気流層石炭ガス化炉における飛散灰の焼結特性*

(第4報, スラグとチャーの混合物の焼結特性及び各種スラグ粉の焼結開始温度)

植田 昭雄^{*1}, 入谷 淳一^{*2}上田 俊之^{*3}, 竹田 誠^{*1}Sintering Behavior of Various Coal Flying Slag Particles
in Entrained-Bed Coal Gasifiers(4th Report, Measurement of the Sintering Temperature of the Slag Powder
Containing Char and the Sintering Temperature of Various Coal Slag)Akio UEDA^{*4}, Jun-ichi IRITANI,
Toshiyuki UEDA and Makoto TAKEDA^{*4} Babcock-Hitachi K. K. Kure Research Laboratory,
3300 Kazahaya, Akitsu-cho, Toyota-gun, Hiroshima-ken, 729-2403 Japan

Flying slag particles have a tendency to deposit and to sinter on the exit wall of entrained bed coal gasifiers. The measurement of the sintering temperature containing char and the relation between the sintering temperature and the ash fusion temperature were examined using eighteen kinds of coal water quenched slag and char. It was found that dilatometer was very useful to measure sintering temperature of slag powder only, and that it was not useful to measure sintering temperature of the slag powder containing char because the shrinkage of the slag powder containing carbon was not related to the sintering. The compressive strength method was useful in order to evaluate sintering behavior of the slag powder containing char. The lowest sintering temperature of tested slags measured by dilatometer was approximately 650°C, and it was found that sintering temperature was related to the JIS melting point of the slag. Sintering temperature increased with increasing the melting point of the slag.

Key Words: Gasification, Alternative Energy, Furnace, Solid Fuel, Combined Cycle, Entrained Bed, Sintering, Slag, Deposit

1. 緒 言

気流層石炭ガス化法は200メッシュ(75μm)通過量を80%程度に粉碎した微粉炭を酸素(O₂), 水蒸気(H₂O)などの酸化剤と共に約3MPaに加圧した炉内に供給し, 高温下で短時間にガス化させる方法である。炉内は1500°C程度の高温になるため, 石炭中の有機質は一酸化炭素(CO)及び水素(H₂)を主成分とするガスになる。一方, 石炭中の無機質は熔融状態のスラグとなって炉底の冷却水の中に流れ落ち, 熱衝撃により数mmに水砕されて系外に排出される。この石炭ガス化法は効率がよく, 環境保全性に優れており, 更に大容量化が容易である等の特長を有しているため, 次世代の火力発電として位置づけられている石炭ガス化複合発電, 石炭ガス化燃料電池等の燃料製造用として国の内外で開発が進められている¹⁾。炉内で生成したスラグの大部分は炉下部の冷却水中に落下し, 熱衝撃により数mmの水砕スラグとして排出される。しかし, この炭素(C)を含まないスラグの一部は未燃炭素を含むチャーと共に生成ガスに伴い, 排熱回収ボイラに付着, 成長して運転を阻害することが知られている²⁾。国家プロジェクト

トとして行われた石炭利用水素製造技術研究組合(Research Association for Hydrogen from Coal Process Development, HYCOL)及び石炭ガス化複合発電研究組合の石炭処理量がそれぞれ50t/d及び200t/dのパイロットプラントのガス化炉においても飛散灰が付着し, 焼結によって成長したため, 当初目標の連続安定運転が困難であった^{3), 4)}。

飛散灰の焼結に関する研究は, 微粉炭ボイラの堆積灰を対象に1956年から行われており⁵⁾, 焼結度合いを評価する方法や焼結開始温度を単一の操作で求める方法も数多く提案されている。Barnhartら⁵⁾, Tangsathitkuichaiら⁶⁾は灰をペレット状に成形して所定の温度で加熱処理した後, ペレットの圧壊強度を測定し, この強度で焼結度合いを評価している。焼結すると試料は収縮し, 粒子層の電気伝導度, 電気抵抗などの物理量が変化する。そこで, ペレット状に成形した試料を一定の昇温速度で加熱し, Gibsonら⁷⁾は熱膨張, Cumming⁸⁾は電気伝導度, Raask⁹⁾は電気抵抗を連続して測定し, 焼結に伴ってこれらの物理量が大きく変化する温度から焼結開始温度を求めている。Stallmannら¹⁰⁾は粒径を揃えた灰を所定の温度で加熱処理し, 再度試料を分級し, 焼結に伴って結合した粒子群の割合から焼結開始温度を評価している。なお, Jungら¹¹⁾やConnら¹²⁾によって, 各種測定法で求めた

* 原稿受付 1998年12月11日。

^{*1} 正員, パブコック日立(株)呉研究所 (〒729-2403 広島県豊田郡安芸津町風早3300)。^{*2} 電源開発(株) (〒104-8165 東京都中央区銀座6-15-1)。^{*3} パブコック日立(株)呉事業所 (〒737-8508 呉市宝町6-9)。

E-mail: ueda-a@arl.bhk.co.jp

焼結開始温度の比較も行われており、各方法間で焼結開始温度が若干異なることを指摘している。斎藤ら¹³⁾はガス化炉下流に設置している対流型ガス冷却器に付着した灰の焼結温度を測定した結果、電気抵抗法では600°C、焼結テストでは750°Cであったと報告している。上記の研究は単一成分の灰を対象としたもので、気流層石炭ガス化炉の飛散灰のように炭素を含まないスラグと炭素を含むチャーの混合物の焼結特性を測定する方法について論じた研究はない。

Nowokらは飛散灰が結晶化した灰とガラス質の灰の混合物であることを指摘し、焼結特性に及ぼす試料の形態や結晶学的な考察を行っている¹⁴⁾。前報では形態の異なる飛散灰の焼結特性を比較し、気流層石炭ガス化炉における炭素を含まない飛散灰を評価する試料としてガラス質スラグを用いればよいこと¹⁵⁾、また、スラグと共に飛散するチャー中の微細な炭素粒子はスラグの焼結を抑制する作用がある¹⁶⁾ ことなどを明らかにしている。なお、HYCOLのパイロットプラントでは、特に付着部分に炭素分を含む飛散灰を存在させて飛散灰が焼結しないように運転方法を変更し、純国産技術では初めて計画処理量で1000hを越える安定運転を達成し、1994年4月に計画通り運転研究を終了している^{17), 18)}。

本論文は、(1)チャーとスラグが混在する石炭ガス化炉における飛散灰の焼結特性を評価する方法と、(2)性状の異なる18種類のガラス質スラグの焼結開始温度を測定し、スラグ性状との関係について述べたものである。

2. 実験方法及び試料性状

焼結開始温度の測定には、熱膨張率法と圧壊強度法の2種類を用いた。図1に熱膨張計の原理を示す。本法ではスラグ粉とC濃度調整用のチャーとを混合した試料に成形用の溶液を添加した後、直径6mmの管を通して、長さを15~20mmの円柱状に成型し、乾燥した物を用いた。なお、成形用溶液には試薬のヒドロキシプロピルセルロースをエチルアルコールで溶解した液を用いた。なお、この試薬は示差熱分析の結果、約350°Cで分解する。成型した試料を20°C/minの昇温速度で連続加熱し、伸びの変化から収縮開始温度を求め、この温度を焼結開始温度と評価した。なお、雰囲気ガスには空気と一酸化炭素(CO) 5% (残N₂) の2種類を用いた。また、熱膨張計にはマックサイエンス製TD-5020型を用いた。

熱膨張計による測定結果と比較するため、図2に示す圧壊強度法¹⁶⁾ も用いた。この方法では、まず、C濃度を調整した試料4gを直径25mmの磁器製のるつぼの

中に入れ、N₂を流しながら所定の温度で1h加熱した。冷却後、試料をるつぼから取出し破壊するまで力を加えて圧壊強度を測定し、焼結度合いを評価した。

表1及び2に本研究で使用したガラス質スラグとチャーの性状を示す。先の研究により、形態の異なるガス化炉の飛散灰の中で、最も低温で焼結するのはガラス質スラグであり¹⁵⁾、このガラス質スラグを実験室規模で作成するためには、流動点より約100°C以上に加熱した後に、水砕すればよい¹⁹⁾ ことが明らかになっている。図3にガラス質スラグを作製した装置の概略を示す。微粉炭を815°Cで灰化処理によって作製した試料を黒鉛製のるつぼに入れて所定の温度に加熱した後、るつぼの底の黒鉛棒を抜いて水砕スラグを作製した。この水砕スラグを乾燥後、100メッシュ(150μm)以下に粉碎し、灰組成を分析すると共に焼結実験に用いた。

Fig. 1 Principle of dilatometer

Fig. 2 Experimental apparatus for measuring compressive strength

Fig. 3 Experimental apparatus for producing water quenched slag

電気炉の最高加熱温度は1750℃で、熔融温度の極めて高いBA, WW及びWB炭については融点降下剤の炭酸カルシウム(CaCO₃)をCaOとして5～30wt%添加した。用いた石炭は9種類であるが、炭酸カルシウムを添加して組成を変化させ、合計18種類のガラス質スラグを作製した。なお、表1にはTH炭のチャーの性状も示す。このチャーは100メッシュ通過の微粉炭を925℃で乾留処理して作製した。

3. 実験結果及び検討

3.1 スラグとチャーの混合試料の焼結開始温度

図4にTH炭のスラグ粉とチャーを用いて炭素濃度を変化させたときの熱膨張計による測定結果を示す。本図より、収縮開始温度から求めた焼結開始温度はC濃度に影響されず、ほぼ740℃と一定値となっている。図5に同じ試料を用いて圧壊強度法による加熱温度と圧壊強度との関係を示す。本図はチャーを添加して調整したC濃度をパラメータとしている。Cを含まないスラグ粉単独の試料では、750℃に加熱すると圧壊強度が20Nとなって焼結が始まっており、850℃を越える温度に加熱すると500Nの力では破壊できなくなるまで焼結が顕著に進行することが分かる。C濃度を20及び30%に調整した試料ではそれぞれ900及び1000℃に加熱すると圧壊強度はそれぞれ30及び15Nとなって焼結が始まり、加熱温度を高くしても圧壊強度はあまり増

Fig. 4 Effect of carbon content on sintering temperature using dilatometer

Fig. 5 Effect of heat treatment temperature on compressive strength

Table 1 Carbon content, chemical composition and ash fusion temperature of slags and char

Sample		Char	Slag							
		TH	TH	DT	BA				MR	SK
					CaO:5%	CaO:10%	CaO:20%	Ca:30%		
Composition (wt%)	C	74.67	0	0	0	0	0	0	0	0
	SiO ₂	36.80	50.00	53.60	56.70	52.80	46.90	40.80	48.10	62.50
	Al ₂ O ₃	17.80	24.20	18.60	31.00	30.40	27.60	23.30	27.20	16.50
	Fe ₂ O ₃	5.39	5.79	15.60	2.47	0.87	0.83	0.42	5.47	2.39
	CaO	10.10	10.80	3.16	5.83	10.60	20.60	31.30	3.98	11.00
	MgO	2.45	2.74	0.96	1.56	0.25	0.22	0.20	1.05	1.98
	TiO ₂	1.20	1.25	0.75	0.27	1.35	1.15	0.78	1.33	0.88
	P ₂ O ₃	1.80	0.87	0.09	0.22	0.10	0.06	0.04	0.69	0.25
	Na ₂ O	1.60	1.50	0.29	0.30	0.22	0.18	0.13	0.53	2.69
	K ₂ O	0.97	1.02	1.72	0.33	0.46	0.28	0.19	4.11	0.62
Ash fusion temperature (°C)	SO ₃	0.22	0.06	0.10	0.07	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04
	Softening	1270	1330	1030	1340	1320	1220	1000	1230	1040
	Melting	1290	1370	1250	1480	1490	1460	1340	1430	1280
	Fluid	1420	1480	1500	1500	1500	1500	1390	1520	1500

Table 2 Carbon content, chemical composition and ash fusion temperature of slags

Sample		Slag									
		WW				WB				S P	A D
CaO:5%	CaO:10%	CaO:20%	CaO:30%	CaO:5%	CaO:10%	CaO:20%	CaO:30%				
Composition (wt%)	C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SiO ₂	60.90	56.50	51.40	44.80	44.50	41.80	37.80	31.80	48.10	54.10
	Al ₂ O ₃	24.00	22.40	19.90	17.90	32.90	30.80	27.40	23.60	20.90	24.50
	Fe ₂ O ₃	3.06	2.94	1.74	1.25	2.95	1.27	1.16	0.32	0.99	7.66
	CaO	5.97	10.70	20.70	30.80	12.10	16.50	25.80	35.80	16.20	6.12
	MgO	0.58	0.58	0.51	0.45	1.50	1.42	1.29	1.13	4.59	2.34
	TiO ₂	1.11	1.05	0.87	0.59	1.69	1.56	1.24	1.17	0.97	1.12
	P ₂ O ₃	0.32	0.31	0.09	0.06	0.96	0.42	0.25	0.12	0.04	0.06
	Na ₂ O	0.18	0.17	0.15	0.10	0.16	0.11	0.09	0.05	4.79	0.18
	K ₂ O	0.30	1.32	1.20	0.83	0.68	0.69	0.58	0.29	0.71	1.59
Ash fusion temperature (°C)	SO ₃	0.01	0.02	0.01	0.06	0.03	0.09	0.07	0.15	0.01	0.05
	Softening	1180	1100	1020	980	1330	1400	960	980	1170	1170
	Melting	1440	1390	1350	1290	1430	1480	1370	1330	1220	1320
	Fluid	1500	1500	1500	1420	1480	1500	1460	1410	1460	1440

加していない。このようにCを含まないスラグ単独の試料については、熱膨張率法及び圧壊強度法で測定した焼結開始温度は、ほぼ一致している。ところが、チャーをスラグ粉に添加した試料については、熱膨張率法ではC濃度に関係なくほぼ一定値であるのに対し、圧壊強度法では試料中にCが存在すると、圧壊強度が低くなり焼結開始温度が高くなっており、C濃度の影響については測定法によって大きく異なる。なお、両者で測定したTH炭スラグの焼結開始温度は表1に示すJISで定義する熔融温度の軟化点の1340℃より500～600℃低い値である。JIS M8801で定義する灰の熔融温度は試験片を連続加熱し、形状に特定の変化が起こったときの温度で定義される温度であり、この温度より非常に低い温度でスラグは部分熔融していることが分かる。

この原因を調べるため、圧壊強度法で900℃に加熱した試料のSEM(Scanning electron microscope)像を観察した。図6にその測定結果²⁰⁾を示す。加熱前のスラグ単独の試料(a)では、本試料が粉碎物であるため、角張った形状をしている。900℃に加熱後のスラグ(b)は圧壊強度が500N以上で焼結が顕著に進行している。この試料では粒子の角を中心に部分熔融して隣接するスラグ同士が結合し焼結している様子が観察される。一方、チャーを添加してCを30%に調整した後に900℃に加熱した試料(c)の圧壊強度は非常に小さい値で、つぶから取り出すと粉体であった。この試料ではスラグ(A)は部分熔融して丸みを帯びているが、チャー(B)の存在によって粒子同士の結合はなく、焼結していない。なお、EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)による定性分析によって、球形の粒子(A)はスラグ、角張った粒子(B)はチャーであることを確認している。このようにスラグ粉とチャーとの混合物ではスラグ粉が部分熔融し、収縮してもチャー中Cが分散剤のような作用をするため焼結しない。熱膨張率法ではスラグ粉が部分熔融して丸みを帯び収縮する現象を検出して

るため、Cを含まないスラグ粉単独の試料では収縮開始温度と焼結開始温度とは一致する。ところが、Cが混在する試料ではスラグが部分熔融して収縮しても焼結していないため、収縮開始温度は焼結開始温度とはならない。したがって、熱膨張率法では、スラグとチャーのように性状が全く異なる試料の混合物の焼結開始温度の測定には不適であり、焼結度合いの評価には圧壊強度法が適切であると考えられる。しかし、熱膨張率法では単一成分のスラグ粉単独の試料に対しては比較的簡単に精度良く焼結開始温度を測定できる。

3.2 ガラス質スラグの性状と焼結開始温度

そこで、熱膨張計を用いて18種類のガラス質スラグ単独の試料の焼結開始温度を測定し、この温度と組成あるいはJISの熔融温度との相関を調べた。最も良好な相関が得られたのは図7に示すJISで定義される熔融温度の溶融点であり、焼結開始温度の最低値は還元雰囲気と酸化雰囲気それぞれ644及び650℃であった。溶融点が高い試料ほど焼結開始温度は高くなっており、溶融点が約1400℃以上の試料では焼結開始温度は約800℃とほぼ一定値になっている。また、酸化雰囲気に比較して還元雰囲気では最大で約40℃低い。

Fig. 7 Relation between sintering temperature and ash melting point

Fig. 6 SEM photomicrographs of cold slag (a) and heated slag at 900℃ for one hour (b), (c)

4. 結 言

スラグ粉とチャーが混在する気流層石炭ガス化炉における飛散灰の焼結特性を評価する方法とガラス質スラグ単独の焼結開始温度とスラグ性状との関係について検討し、以下の結論を得た。

(1) 熱膨張率法では部分熔融するスラグ粉の収縮を検知するため、スラグ単独の試料の焼結開始温度を精度良く測定できる。しかし、スラグとチャーとの混合物の焼結開始温度の測定には不適である。混合物には圧壊強度法が適する。

(2) ガラス質スラグの焼結開始温度の最低値は約650℃であり、この温度はJISの熔融温度の熔融点と相関が強い。熔融点が高い試料ほど焼結開始温度は高く、熔融点が約1400℃以上の試料では、焼結開始温度は約800℃と一定になる。

[謝辞]

本研究は石炭生産・利用技術振興補助事業の一環として実施したものであり通商産業省資源エネルギー庁石炭・新エネルギー部石炭課及び石炭利用総合センターの関係各位に謝意を表する。

文 献

- 1) 伊藤喜通ほか8名, 石炭の高温ガス化とガス化発電技術, 327-497, 日本エネルギー学会ガス化委員会編, (1993), アイピーシー
- 2) Brooker D, Fuel, 72, (5), 665-670, (1993)
- 3) 上田史麒, 吉田信夫, 日エネ誌, 74, (8) 731-736, (1995)
- 4) 花井義春, 日エネ誌, 74, (8), 699-704, (1995)
- 5) Barnhart, D. W., and P. C. Williams, Trans. AIME, 78, 1229, (1956)
- 6) Tangsathittkulchai M. and Austin L. G., Fuel, 64, (1), 86, (1985)
- 7) Gibson J. R. and Livingston W. R., Proc. Engineer Foundation Conf. on Inorganic Transformation and Ash Deposition during Combustion, p425, (1992)
- 8) Cumming E. J., J. Inst. Energy, 153, (1980)
- 9) Raask E. J., Thermal Anal., 16, 91, (1979)
- 10) Stallmann. J. J and Neavel R. C., Fuel, 59, (8), 584, (1980)
- 11) Jung B. J. and Schobert H. H., Energy & Fuels, 5, 555 (1991)
- 12) Conn R. E. and Austin L. G., Fuel, 63, (12), 1664-1670, (1984)
- 13) 斉藤和郎, 松本誠一, 阿部高之, 木原重光, 鈴木孝平, 動力・エネルギー技術の最前線, '92シンポジウム講演論文集, No. 920-93, 日本機械学会, 69-74, (1993)
- 14) Nowok J. W., Benson S. A., Steadman E. N. and Brekke D. W., Fuel, 72, (7), 1055-1061, (1993)
- 15) 植田昭雄, 木田栄次, 機論, 62-602B, 3712-3718, (1996)
- 16) 植田昭雄, 木田栄次, 小山俊太郎, 橋本涼一, 日エネ誌, 74, (6), 387-393, (1995)
- 17) 松岡秀一, 遠藤元治, 大関得一, 佐野清美, 福島信, 第27回秋季大会研究発表講演要旨集第1巻, 化学工学会, 141-144, (1994)
- 18) 植田昭雄, 木田栄次, 福田祐治, 機論, 62-602B, 3719-3724, (1996)
- 19) 例えば植田昭雄, 木田栄次, 小山俊太郎, 浜田和則, 三田憲治, 林正明, 野村和夫, 動力・エネルギー技術の最前線, '94シンポジウム講演論文集, No. 940-56, 日本機械学会, 77-81, (1994)
- 20) 植田昭雄, 木田栄次, 機論, 63-609B, 1791-1797, (1997)