

# 石炭燃焼フライアッシュの高温下における付着力増加機構の検討

著者	畑 光彦
著者別名	Hata, Mitsuhiko
雑誌名	博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科
巻	平成13年6月
ページ	317-323
発行年	2001-06-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/16371">http://hdl.handle.net/2297/16371</a>

氏名	畑 光彦
生年月日	
本籍	静岡県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第412号
学位授与の日付	平成13年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	石炭燃焼フライアッシュの高温下における付着力増加機構の検討
論文審査委員(主査)	金岡千嘉男(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	森 茂(工学部・教授) 大谷 吉生(工学部・教授) 米山 猛(工学部・教授) 古内 正美(工学部・助教授)

## 学位論文要旨

### Abstract

Coal for power generation is now considered in terms of combined cycle systems. The gas cleaning system which can operate at temperatures up to 850°C is a key technology for higher efficiency of the combined systems. At high temperatures, dust particles may be sticky by melting, sintering, and softening. Adhesion of dust particles makes harder to operate the gas cleaning systems.

To evaluate the adhesive property of coal flyash particles, a high temperature shear tester and a high temperature repose angle tester capable of measuring up to 950°C has been developed. Shear and repose angle test can be done at different gas conditions such as N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and air, and all manipulations can also be done from the outside the furnace.

Shear stress of flyash particles from pulverized coal combustion but different lime addition was measured from ambient to 950°C.

As a result, adhesive force change slightly with temperature and gas conditions up to 700°C but a noticeable increase in adhesive force was observed at temperature higher than 800°C, especially higher than 850°C.

Furthermore, an interesting phenomenon was observed when limestone was tested under CO<sub>2</sub> containing condition, i.e., adhesive force of lime contains flyash increases at most about three-halves depends on CO<sub>2</sub> content of gas. The difference may due to difference of the calcium compound.

### 1. 緒言

粉体粒子の付着力は二つの粒子または粒子と壁面が接触しているときに、その接触を断ち切り引き離す作用に抗する力で定義され、通常は引き離すのに要する力で定義する。付着力は分子間または原子間の相互作用、静電気、磁気、固体または液体による架橋現象、および機械的引掛けに起因し、これらの作用により付着力が増加すると、その集合体である粉体には付着、流動性悪化、閉塞など深刻な問題を引き起こすことがある。

石炭燃焼プロセスから生成するフライアッシュ粒子が高温の炉壁や煙道などへ付着する問題が指摘されている。しかし、高温下における粉体の付着力増加機構は明らかになっていない。高温下において物質には軟化、焼結、融解などの現象が生ずるが、それらは温度だけでなく、粒子の成分と周囲の雰囲気にも強く依存している。したがっ

て、高温下で起こる状態と物質の変化と、それらが付着性へ及ぼす影響を明らかにする必要がある。

本研究では雰囲気制御を伴った付着力測定のために、高温下で石炭燃焼フライアッシュのせん断試験と安息角試験を行った。付着性の温度による変化を評価し、付着性増加におよぼす二酸化炭素濃度とカルシウム成分の影響を検討した。

## 2. 実験装置および方法

高温で粉体物性試験を行うために求められる条件がいくつか考えられる。一つには、安定した温度制御が可能なことである。そして雰囲気の制御ができること。表面の物質の制御が付着性を決定する表面の物質に影響するので、慎重を期する必要がある。しかしその一方で、高温下では装置の腐食が顕著に進行し、また現実的に危険でもあるので、十分に頑丈で安全かつ簡単に操作できる装置である必要がある。

Fig.1 は製作した高温安息角試験装置と高温せん断試験装置の概略図である。この装置は室温から 950°C までの範囲で温度と雰囲気の制御を行い実験が可能なものを目指して試作したものである。せん断セルは、廣田らの平行平板型一面せん断試験機<sup>2,3)</sup>を応用したものである。一般的な箱型セルと比較するとせん断方向のセル壁面がなく

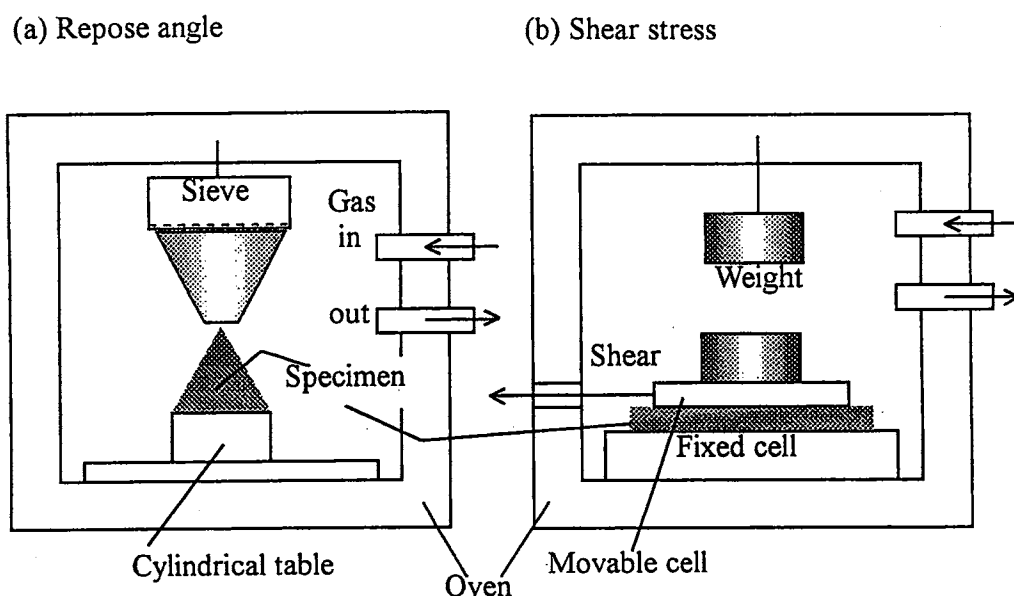


Fig.1 Schematic of experimental apparatus

壁面の影響を排除することができる上、扱いが簡単なので本研究で扱うような過酷な条件下における測定に適している。このせん断部分を電気炉内に設置することにより温度と雰囲気の制御を実現する。上部可動版と下部固定板は多孔質のセラミック製である。また、加熱中密閉する必要性から粉体層の整形および予圧密は加熱前に室温下で行っている。

試料は同じ微粉炭燃焼施設の集塵装置より採取された二種類の石炭燃焼フライアッシュと標準試料としてアルミナ研磨剤粒子を使用した。表 1 に試料の物性を示す。粒径は約  $2\mu\text{m}$  と小さい。付着力に及ぼす石灰添加の影響を比較するため、試料は脱

Mean diameter( $\mu\text{m}$ )	Specimen A	Specimen B
No treatment	2.23	2.28
After desorption	3.28	4.32

Density ( $\text{kg/m}^3$ )	A	B
Bulk density	510	580
True density	2640	2560

Component (wt%)	A	B
SiO <sub>2</sub>	50.4	40.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.4	22.7
CaO	3.1	15.7
MgO	0.41	0.83
K <sub>2</sub> O	1.2	0.98
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9	10.6
TiO <sub>2</sub>	1.1	0.9
SO <sub>3</sub>	1.3	2.1

Table 1. Properties of coal flyash specimen

流用の石灰添加の有無により二種類を用意した。石灰の添加は燃焼時に行われており、石灰添加の有無以外の燃焼条件とは全て同一である。石灰添加によるカルシウム含有量の違いが元素分析の結果から確認できる。この表では、カルシウムは全て酸化物であるとして計算されている。

雰囲気ガスは一定流量で電気炉に導入され、内部の雰囲気ガスを置換する。なお、表面に吸着している酸素などのガス成分と灰成分との反応を抑制するため、以下のような前処理を行った。酸化雰囲気が雰囲気ガスであるときは、測定中の酸化反応を抑制するために試料を加熱し強制的に酸化する加熱酸化処理を行った。他の雰囲気ガスを設定した場合は試料を真空中 300°C で 10 時間の加熱脱着処理を行った後対象雰囲気ガス中に保管した。

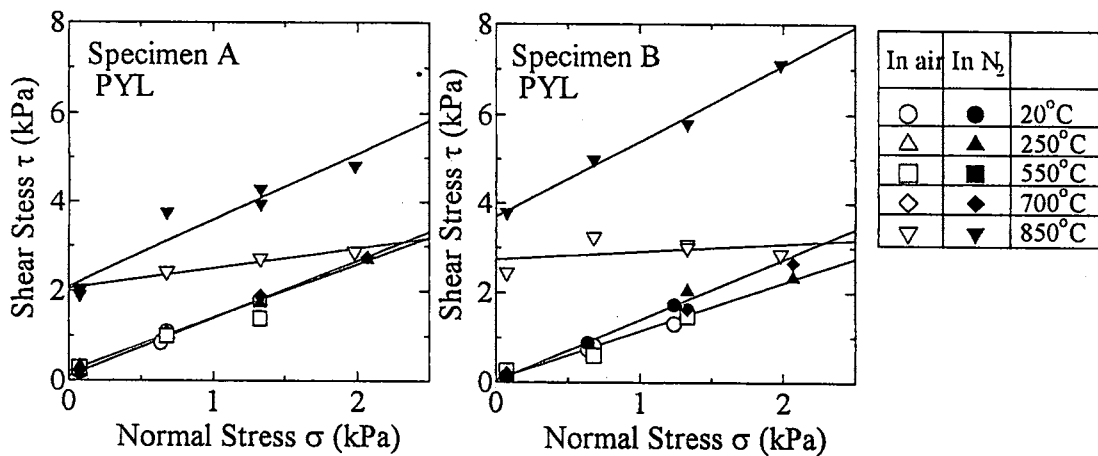


Fig.2 Powder yield loci of specimen

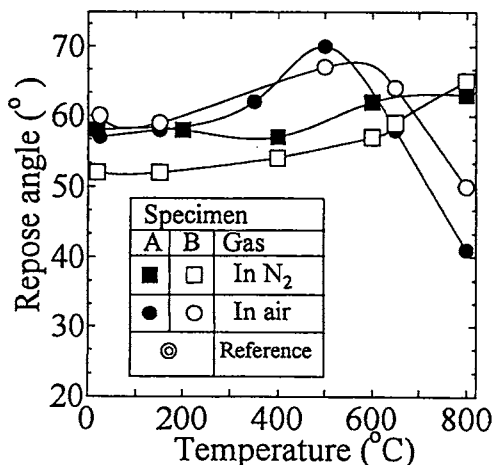
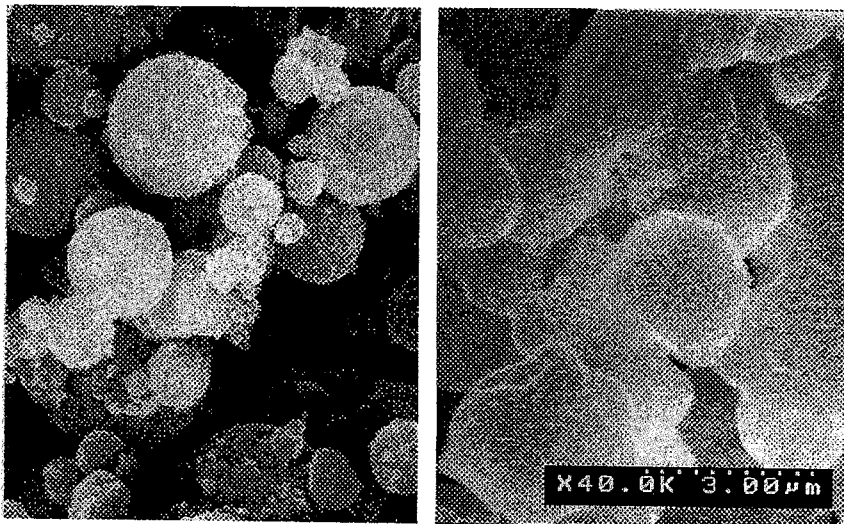


Fig.3 Effect of temperature on Repose angle

### 3. フライアッシュの高温付着特性(1) -酸素の影響-

Fig.1 にせん断試験の結果得られた破壊包絡線を、Fig.2 に安息角試験の結果を示す。せん断応力は 850°C で増加し、石灰添加により、また窒素中でせん断応力がより大きくなるのが分かる。安息角は酸化雰囲気では 300~500°C で増加するが、600~800°C では減少する。窒素雰囲気では値が全体的に低めで温度による変化が少ない。酸化雰囲気中では高温で安息角と破





(a) Original specimen

(b) After the measurement  
in CO<sub>2</sub>, 850°C

Fig. 4 を Arrhenius プロットで表したものを Fig.6 に示す。700°C 以上でこのグラフはほぼ直線で表すことができ、その傾きから見かけの活性化エネルギー  $E$  を求めたところ、180~192kJ であり、実験条件による大きな違いは確認されなかった。C の差は焼結開始温度の違いによるものと解釈することができる。

Fig. 5 SEM images of flyash particles of specimen B

## 5. 付着力増加機構の考察

3. の実験結果より判明したことは、下のとおりである。

- ・石灰無添加の灰（試料A）では雰囲気により、せん断応力に顕著な差は現れない。
- ・石灰添加した灰（試料B）では二酸化炭素中でせん断応力が大きくなる。

この条件による違いの要因について調査するため、熱分析を行った。結果を Fig.6 に示す。約 400°C において雰囲気による差が現れ、窒素中では重量が減少するが、二酸化炭素中では逆に増加する。この違いは石灰添加した灰である試料Bでは顕著に表れることから、カルシウム化合物の存在状態の違いに起因すると考えられる。考えられる状態のひとつは、二酸化炭素分圧により炭酸カルシウムと酸化カルシウムのバランスが変わることである。

そこで、カルシウム分が付着力に与える影響を調査するため石灰無添加である試料Aに炭酸カルシウムまたは酸化カルシウムを実験室で添加したモデル試料を調製し、せん断試験を行い比較した。炭酸カルシウム添加試料は二酸化炭素雰囲気中で、酸化カルシウム添加試料を窒素雰囲気中で行い、カルシウム化合物の変化を抑制した。

実験結果を Fig.6 に示す。炭酸カルシウム添加量が増加するに従いせん断付着力が増加するが、10vol%以上ではほとんど変化しなくなる。一方、酸化カルシウムを添加した場合は、添加量 7vol%付近でピークを迎え、それ以上では逆に添加量に従って減少する。このことから、カルシウムの添加により付着性は増加するが、それはカルシウムの存在により異なるので、雰囲気による違いがこれに起因している可能性がある。

## 6. 結言

高温下で石炭燃焼フライアッシュのせん断試験と安息角試験を行い、温度、雰囲気、成分等の影響が付着性に与える影響について調査した結果、以下のような知見を得た。

フライアッシュの付着性は 800°C 以上で増加するが、その原因は焼結によるネック生成が主である。焼結の進行には成分と雰囲気が大きく影響しており、カルシウム化合物が共融または反応により焼結開始温度を下げる。また、雰囲気による付着性の違いの原因の一つは、フライアッシュ中に存在するカルシウム化合物の存在形態の違い

によるものである可能性が考えられる。

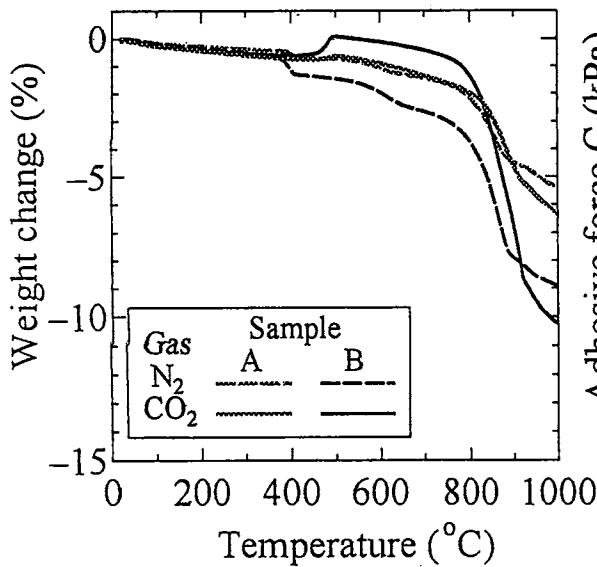


Fig.6 Result of TG of flyash specimen

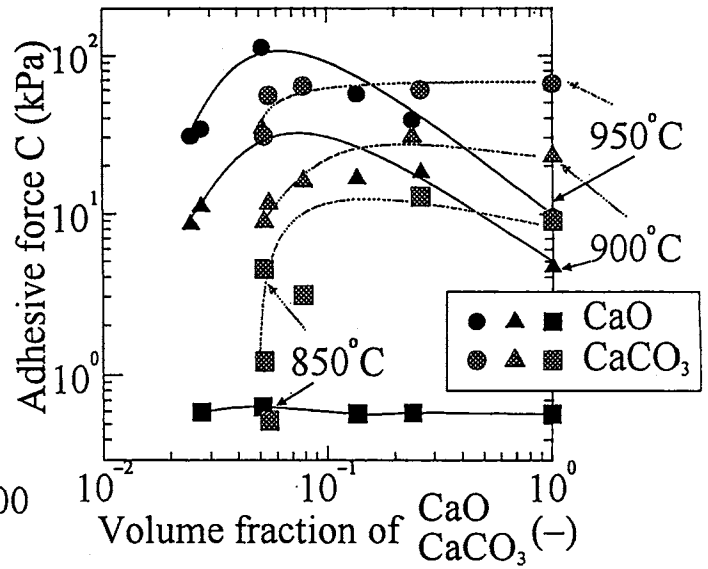


Fig.7 Effect of Ca addition on adhesive force C

#### Nomenclature

$d_p$ : diameter of particle	(m)
$\tau$ : shear stress	(kPa)
$\sigma$ : normal stress	(kPa)
$\phi$ : internal friction angle	(°)
$C$ : adhesive force of powder layer	(kPa)
$T$ : temperature	(°C)
$x$ : radius of neck by sintering	(m)
$r$ : radius of particle	(m)
$r_c$ : curvature radius of a neck	(m)
$\gamma$ : surface tension	(J/m <sup>2</sup> )
$t$ : holding time	(s)
$n$ : number of contact points at shearing section	
$\eta$ : viscosity	(Pa s)
$E$ : activation energy	(J)
$R$ : gas constant	(JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )

#### References

- 1) Ueda, A. and E. Kida: "Sintering Behavior of Flying Slag Particles in Entrained Bed Coal Gasifiers (1st Report, Sintering Behavior of Various Forms of Ash)", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers B., 62, 602, 3712-3718 (1996)
- 2) Hirota, M., M. Naitoh, and T. Ohshima: "Performance and Application to a High Temperature Test of a Direct Shear Tester with Parallel Plates", J. Soc. Powder Technol., Japan, 19, 337-342 (1982)
- 3) Hirota, M., Y. Fujimoto, M. Suzuki, and T. Ohshima: "The Effects of Temperature on the Shear Properties of Fine Powder", J. Soc. Powder Technol., Japan, 35, 210-217 (1998)
- 4) Kamiya, H., A. Kimura, A. Koga, and M. Horio: "Microscopic Analysis of Ash Deposition Based on Ash Characterization in High Temperature Conditions",

- International Conference on Ash Behavior Control, 216-224 (1998)
- 5) Nowok, J. W., J. P. Hurley, and S. A. Benson: "The role of physical factors in mass transport during sintering of coal ashes and deposit deformation near the temperature of glass transformation", Fuel Processing Technology, 56, 89-101 (1998)

## 学位論文審査結果の要旨

平成13年1月25日に第1回学位審査委員会を開催、2月2日に口頭発表、その後第2回審査委員会を開催し、慎重審議の結果以下の通り判断した。

石炭燃焼プロセスで生成されるフライアッシュの高温下における付着力増加に及ぼす、粒子成分とガス雰囲気の影響を実験的に調べたものである。このために、雰囲気及び950℃までの温度を制御可能な測定装置を試作し、種々の雰囲気ガス条件、温度で、安息角、付着力を測定し、せん断応力は800℃以上で増加し、850℃以上で付着力は急増するが、安息角は凝集により逆に小さくなることを確認した。また、せん断応力は灰中のCaが多いほど高くなるが、このことを、Caの存在状態と関連づけて説明できることを見出している。さらに、ガス成分についてはO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>雰囲気の順に大きくなることを確認している。さらに、付着は時間依存性が確認され、焼結が関わっていることが確認された。雰囲気によりCaの存在状態が変化し、付着性が変化したことを明らかにした。

以上の成果は、高温での集塵操作などで必要となる粉体物性の測定・評価に道を開くものであり、博士(工学)に値すると判断する。