

Investigation of Carbon Structure during Pulverized Coal Combustion

Shinji Kambara

(Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Research Laboratories)

1. 緒言

石炭は、その炭質により燃焼性が著しく異なることは良く知られている。日本には毎年120炭種以上もの石炭が輸入されており、これらの炭種を常に高効率利用できる技術が要求されている(多炭種対応化技術)。石炭の燃焼率はチャー燃焼速度によって支配されているので、この技術の確立にはチャー燃焼メカニズムを的確に理解する必要がある。しかしながら、炭質のどのような因子によってチャー燃焼速度が決定されているのかということについては、現在、定量的に明らかにされていない。本研究では、燃焼性に及ぼす炭種の影響を精度良く予測できるチャー燃焼モデルの開発を目的としている。

チャー燃焼速度は、チャー表面積や細孔構造変化による物理的影響と炭素の燃焼性の変化による化学的影響によって決定されると考えられる。瀝青炭について様々な炭種について見掛けのチャー燃焼速度を比較すると、速度の一番遅いものと速いものとは3倍もの違いが見られる¹⁾のに対し、燃焼過程におけるそれらのチャー有効表面積の変化の違いを比較すると1.5倍程度の違いしか見られない²⁾。すなわち、炭種の影響を考慮したチャー燃焼モデルの開発には、炭素質(炭素構造)の変化がチャー燃焼速度に及ぼす影響を調べることも重要である。

本報では、微粉炭燃焼過程におけるチャーの炭素構造変化を顕微レーザーラマン分光法を用いて調べ、燃焼中のチャー炭素構造の変化について定量的な知見を得たので報告する。

2. 石炭試料

実験に用いた石炭の主な性状をTable 1に示す。この石炭は、石炭利用基盤技術プロジェクト(石炭利用総合センター)で準備されているリファレンス試料である。SS001とSS005のチャー燃焼速度は、それぞれ3.3、5.4[kg/m²s]である²⁾。

Table 1: Fuel analyses

Coals	VM	FC	Ash	C	Vitrinite	Exinite	Inertinite
	%, db	%, db	%, db	%, daf	%	%	% ^e
SS001	28.6	56.3	15.1	84.1	46.0	9.3	44.7
SS005	46.6	41.2	12.2	78.4	89.6	8.3	2.1

3. 燃焼実験および結果

Fig. 1に示す壱型乱流燃焼炉を用いて燃焼途中のチャーをサンプリングし、顕微レーザーラマ

ン分光装置によりチャーの炭素構造変化を調べた。乱流炉は内径 30cm、高さ 2.5m であり、約 6kg/hr の微粉炭燃焼容量をもつ。燃焼条件は、1 次空気（搬送空気）6m³/hr、2 次空気 36m³/hr、二段燃焼空気 16m³/hr、出口酸素濃度 4.2%（空気比 1.2）とした。燃焼中のチャーは、SUS 製水冷プローブを炉側面から炉内中心部に挿入し、等速吸引にてフィルターで捕集した。サンプリングは、バーナーから 56~260cm の距離の間の 8 ポイント（サンプリングポイント:S3~S17）で行った。採取されたチャーの未燃炭素率の変化を Fig.2 に示す。フライアッシュの未燃炭素率は、SS001:5.6%、SS005:0.01%であった。

Fig.1 乱流燃焼実験炉

Fig.2 燃焼中の未燃炭素率の変化

4. レーザーラマン分光分析装置

炭素構造の変化を追跡するために、顕微レーザーラマン分光分析装置（RENISHAW System 2000）を用いた。筆者らは、すでに燃焼中に起こるチャーの形態変化についてマセラルの見地から検討を重ねいくつかの知見を得ているが³⁾、顕微鏡観察は測定に時間を要するうえ定性的であり、結果に任意性があることは拒めない。顕微レーザーラマン分光分析は、短時間で容易に測定が可能であり、かつ各未燃炭素粒子について化学的な情報を定量的に知ることができるため、本研究目的には有用な分析ツールである。

分析用試料の前処理として、採取したチャーを樹脂成型し表面を研磨した。Fig.3 および Fig.4 に、ラマンスペクトルを測定したチャーの例として、SS001 と SS005 のポイント S6 における未燃炭素粒子の顕微鏡写真を示す。SS001 の残存チャーは、ビトリナイトから生成したと考えられる厚壁バルーンチャーやイナーチナイトから生成したと考えられる形骸型チャー、ブロック型チャーが多数見られる。一方、SS005 は、すでに燃焼率 98%以上であり、残存チャーのほとんどはビトリナイトから生成した網目状チャーである。ラマンスペクトルの測定は、倍率 100 倍の顕微鏡を通して Fig.3、Fig.4 に見られるような残存チャー50~100 点を任意に選び測定した。レーザー源に Ar（514.5nm）を使用し、レーザー出力 20mW（チャー表面上では 0.65mW）、レーザービーム

径 2 μm 、露出時間 15s で測定した。得られたスペクトルすべてについて、後述するパラメータを算出し、統計解析を行った。

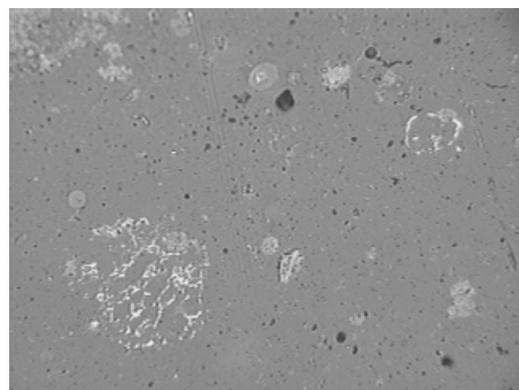
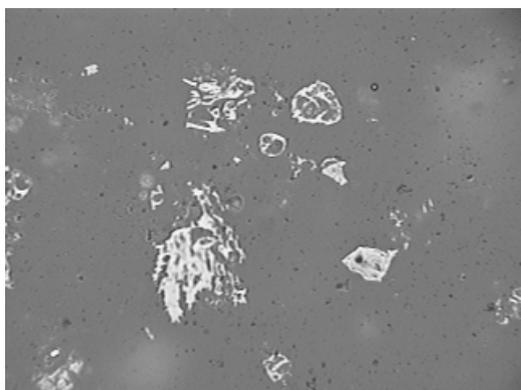


Fig. 3 SS001 の残存チャー (S6, Uc=7.8) Fig. 4 SS005 の残存チャー (S6, Uc=1.9)

5. 結果および考察

Fig. 5 には、SS001 の S3, S4, S6, S14 における残存チャーの平均的なラマンスペクトルの変化を示す。チャーのスペクトルは、石炭のラマンスペクトルと同様に⁴⁾、1580 cm^{-1} (G-band) と 1360 cm^{-1} (D-band) 付近に 2 つのピークが顕著に見られる。Fig. 5 より、燃焼が進行するにつれてこれらのピーク強度やピーク半値幅が変化することがわかる。また、チャーのスペクトルの変化は G-band と D-band ピークのみならず、1250 cm^{-1} 付近の D-band ショルダー部や 1490 cm^{-1} 付近の G-band と D-band の谷部 (V-band) においても顕著な変化が見られた。これらの化学的意味は現在のところ明確でないが、少なくとも炭素構造の変化を反映しているものと考えられる。

ラマンスペクトルから定量的な情報を得るために、チャーの炭素構造評価パラメータとして、次の 2 つのパラメータを検討した。

- ・黒鉛化度の評価パラメータとして一般的に用いられている R 値 (G-band と D-band の強度比)
- ・ラマンスペクトルから得られるパラメータの中で、チャーの特性の違いを最も顕著に現れていると思われる D-band と V-band の強度比 (D/V)

Fig. 6 は SS001 について乱流炉軸方向距離に対する R の平均値と D/V の平均値の変化を示したものである。R 値は燃焼の進行にともなって増加するが、S5 (未燃率 $U_c=13.2\%$) 以降で変化がなくなり、燃焼最終段階におけるチャーの炭素変化を特性化することができなくなる。一方、D/V は S5 以降においても明確な差を示しており、チャーの炭素構造変化を追跡しうるパラメータであると判断できる。

Fig. 7は、50～100点のD-band強度測定結果の変動係数CV（標準偏差／平均値）を各サンプリングポイントに対して示したものである。D-band強度のCV値が大きいということは、様々な炭素構造をもつ未燃炭素がチャー中に存在することを示す。CVはS4 ($U_c=31.7$)で極大となった後、S5以降はほぼ一定となり、燃焼初期から中期段階ではチャーの炭素構造の分布（ばらつき）は著しく変化するが、燃焼最終段階で燃え残っているチャーの炭素構造はほぼ均質であることがわかる。

Fig. 8は、SS001とSS005のD/V平均値と炭素燃焼率の関係を比較したものである。SS001のD/VはSS005のそれよりも常に高く、D/Vの値が高いチャーは燃焼性に劣ることが推定される。今後、様々な炭種について本検討を進め、チャー燃焼における化学的影響度を明らかにする予定である。

参考文献 1) 神原, 日本エネルギー学会誌, 76, 320 (1997) 2) 石炭利用基盤技術プロジェクト平成8年度成果報告書 3) Kambara, S. and Yamada, T., EPRI 4th Int. Conf. (1994) 4) 中溝, 燃料協会誌, 64, 929 (1985)

謝辞 本研究の一部は石炭利用総合センター石炭利用基盤技術開発プロジェクトによる委託研究によって行われた。また、レーザーラマン分析に関しては星野祐一氏、データ解析に関しては地曳ゆかり嬢の多大なる貢献があった。ここに記し謝意を表す。