



Title	石炭および石炭・木質系複合燃料の燃焼特性 : 固体燃料のTGおよびDTA特性
Author(s)	伊藤, 献一; Ito, Kenichi; 小川, 秀明 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 129, 15-24
Issue Date	1986-01-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41960">https://hdl.handle.net/2115/41960</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	129_15-24.pdf



石炭および石炭・木質系複合燃料の燃焼特性  
——固体燃料のTGおよびDTA特性——

伊藤 献一 小川 秀明 山根 清隆  
(昭和60年9月30日受理)

**The Combustibility of Coal and Coal-Wood Compound Fuel**  
——TG-DTA Properties of Solid Fuel——

Kenichi ITO, Hideaki OGAWA, Kiyotaka YAMANE  
(Received September 30, 1985)

**Abstract**

The TG-DTA measurements were made to evaluate the combustibility of coal in grade firing.

In the present report, experiments were performed on types of coal and coal-wood compound fuel by changing the parameters such as particle size, heating rate and oxygen concentration.

As a result, in Horonai coal, Sunagawa coal and Taiheiyo coal, it was shown that the sample size has no effect upon the TG-DTA characteristics. In order to find the state of combustion in a combustion furnace, fast heating rate and large sample size are needed. A compound fuel was found to have original properties.

It is concluded that the TG-DTA analysis is available for the aim of this type of study.

1. ま え が き

中小暖房用ボイラや家庭用暖房器に今後新たに石炭を使用する場合、従来と同じ火格子燃焼方法がまず考えられるが、ばい煙、フライアッシュ、ハンドリングの手間、低い熱効率など解決しなければならない多くの問題がある。それらの中でも最も問題となるのは、多種多様な銘柄の石炭を使用する場合のその燃焼性評価の難しさである。

従来より、燃焼性については、定性的なものとして火持ちの良し悪し、灰形成など、また定量的なものとしては火移り速度、着火温度などの面から議論されてきたが、いずれも石炭の持つ性質の一面しか捉えておらず、総合的な判断を下すには、なお多面的な分析が必要と考えられる。そのような評価方法の中で比較的簡易なものとしてTG(熱重量測定)とDTA(示差熱分析)がある。TGとDTAによる石炭類に関する研究はこれまでもいくつか行なわれており、その中で石炭類の発火について調べたもの<sup>1)~3)</sup>熱分解反応について調べたもの<sup>4)~11)</sup>さらに石炭ガス化の研究

において用いた例<sup>12)~18)</sup>などがある。

TG, DTA は古くから広範な分野で用いられ、石炭類に関しても上に掲げたようにいくつかの研究があるが、いずれも実験条件などで個々に違いがあり、実験結果においても一致した見解が得られておらず、現実的な評価方法として確立したものはなっていない。石炭はその成分が不均質であり、その燃焼の態様は分解燃焼と表面燃焼が重なり合ったものであり、さらに加熱時には膨張、熔解を起こすなどといった複雑な性質が解析の難しさの原因となっている。

本研究は、特に火格子燃焼における石炭類の燃焼性を評価する上での TG, DTA の有効性を調べることを目的とするものである。そのために、石炭の分解燃焼を支配する揮発分の放出のみで議論できる窒素雰囲気中で、さらに石炭の複雑な性質を支配すると思われる種々のパラメータのうち、銘柄、試料粒径、昇温速度の違いが TG, DTA 曲線上にどのように影響するかを調べた。また、石炭を火格子燃焼させる場合、炭層内において酸素の供給が十分に行われにくい層が存在するが、そのような領域における燃焼性を調べるため雰囲気中の酸素濃度を变化させた場合の影響も調べた。以上の測定は石炭 3 銘柄について行ない、別に火格子燃焼器用に開発された石炭・木質系複合燃料 (バイオコール)<sup>19),20)</sup> について検討を行なった。

## 2. 実験装置

### 2.1 示差熱天秤

本実験では、TG と DTA を同時に行なうことのできる示差熱天秤(真空理工 TGD-5000 RH 型)を使用した。本実験装置の概要を図 2・1 に示す。保護管内に標準試料セルと並んで試料セルがおかれ、そこには送風装置より  $N_2$  ガスあるいは  $N_2-O_2$  混合ガスが送り込まれる。試料の減量は、光電センサを用いた秤量検出器により測定される。示差熱は示差熱電対により測定される。

(1) 試料 燃焼性を評価しようとする場合に、特に問題となるのは、炭種は同じで銘柄が異なるもの、あるいは炭層が異なる場合など燃焼性が微妙に違う石炭である。このような意味で本実験では、北海道内の主要な亜瀝青炭であり暖房用燃料として広く用いられている幌内炭、砂川炭、太平洋炭を試料とした。これらの工業分析値を表 2・1 に示す。本実験ではさらに、上記の石

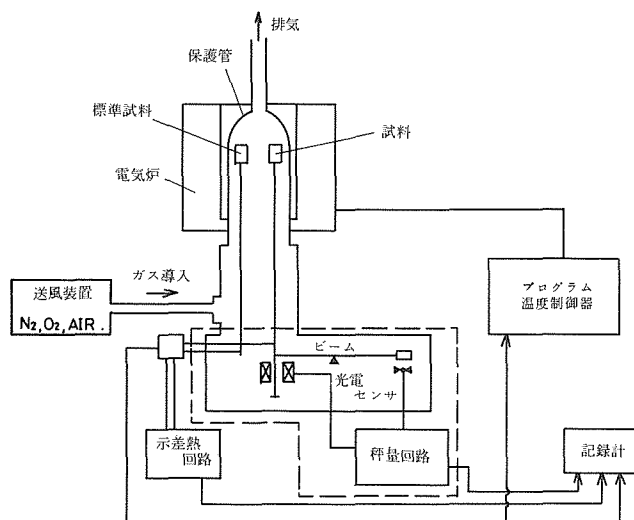


図 2・1 実験装置概要

表 2・1 試料の工業分析値

	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	燃料比
幌内炭	3.16	7.73	44.33	44.78	1.01
砂川炭	2.77	10.57	37.96	48.70	1.28
太平洋炭	6.27	13.27	41.31	39.15	0.95

炭にからまつを質量割合で 10~40%混合した石炭・木質系複合燃料を試料として用いた。この石炭・木質系複合燃料とは、石炭粉と木粉を混合、加熱加圧成形して作られるものであり、火格子燃焼器用として開発されたものである。

(2) 試料用セル 本実験では、粉末状試料には図 2・2(a)に示すセル、成形試料には図 2・2(b)に示すセルを使用した。

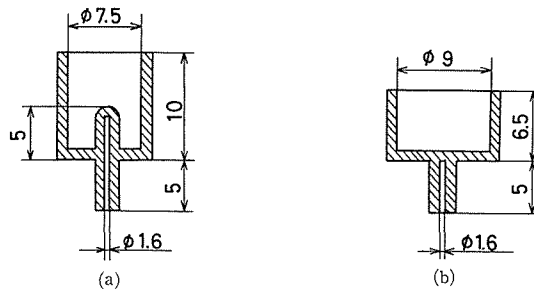


図 2・2 セルの形状

(3) 標準試料 標準試料は、測定する温度範囲において何らの熱変化も示さず、かつその比熱、熱伝導率などが試料のそれと近似していることが望ましい。しかしながら、実際にはそのような標準試料を得ることは難しく、普通は $\alpha$ -アルミナが使用される。本実験においても $\alpha$ -アルミナを使用した。石炭と $\alpha$ -アルミナの物性値を表 2・2 に示す。

表 2・2 試料と標準試料の物性値

	比熱 (kJ/(kg・K))	熱伝導率 (W/(m <sup>2</sup> ・K))
石炭	0.21	0.26
$\alpha$ -アルミナ	0.26	25.1

(4) 試料の充填方法 本実験においては、図 2・3(a)のように $\alpha$ -アルミナの上に試料を手でつめ、よくタップするという方法で試料の充填を行なった。

石炭・木質系複合燃料は、厚さ約 2 mm の板状の試料から正確に 50 mg けずり取り試料とした。この場合、試料は直径約 4 mm の円盤状である。この試料を図 2・3(b)に示すように $\alpha$ -アルミナの上に置いて実験を行なった。

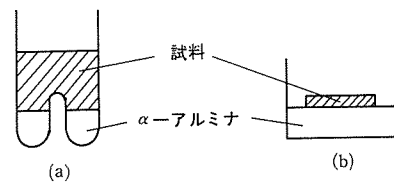


図 2・3 試料の充填方法

### 3. 窒素雰囲気中における TG および DTA 特性

#### 3.1 石炭銘柄による違い

粒径 0.074 mm 以下の各試料の窒素雰囲気中における TG, DTA 曲線を図 3・1 に示す。試料量は 100 mg, 昇温速度 60°C/min であり, 試料側に 100 mg, 標準試料側に 200 mg の  $\alpha$ -アルミナが充填してある (以下にこれを S/R=100/200 と表す)。

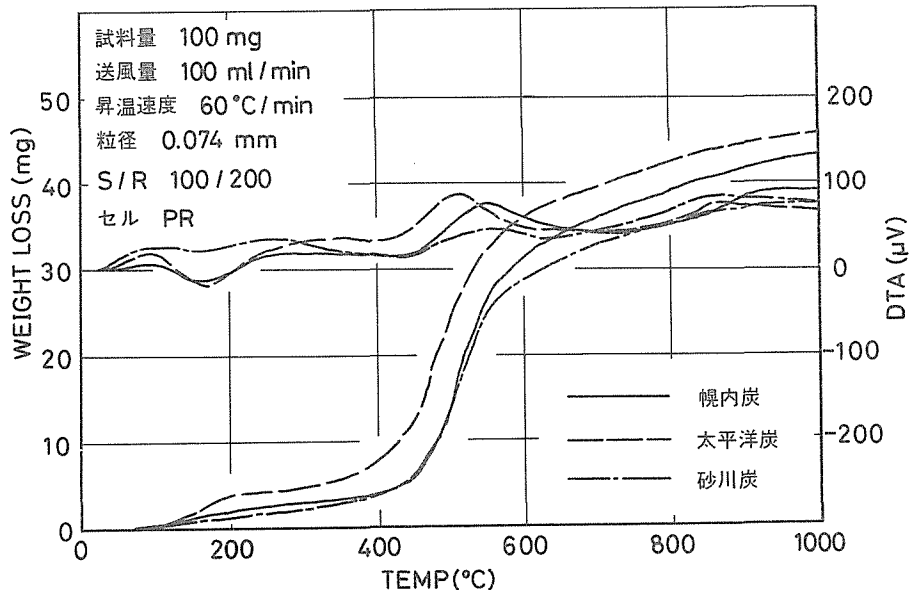


図 3・1 石炭銘柄による違い (N<sub>2</sub> 雰囲気)

100~300°C 付近での減量は試料の水分放出によるものと考えられ, その後の減量は揮発分の放出によるものと考えられる。この間の減量は, 300°C 以下では太平洋炭が 5%, 幌内炭 3.2%, 砂川炭 2.4%を示している。また, その後, 1,000°C において恒量となるまで加熱を続けた結果, 300~1,000°C で減量は, 太平洋炭が 40.4%, 幌内炭が 40.8%, 砂川炭が 35.3%となっている。これらの値は, それぞれ工業分析値の水分, 揮発分に近い値となっており, したがって両温度範囲での減量は, 試料中の水分および揮発分に相当するものであるとみなすことができる。原田ら<sup>21)</sup>は, 100°C 付近に水分放出による減量のピークがあり, 300~500°C にかけて揮発分放出のピークがあるとしている。

DTA 曲線については, 150°C 付近に吸熱のピーク, 500°C 付近に発熱のピークが現われている。150°C 付近の吸熱のピークの大きさは水分の多い試料ほど大きいことから, この吸熱は水分の蒸発潜熱によるものであると考えられる。揮発分放出の際の発熱のピークも揮発分の多い試料ほど大きく, これは, 揮発分放出の際は重合反応による発熱が現われるという牧野ら<sup>7)</sup>の結果とも一致する。しかしながら, 揮発分放出の際は吸熱となるという報告<sup>11)</sup>もあり, 著者らの実験<sup>22)</sup>においても空気中では吸熱となっている。このように結果が一致しない事より, 石炭の熱分解反応は, 試料の雰囲気などにより影響を受けるのではないかと考えられる。

#### 3.2 試料粒径の影響

図 3・2 は, 試料粒径の影響を砂川炭を例として示したものである。TG 曲線には, 粒径による影

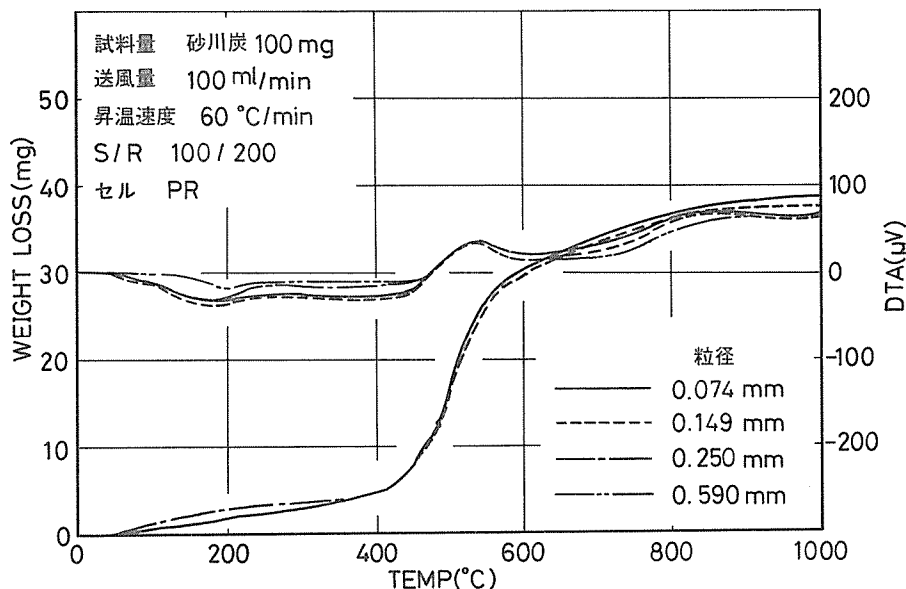


図 3-2 試料粒径の影響 (N<sub>2</sub> 雰囲気)

響はほとんど現われていない。すなわち、水分、揮発分の放出は試料粒径にはあまり影響されず、温度に依存する傾向が大であるということがわかる。牧野ら<sup>7)</sup>は、試料の減量速度が最高となる温度以下で試料の溶解が起こる場合、粒径の影響は現われないとしている。本研究で用いた試料も測定中に溶解していることが認められ、粒径の影響が現われる前に試料が溶解し、TG 曲線に違いが現われなくなると考えられる。

DTA 曲線についても試料粒径による影響はほとんどないと言える。この結果は、試料は異なるが、小野ら<sup>3)</sup>の結果とも一致している。

他の銘柄についても砂川炭と同様の結果が得られた。

### 3.3 昇温速度の影響

実炉の火層においては、石炭の温度上昇速度は 300~500°C/min 程度<sup>23)</sup>といわれており、従来より行なわれてきた示差熱天秤による測定時の昇温速度数°C~数 10°C/min の測定では、燃焼特性の判断を誤まるおそれがある。そこで、昇温速度を 10~300°C/min にわたって変化させ、その影響をみた。その結果を砂川炭を例として図 3-3 に示す。

300°C 付近までの水分放出による減量領域では、昇温速度は TG 曲線にほとんど影響を及ぼさない。しかし、その後の 400~600°C 付近における揮発分の放出は、その領域での減量には差はないが、昇温速度が大きいほど減量の開始温度が高くなっていることがわかる。この原因としては次のような事が考えられる。すなわち、揮発分放出の熱分解反応には反応の時間遅れがあり、そのため、昇温速度が大きい場合は、熱分解反応が始まらないうちに温度が上昇してしまい、図のような結果になるのであろう。小野ら<sup>3)</sup>は、空气中で昇温速度を 4.9°C/min~21.5°C/min にわたって変化させた実験を行ない、同様の結果を得ている。

DTA 曲線については、昇温速度が大きいほど 500°C までの吸熱は大きいことがわかる。これは、標準試料である  $\alpha$ -アルミナと試料である石炭の比熱、熱伝導率の差が原因となっているものと予想される。表 2-2 に示すように石炭と比べ比熱が小さく熱伝導率が非常に大きい  $\alpha$ -アルミナは、

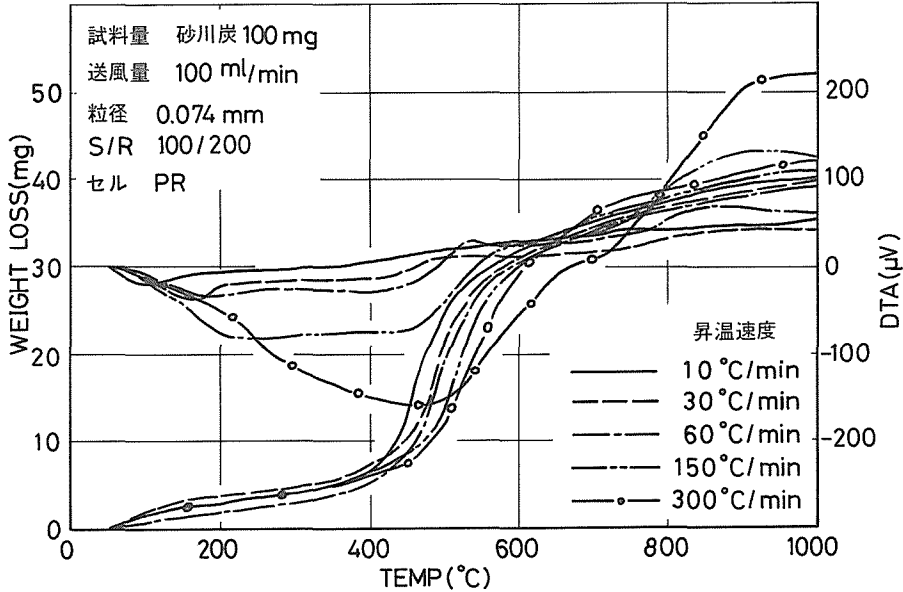


図 3.3 昇温速度の影響 (N<sub>2</sub> 雰囲気)

石炭と比べると温度が上がりやすく、急激な加熱によって標準試料側の温度が試料側の温度より高くなる。その結果、DTA 曲線が大きく吸熱側に移動する。

800°C 以上においては、昇温速度が大きいほど発熱も大きくなっている。これは、温度が上昇して揮発分が放出されると試料側の熱容量が小さくなり、その結果、DTA 曲線が発熱側に移動するものと考えられる。昇温速度が小さい場合はこの影響が小さく、図 3.3 の結果においても昇温速度 10°C/min の場合の DTA 曲線は他に比べ平坦になっている。昇温速度の大小による DTA 曲線の挙動には、以上のようなメカニズムが働いていると考えられる。他の石炭試料についても同様の結果が得られている。

このように、TG については、昇温速度の大小により明らかに違いがあり、従来行なわれてきた遅い昇温速度での測定は、実際の炉内における状況を示さない可能性がある。しかしながら、DTA については、小野ら<sup>3)</sup>も、昇温速度が大きいと各温度で生じる現象が終了しないまま昇温してしまい、現象を正確に示さなくなるばかりではなく、次の現象と重なり合ってしまう場合も生じると報告しているように、昇温速度を実際の状況に近づけると試料と標準試料の間の比熱、熱伝導率の違いにより複雑な挙動を示す。このようなことから、実際の炉内における状況に近づけて石炭類の DTA を行なう場合、標準試料の種類、量などの選定が非常に重要となってくると考えられる。

#### 4. 酸素濃度が TG, DTA 特性に及ぼす影響

試料雰囲気の酸素濃度を変化させて実験を行なった結果の一例を図 4.1 に示す。

TG 曲線を見ると、約 600°C までにおける水分、揮発分放出による質量減少速度は、酸素濃度によらずほぼ一定である。このことは、水分蒸発、揮発分放出という現象がその温度により支配され、雰囲気の酸素濃度には影響されないことを示すものである。

また、この温度範囲では、TG 曲線にあまり差がないにもかかわらず、DTA 曲線には大きな違いがある。これは、水分、揮発分の放出は温度により支配されるが、発生した揮発分の燃焼は酸

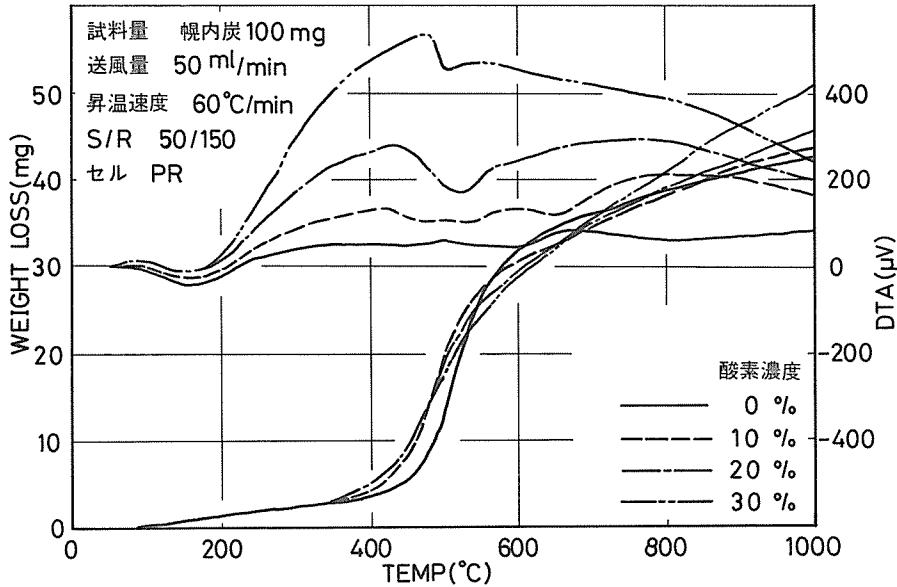


図 4-1 酸素濃度の影響

素の拡散により支配されていると考えられる。また一方、揮発分放出以前の温度領域で DTA 曲線に差が生じているのは、低温での緩慢酸化による酸化熱のためであると従来よりされてきた<sup>24),25)</sup>しかし、この領域で、TG 曲線に差がないことより、これは、石炭表面への酸素の吸着による発熱のためである可能性も考えられる。

約 600°C 以上のチャーの燃焼領域では、酸素濃度の高い場合ほど減量も大きくなっており、DTA 曲線も発熱側に移っている。このことより、本実験の場合、チャーの燃焼は拡散支配であるということがわかる。

## 5. 石炭・木質系複合燃料の TG, DTA 特性

### 5.1 木粉混合割合の影響

石炭・木質系複合燃料は、木粉の混合割合を変えることにより、燃焼性が大きく変わってくる。ここでは、木粉を質量割合で 10~40% 混入し、木粉混合割合が TG, DTA に与える影響を調べた。その結果を図 5-1 に示す。

TG 曲線より、木粉混合割合が大きいと、揮発分発生領域における減量も大きいことが読み取れる。木粉は、揮発分の割合が石炭と比較して大きい（揮発分 74.5%）ため、木粉混合割合が大きいほど大きな減量を示す。

600°C 付近からの主にチャーの燃焼による減量は、木粉混合割合が大きいほど大きい。その差は揮発分放出の際にできたもので、実際、この領域での質量減少速度 (TG 曲線の傾きに相当する) には差がない。これらのことより、石炭・木質系複合燃料の着火性の良さは、その燃焼初期における急激な揮発分の放出によるものと考えられる。

揮発分発生領域における DTA 曲線には、木粉混合割合による影響はみられない。これは、発生した揮発分が、気相において空気と混合し燃焼するためであると考えられる。また、DTA 曲線は全体的にはっきりした傾向がみられない。成形試料の場合は、セルの底に詰めた  $\alpha$ -アルミナと試

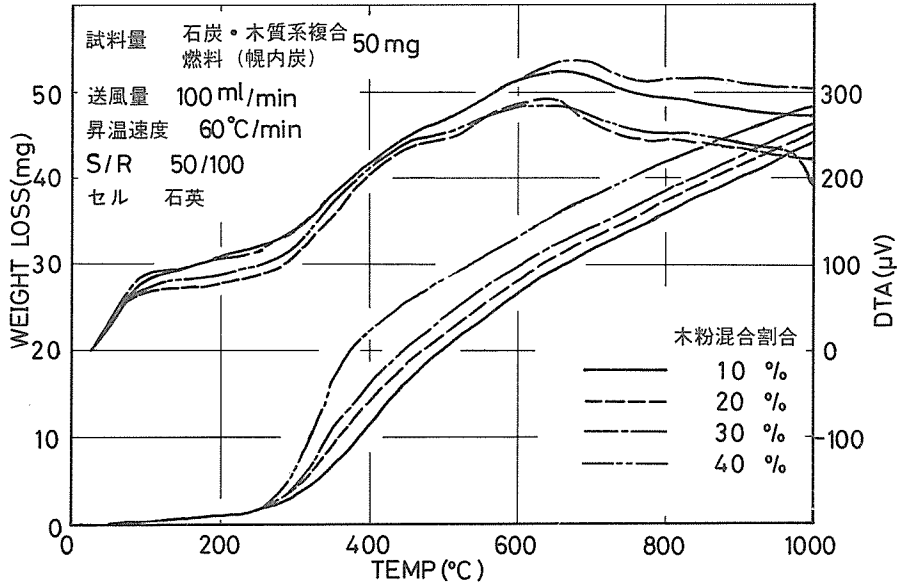


図 5-1 木粉混合割合の影響（空気雰囲気）

料の接触が不均一となることから、この原因の一つであろうと考えられる。

5.2 燃料性状の影響

石炭・木質系複合燃料は、石炭の欠点を補う性質をもつものであり、石炭と比較して、着火性、

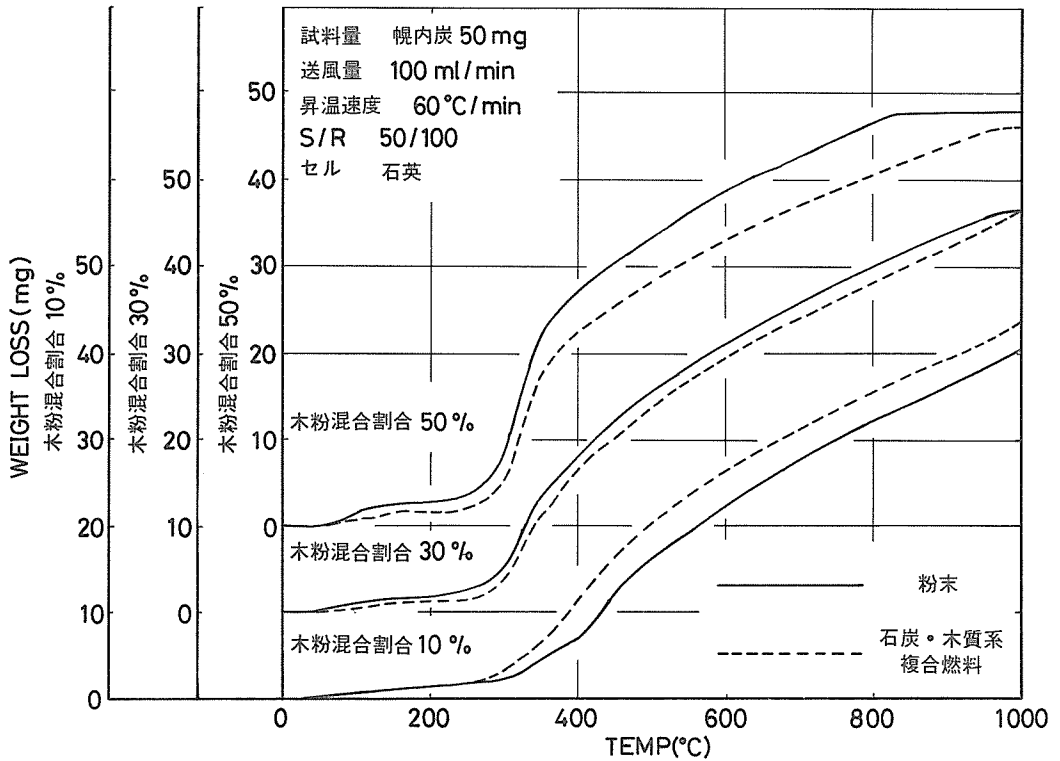


図 5-2 燃料性状の影響（空気雰囲気）

ばい煙発生量，燃焼量のコントロール，灰処理のしやすさなどの点で優れている。これらの特徴が，TG にどのように現われるかを成分を同じくする粉末混合試料と成形試料について比較した。その結果を図 5・2 に示す。

燃料性状の影響については一概には説明できず，木粉混合割合の多少により違った現象が起きている。TG 曲線についてみると，木粉混合割合が小さい場合は，成形試料の方が低い温度で減量が始まっている。しかし，木粉混合が大きい場合は，粉末混合試料の方が低い温度で減量が始まり，その中間の木粉混合割合では中間的な現象が起きている。さらに，成形試料の揮発分放出による急激な減量開始温度は，木粉混合割合によらずほぼ一定している。それに対して，粉末混合試料のそれは，木粉混合割合の増大とともに低温度に移っている。これらの現象については以下のように説明することができる。木粉は揮発温度が低いという性質をもっているが，成形試料は，この特徴が少量の木粉を混合しただけで現われ，木粉混合割合が増大してもその性質は一定である。つまり，木粉の多少によらず，ほぼ一定した TG 曲線の立ち上がり温度すなわち着火温度を示すということがいえる。それに対し，粉末混合試料の場合は単に石炭と木粉の性質を重ね合わせた性質となる。

これらの結果より，石炭・木質系複合燃料は単に石炭と木粉の性質を重ね合わせた特性を示すことにはならず，複合的な性質が現われるということがわかる。

## 6. 結 論

本研究により，石炭類の特に火格子燃焼における燃焼性を支配すると思われる種々のパラメータを変化させ，石炭類の TG，DTA を行なった結果，以下の事が明らかとなり，TG，DTA の火格子燃焼評価への有効性が確かめられた。

(1) 窒素雰囲気中における TG，DTA 曲線は，本実験で用いた幌内炭，砂川炭，太平洋炭の場合，試料粒径により影響されない。

(2) 昇温速度が大きいほど，揮発分放出による減量開始温度は高くなる。このことより，低い昇温速度での測定では実際の炉内の状況を把握できない可能性がある。また，昇温速度を大きくした場合および試料を比較的大きな塊りとした場合，DTA 曲線は複雑な挙動を示す。

(3) チャーの燃焼領域では，TG，DTA 曲線ともに雰囲気中の酸素濃度により大きな影響を受け，酸素濃度が高いほど試料の減量，発熱は大きくなる。また，それ以下の温度では，酸素濃度は TG 曲線にはあまり影響を及ぼさないが，DTA 曲線には大きく影響を及ぼす。酸素濃度が高いほど DTA 曲線は発熱側に移る。

(4) 石炭・木質系複合燃料は，単に石炭と木質の燃焼特性を重ね合わせた性質にはならず，成形し，複合燃料とすることで，新たな性質が現われる。

## 謝 辞

本研究で使用した試料の提供および複合燃料作成に協力いただいた北海道立工業試験場化学工業部部長丸山敏彦氏ならびに，本実験に協力いただいた岩井保憲君，本報告作製に協力いただいた谷川総一君に感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 森山峻ら：ケミカル・エンジニアリング，1982，(1982)，7，p. 539

- 2) 大塚一雄ら：日本鉱業会研究業績発表講演会講演要旨集, 1982, (1982), p. 351
- 3) 小野哲夫ら：電力中央研究所エネルギー・環境技術研究所電力中央研究所報告, 281039, (1982)
- 4) 伊藤直次ら：化学工学論文集, **9**, (1983), 4, p. 434
- 5) 大内公耳ら：燃料協会誌, **40**, (1961), 415, p. 845
- 6) 長坂克巳ら：燃料協会誌, **40**, (1961), 409, p. 386
- 7) 牧野光男ら：燃料協会誌, **43**, (1964), 452, p. 849
- 8) K. H. Ohrbachら：J. Thermal Anal., **29**, (1984), p. 147
- 9) M. A. Serageldinら：American Chemical Society Division of Fuel Chemistry, **29**, (1984), 2 April 18, p. 13
- 10) 吉村太ら：燃料協会誌, **44**, (1965), 460, p. 575
- 11) 吉村太ら：燃料協会誌, **45**, (1966), 468, p. 191
- 12) 石井忠雄ら：化学工学, **31**, (1967), 9, p. 896
- 13) 石井忠雄ら：化学工学, **30**, (1966), 8, p. 699
- 14) 半沢保ら：燃料協会誌, **62**, (1983), 671, p. 191
- 15) 橋本健治ら：燃料協会誌, **62**, (1983), 674, p. 421
- 16) 橋本健治ら：燃料協会誌, **62**, (1983), 674, p. 433
- 17) 伊藤博徳ら：燃料協会誌, **50**, (1971), 536, p. 919
- 18) Martin Schmalら：Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, (1982) p. 256
- 19) 森本茂樹ら：燃料協会誌, **60**, (1981), 656, p. 1001
- 20) 丸山敏彦ら：北海道立工業試験場報告, **279**, (1980), p. 183
- 21) 原田英一ら：第 21 回燃焼シンポジウム前刷集, (1983), p. 194
- 22) 小川秀明ら：日本機械学会講演論文集, 840-14, (1984), p. 84
- 23) 田中楠弥太：燃料と燃焼, (1962), p. 125, 昭晃堂
- 24) 田中楠弥太：燃料と燃焼, (1962), p. 107, 昭晃堂
- 25) 藤原幸男ら：燃料協会誌, **48**, (1969), 512, p. 877