火に対して重要な化学種であることがわかる。なお、C₂H₂およびC₄H₁₀についても測定を行ったが、図10の目盛の1/10以下のため表示していない。

4. 結 言

(1) 微粉炭の着火性は、揮発分含有量、揮発分の放出速度、放出形態ならびに組成に影響される。

(2) 石炭の着火段階において、H分の放出量は、C分のそれより多く、石炭の着火には、揮発分中のH分の放出量が重要である。

(3) 石炭粒子の比表面積は、着火により急激に増大し、その増加傾向は炭種によって大きく異なる。

(4) TH炭およびDD炭の場合、揮発分が粒子表面均一に放出されるため、多くの粒子の着火は気相反応によって支配される。一方、WW炭の場合、揮発分は数個の大きな穴から局所的に噴出されるため、気相および表面反応により着火する。

(5) 微粉炭の着火性に影響を及ぼす化学種は、低温で放出されるCH₄、H₂、CO、C₂H₆などが挙げられる。

文 献

- (1) Essenhigh, R. H., Misra, M. K. and Shaw D. W., *Combust. Flame*, **77**(1989), 3.
- (2) Faraday, M. and Lyell, C., *Philos., Mag.*, **37**(1845), 16.
- (3) Chen, M. R., Fan, L. S. and Essenhigh, R. H., *Proc. 20th Symp. (Int.), Combust.*, (1984), 1513.
- (4) Tomeczek, J. and Wojcik, J., *Proc. 23rd Symp. (Int.) Combust.*, (1990), 1163.
- (5) Rybak, W., Karcz, H. and Zembruski, M., *Fuel*, **63**(1984), 488.
- (6) Bandyopadhyay, S. and Bhaduri, D. B., *Combust. Flame*, **18**(1972), 411.
- (7) Semenov, N. N., *Z. Physik*, **48**(1928), 571.
- (8) Gupta, R. P., ほか3名, *Combust. Flame*, **79**(1990), 333.
- (9) Cassel, H. M. and Liebman, I., *Combust. Flame*, **3**(1965), 467.
- (10) Netteleton, M. A. and Stirling, R., *Combust. Flame*, **22**(1974), 407.
- (11) Gieras, M., Klemens, R., Wolanski, P. and Wojcicki, S., *Proc. 21st Symp. (Int.) Combust.*, (1986), 315.
- (12) Zhang, D. K., *Combust. Flame*, **90**(1992), 134.
- (13) 檜戸・ほか3名, 機論, **57-537**, B(1991), 356.
- (14) Essenhigh, R. H. and Csaba, J., *Proc. 19th Symp. (Int.), Combust.*, (1982), 111.
- (15) 山本・ほか3名, 日本機械学会第70期通常総会講演会講演論文集, II, (1993), 816.