

© 1992 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

基礎実験による微粉炭の熱分解・燃焼挙動の解析

上野 浩光*・山口 一良*・田村 健二*²

Analysis of Pyrolysis and Combustion Behavior of Pulverized Coal through Fundamental Experiments

Hiromitsu UENO, Kazuyoshi YAMAGUCHI and Kenji TAMURA

Synopsis:

Experiments concerning the combustion of pulverized coal in a free space was conducted using a vertical cylindrical furnace in order to make clear the combustion behavior of pulverized coal inside tuyeres of the blast furnace.

First, the influence of blast conditions and properties of pulverized coal on its combustion behavior were analyzed.

Secondly, the generated char from pulverized coal in stage of the pyrolysis were investigated.

(1) The amount of ultimate pyrolysis of pulverized coal increases with a rise in the blast temperature and a rise in the oxygen concentration accelates the pyrolysis rate. Accordingly, rising the blast temperature and oxygen concentration is conductive to the improvement of combustion efficiency inside tuyeres. Besides, the use of coarser coal and low volatile matter coal lowers combustion efficiency inside tuyeres. These are conceivably due to the lower pyrolysis rate caused by slow heat up and lower amount of ultimate pyrolysis, respectively.

(2) With the progress of pyrolysis, pulverized coal became spherical and a lot of pores formed inside the particles. Moreover, the coal particles expanded as the pyrolysis proceeded with some kinds of coal. Accordingly, the reactivity of char is estimated to be higher than that of coke.

(3) Q-factor that fixes the amount of ultimate pyrolysis can be shown by the carbon content in coal, consequently the formula of pyrolysis rate with several different kinds of coal were presented.

Key words: ironmaking; blast furnace; tuyere; pulverized coal injection; pyrolysis rate; combustion efficiency; char properties; blast conditions; volatile matter.

1. 緒 言

高炉への微粉炭多量吹込みは、コスト低減および資源選択自由度の拡大だけでなくコークス比低減や環境問題の面からの有効性も認識され、世界的にも 200 kg/t 以上の吹込み操業技術の開発が課題となっている。一方では微粉炭の適正な吹込み方法の確立や使用炭種の拡大も重要な技術課題である。

微粉炭の燃焼性に関して、筆者らはレースウェイ内での燃焼限界量は空気比で 0.8 (燃料比 500 kg/t で微粉炭比 180 kg/t) である¹⁾ことを明らかにしたが、すでに実高炉においても微粉炭比 170~180 kg/t の実績^{2)~4)}が

報告されている。しかしながら、微粉炭をさらに多量に吹込む場合の操業指針や吹込み方法の適正化のためには、炉内での未燃チャー発生量の推定とその発生を抑制する対策の提示が必要である。すなわち、微粉炭燃焼挙動の解明によるレースウェイのプロセス変数の解析が不可欠である。

微粉炭燃焼の研究に関する報告^{5)~7)}はこれまでもあるが、雰囲気温度、ガス組成、粒子濃度などが必ずしも高炉羽口部条件とは一致しておらず、とくに、微粉炭性状の評価に関する報告はほとんどない。また、燃焼性に関して重要な影響を及ぼす要因である熱分解挙動について普遍的に適用できる研究例は見当たらない。すなわち、

平成 3 年 11 月 8 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 8, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 工博 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

燃焼挙動の解明による高炉での燃焼性の評価および燃焼性向上対策の提示のためには、熱分解量、熱分解速度および生成するチャーの反応性を明らかにする必要がある。

本論文では、微粉炭の熱分解・燃焼挙動を解明する第一段階として行った堅型円筒燃焼炉での空間燃焼実験により、微粉炭の燃焼挙動に及ぼす送風条件の影響および微粉炭性状の影響、熱分解生成チャーの性状についての検討結果を述べる。また、高炉羽口条件での微粉炭の熱分解速度式を導出した結果を併せて述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置および評価方法

微粉炭の空間燃焼実験に用いた装置の概要を Fig. 1 に示す。内径 100 mm φ、微粉炭の燃焼が起る有効炉長 800 mm の堅型円筒燃焼炉である。プラズマアークヒーターにより加熱された熱風とともに微粉炭を斜め上方から吹込む。プラズマ出力と送風量の変更により送風温度や粒子の炉内滞留時間を調整し、耐火物の耐熱度を考慮して 2000°C までの実験が可能である。炉内に吹込まれた微粉炭の熱分解・燃焼挙動を逐次測定するために、吹込み位置から 50, 100, 200…800 mm の位置に測定孔を設置している。

実験は、事前に送風温度 1600°C の N₂ で炉体を 3 時間加熱して炉内壁温度を 1100°C に維持した後、所定の実験条件にて微粉炭を吹込む方法で行う。微粉炭吹込み実験時には、各測定孔を用いてガス温度を W-Re 熱電対、粒子温度を小スポット放射温度計で各々測定し、さらにガスおよびダスト採取を行う。

微粉炭の燃焼効率 (N₂ 雰囲気下では熱分解率) は、吹込み前後の灰分量一定の仮定に基づき、(1) 式に示す微粉炭中の可燃物の重量損失割合で表す。

$$\eta_{pc} = 100 \left[1 - \frac{100 - (Ash)_d}{100 - (Ash)_{pc}} \frac{(Ash)_{pc}}{(Ash)_d} \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 η_{pc} : 微粉炭の燃焼効率 (%), $(Ash)_d$: 採取ダスト中の灰分量 (wt%), $(Ash)_{pc}$: 微粉炭中の灰分量 (wt%) である。なお、微粉炭中の灰分の揮発も考慮して、吹込み前後の Al₂O₃ 量一定の仮定でも検証したが、今回の実験の範囲では両者の燃焼効率の差は小さいことから、より簡便な方法として上述の灰分量一定の仮定を用いることとした。また、生成するチャー性状の調査を目的として、採取ダストの粒度分布および顕微鏡観察によるチャー形態の調査も併せて行った。

2.2 実験条件

微粉炭の空間燃焼実験の送風条件を Table 1 に示す。本実験では空間燃焼であるため、高炉のレースウェイでのマクロな燃焼性の評価はできないが、燃焼性に大きく影響すると考えられる高炉羽口内での熱分解および燃焼挙動の調査を目的とした。とくに、雰囲気ガス組成の変更により熱分解挙動に及ぼす個々の要因の影響の基礎解

Table 1. Experimental conditions.

No.	Blast temp. (°C)	Gas composition		Initial gas velocity (m/s)	Coal concentration (g/Nm ³)	Coal size (μm)*
		N ₂ (%)	O ₂ (%)			
1	1250	79	21	20	50	54
2	1050-1450	100	0	28-34	50	54
3	1250	100-79	0-21	30	50	54

* Characteristic particle size : Upper particle size that covers 80% (wt) of coal

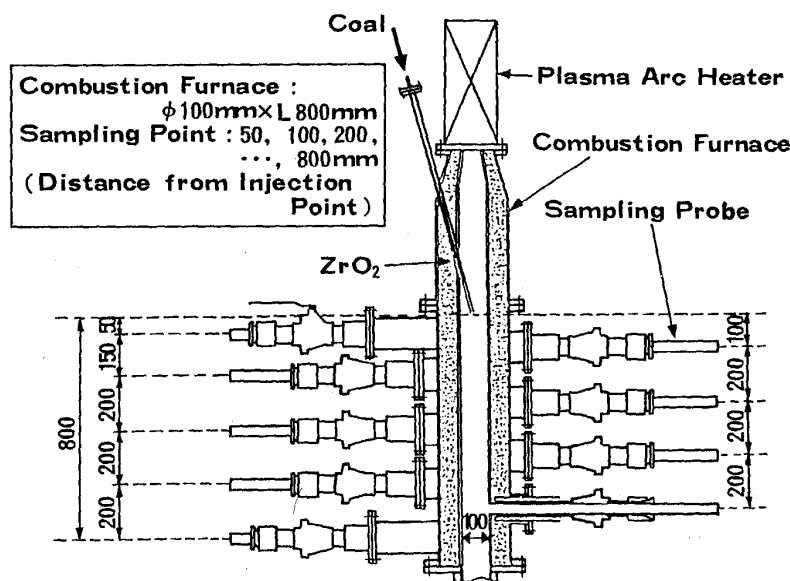


Fig. 1. Outline of experimental apparatus.

Table 2. Coal properties.

Brand	Value dp^* (μm)	Proximate analysis (%)			Ultimate analysis (%)		
		VM	Ash	FC	C	H	O
Coal A	54	32.4	10.4	57.2	74.1	4.7	8.5
	148	32.4	10.4	57.2	74.1	4.7	8.5
Coal B	54	25.8	9.9	64.3	78.8	4.1	5.0
Coal C	54	16.8	10.2	73.0	77.3	3.9	6.5
Coal D	54	30.3	14.0	55.7	71.1	4.5	8.6

dp^* : Characteristic particle diameter

析を行った。

No. 1 はベースの燃焼条件であり, No. 2, 3 は羽口内での熱分解および初期のチャー燃焼挙動の調査を目的とした実験である。No. 2 は N_2 雰囲気下での熱分解挙動に及ぼす送風温度の影響, No. 3 は熱分解生成物の燃焼を考慮し, 熱分解および燃焼挙動に及ぼす O_2 濃度の影響の調査を目的とした実験である。送風温度は $1150 \sim 1450^\circ\text{C}$, O_2 濃度は $0 \sim 21\%$ の範囲で変更した。なお, 微粉炭の吹込み量は 50 g/Nm^3 であり, 実炉の微粉炭比約 60 kg/t に相当する。

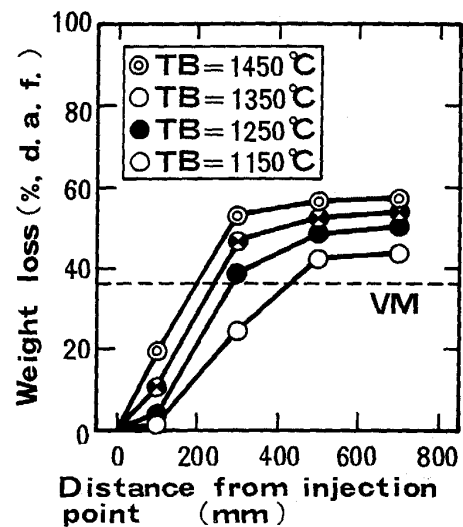
実験に用いた微粉炭の性状を Table 2 に示す。当社の高炉で一般に使用されている揮発分 32%, 灰分 10% の Coal A を用い, 代表粒径を $54 \mu\text{m}$ として実験のベース条件とした。ここで, 代表粒径は微粉炭の全重量の 80% が含まれる最大粒径と定義した。また, 粒度, 揮発分および灰分の異なる微粉炭を用いて燃焼性に及ぼす微粉炭性状の影響を調査した。ベースの実験条件に対して, 粒度に関しては約 3 倍の粗粒化, 揮発分に関しては $17 \sim 32\%$, 灰分に関しては $10 \sim 14\%$ まで変更した微粉炭を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 微粉炭の熱分解に及ぼす送風温度の影響

N_2 雰囲気下での熱分解量に及ぼす送風温度の影響を Fig. 2 に示す。微粉炭は Table 2 に示した Coal A を用い, 代表粒径を $54 \mu\text{m}$ とした。 N_2 雰囲気下では, 熱分解により放出された揮発分は O_2 と燃焼しないので, 図中の重量損失割合として示した微粉炭の熱分解率は燃焼効率に相当する。送風温度の上昇に伴い微粉炭の熱分解速度が増大し, 最終熱分解量(最終揮発分放出量)も増大している。また, 最終熱分解量は実験のすべての場合において, 図中に VM (% d. a. f.) で示す微粉炭の工業分析値の揮発分量より大きい。

そこで, 工業分析値の揮発分量に対する最終熱分解量の比を Q ファクターと定義し, Q ファクターに及ぼす



TB: Blast temp.

Fig. 2. Influence of blast temperature on weight loss.

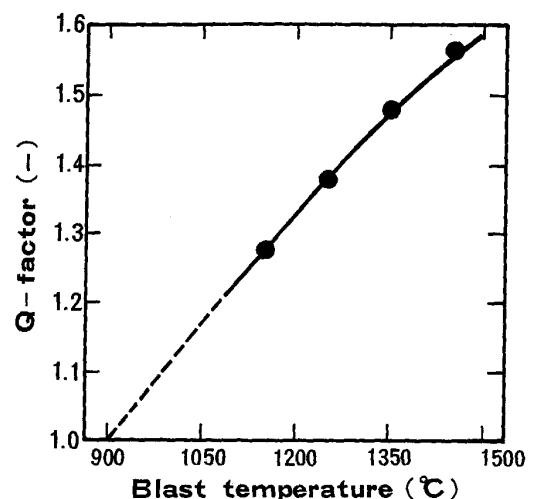


Fig. 3. Influence of blast temperature on Q-factor.

送風温度の影響を Fig. 3 に示す。送風温度の上昇に伴い Q ファクターが増大し, 1450°C では約 1.6 倍にまで達することがわかる。したがって, 一般に熱分解速度に比較してチャーの燃焼速度が小さいことを考慮すると, 送風温度の上昇による熱分解量の増大は微粉炭の燃焼効率向上対策として有効であると推定される。ここで, Q ファクターが 1.0 より大きい理由には, 送風温度上昇の効果と粒子の昇温速度上昇の効果とが考えられる。しかしながら, 工業分析法の昇温速度が本実験より非常に遅いにもかかわらず, 工業分析法の雰囲気温度である 900°C で図中の曲線がほぼ 1.0 を通ることから送風温度上昇による粒子到達温度の上昇が主原因と推察される。

3.2 熱分解生成ガス

送風温度 1 250°C での熱分解時の放出ガス組成の変化を Fig. 4 に示し、送風温度 1 450°C での熱分解時の放出ガス組成の変化を Fig. 5 に示す。熱分解時に放出されるガスは、主に H₂、CO、CH₄ であり、低温域での CH₄ 放出に続いて高温域で H₂、CO の放出が起る。また、送風温度上昇時には微粉炭中の C、H のガス化量が增大し、とくに高温域での H₂ の放出量が增大している。この原因については、今後の検討課題である。

3.3 微粉炭の燃焼挙動に及ぼす O₂ 濃度の影響

熱分解後の生成物である揮発分およびチャーは送風中の O₂ と燃焼反応することが考えられる。そこで、前述の Coal A を用いて、送風中の O₂ 濃度を 0~21% に変

化させ、羽口内での微粉炭の燃焼挙動に及ぼす O₂ 濃度の影響を調査した結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。微粉炭の燃焼挙動は、炉内でのガス温度の変化 (Fig. 6) と燃焼効率の変化 (Fig. 7) で評価した。

N₂ 雰囲気下の熱分解では、微粉炭の分解熱に相当する分だけガス温度は低下するが、O₂ が存在する条件ではガス温度が上昇する。熱分解により放出されたガスと O₂ との燃焼速度は非常に大きく、瞬時にガス温度の上昇が起っている。さらに、微粉炭の燃焼効率の上昇とガス温度の上昇曲線はよく一致しており、O₂ 濃度の増加に伴い、ガス温度の上昇および燃焼効率の向上が認められる。また、揮発分の燃焼により、熱分解過程での燃焼効率の上昇が速くなっている。したがって、O₂ 濃度の

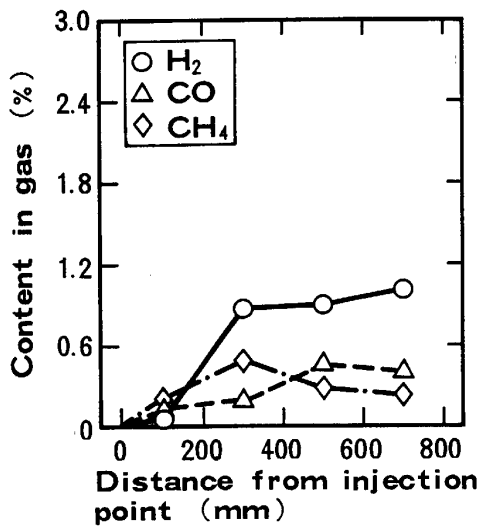


Fig. 4. Profiles of generated gas content in stage of pyrolysis (Blast temp. = 1 250°C).

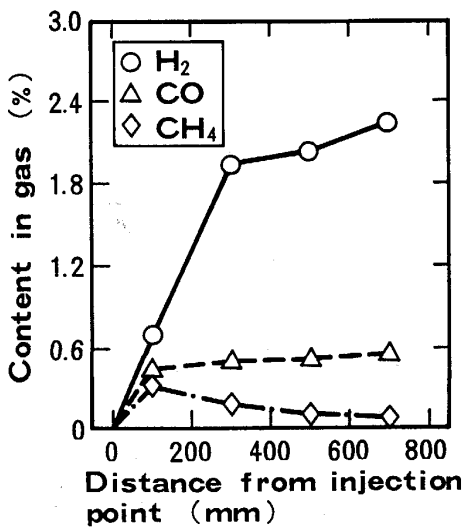


Fig. 5. Profiles of generated gas content in stage of pyrolysis (Blast temp. = 1 450°C).

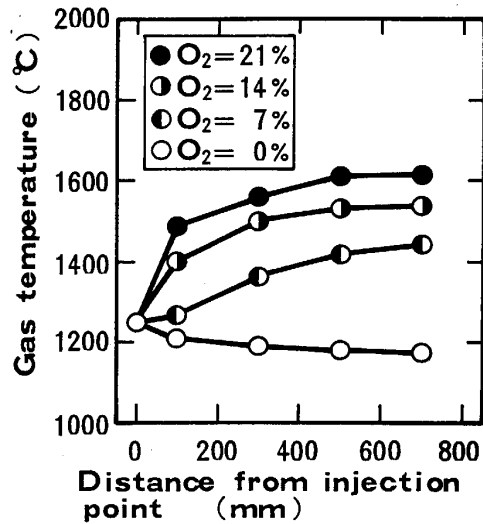


Fig. 6. Influence of oxygen content on gas temperature.

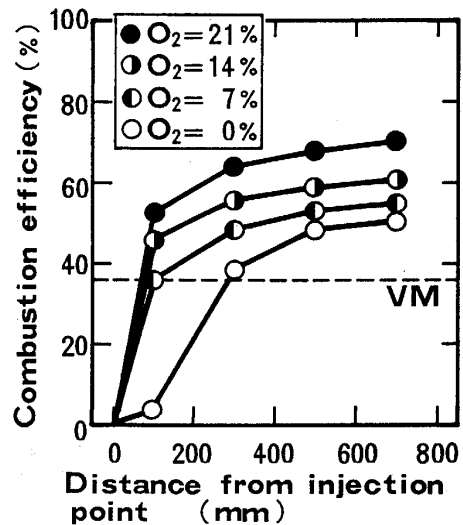


Fig. 7. Influence of oxygen content on combustion efficiency.

増加は、雰囲気ガス温度の上昇による微粉炭の熱分解速度の増大効果があると考えられ、羽口内での微粉炭の燃焼効率の増大が可能となり、高炉内での燃焼性向上の対策となり得る。

3.4 微粉炭の燃焼挙動に及ぼす微粉炭性状の影響

微粉炭の燃焼挙動に及ぼす微粉炭粒度の影響を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。実験は、Table 1 の No. 1 に示した条件で行った。本実験では、竪型の燃焼炉で微粉炭を上方から吹込んだため、微粉炭の粒度に関係なく炉内での滞留時間はほぼ一定である。その結果、微粉炭の粗粒化により燃焼効率およびガス温度の上昇が遅れている。これは、粒度が大きくなることで粒子の昇温が遅く、熱分解が遅れることを示している。また、ガス温度の上

昇が小さいために最終到達燃焼効率も低い。

次に、微粉炭の燃焼挙動に及ぼす炭種、とくに微粉炭中の揮発分の影響を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。実験は、Table 1 に示した条件で行った。低揮発分炭ほど熱分解量が少なく、その結果、最終燃焼効率も低くなっている。一方、ガス温度の変化は、必ずしも燃焼効率の変化と一致せず、とくに、初期の熱分解過程で異なっている。これは、微粉炭の炭種により分解熱が異なることに起因すると考えられる。したがって、羽口内での微粉炭の燃焼挙動の評価の際には、分解熱の考慮が必要であり、今後さらに検討を要する。

3.5 熱分解時の微粉炭粒子性状の変化

微粉炭の熱分解で生成するチャーの性状は、その後の

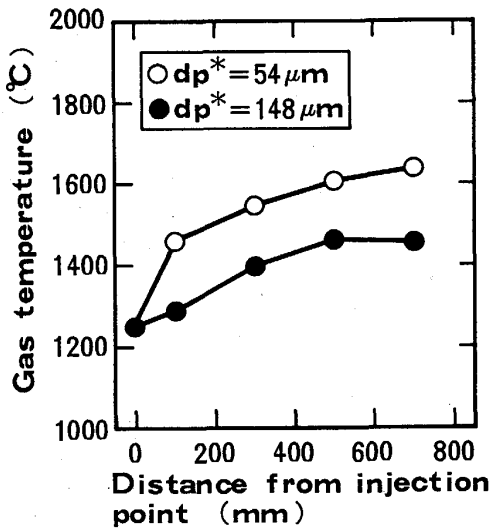


Fig. 8. Influence of coal particle size on gas temperature.

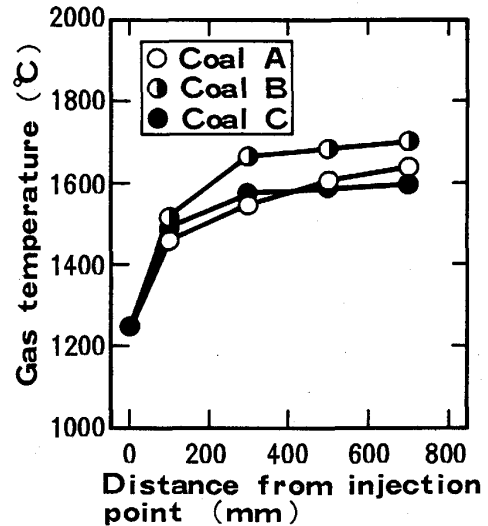


Fig. 10. Influence of coal brand on gas temperature.

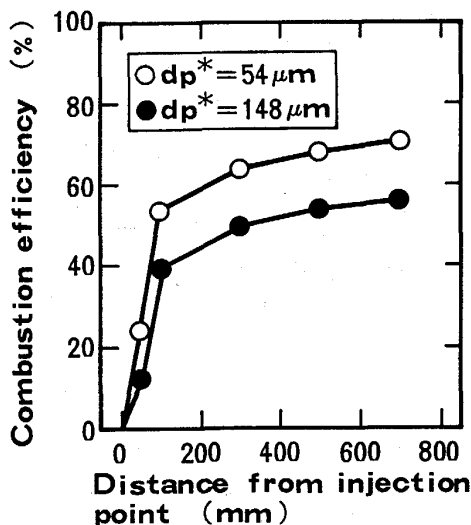


Fig. 9. Influence of coal particle size on combustion efficiency.

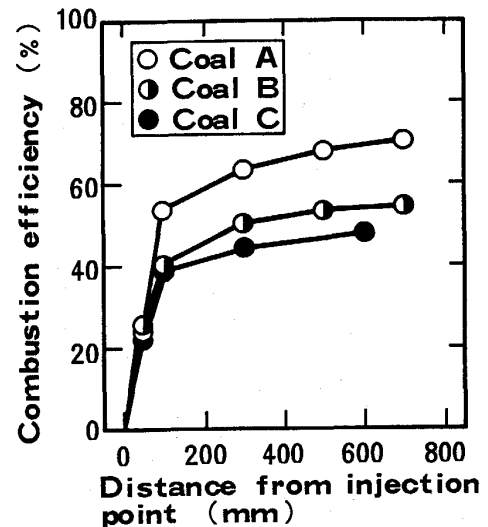


Fig. 11. Influence of coal brand on combustion efficiency.

チャーの反応性を評価する上で重要である。そこで、熱分解および燃焼過程でのダストを採取し、その性状を調査した。

(1) 微粉炭粒子径の変化

N_2 雰囲気下での熱分解過程の微粉炭粒子径の変化を Fig. 12 に示す。微粉炭は Table 1 で示した Coal A である。図中の (a) は吹込み前の微粉炭の粒度分布であり、(b)~(d) は熱分解率が 13, 40, 51% の場合の粒度分布である。熱分解の進行に伴い微粉炭の粒子径が増大する現象が認められ、とくに微粉炭の熱分解がほぼ完了する (d) の場合には、初期粒子径の約 1.3 倍に達している。そこで、微粉炭の熱分解過程での粒子の膨脹係数と

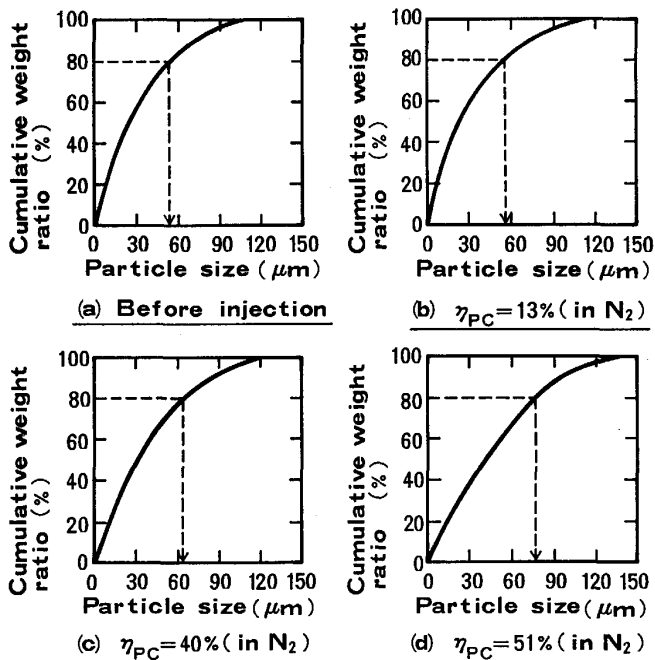


Fig. 12. Transition of size distribution.

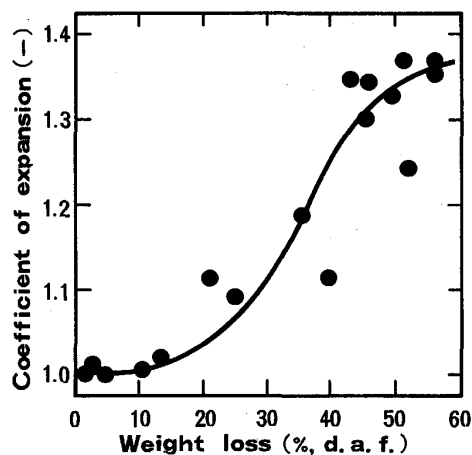


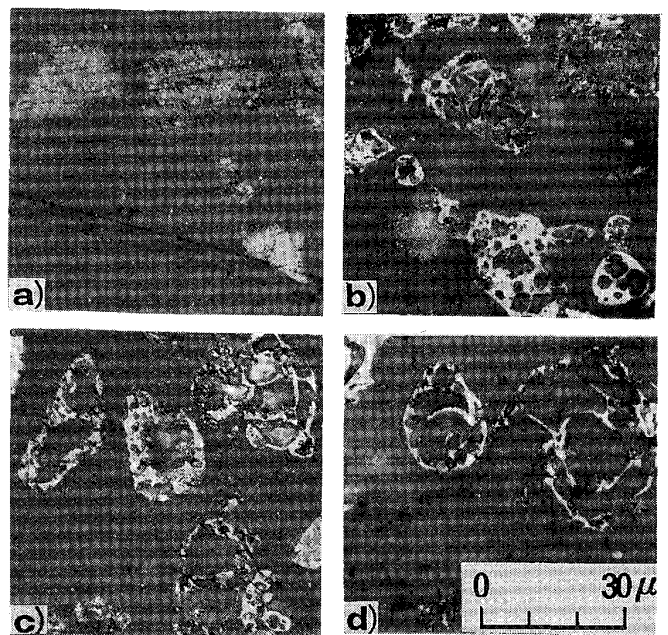
Fig. 13. Relation between coefficient of expansion and weight loss.

重量損失割合 (熱分解率に相当) との関係を Fig. 13 に示す。熱分解率の低い時にはほとんど粒子径に変化はないが、微粉炭内での揮発分の急激な溶融・ガス化の進行により熱分解率が 20% を越えてから熱分解を完了する領域で膨脹現象が認められる。

(2) 微粉炭粒子形態の変化

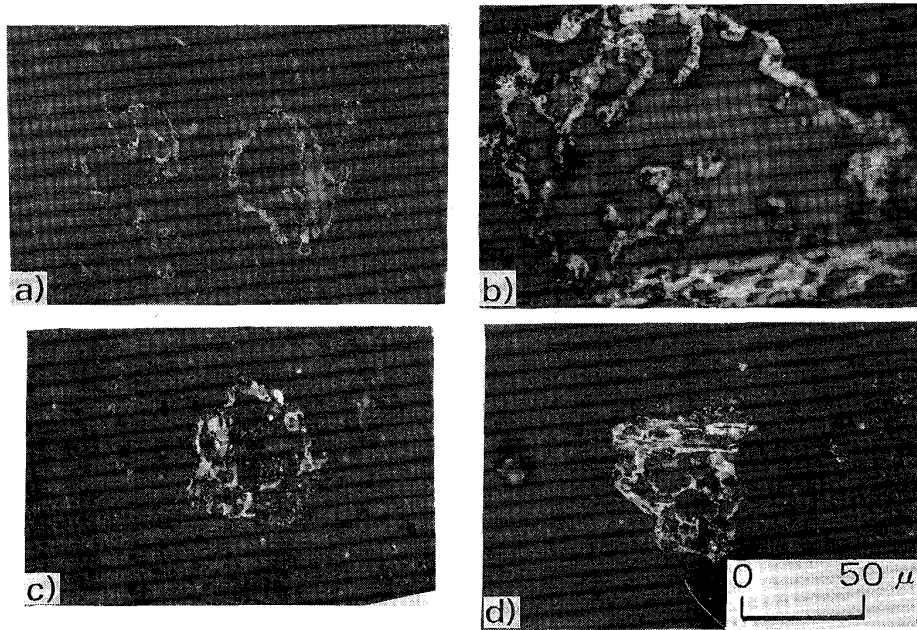
微粉炭の熱分解過程およびチャーの初期燃焼過程での粒子形態を顕微鏡観察した結果を Photo. 1 に示す。微粉炭は Table 1 で示した Coal A である。a) に示す吹込み前の微粉炭は、気孔がほとんどなく角張っているが、b), c) に示すように熱分解が進行して揮発分を放出する際には粒子内に気孔が形成され、球状化していくことが認められる。揮発分放出後のチャーは球形の多孔質粒子であり、ほとんどがバルーン状またはカーボン壁の薄い網目状になっている。また、d) に示すようにチャーの燃焼過程においてさらにカーボン壁が薄くなることと粒度測定結果において熱分解後の微粉炭の粒子径があまり変化していないことから、粒子内部からの反応の可能性も示唆された。これは、前述の膨脹現象と併せて、チャー粒子の反応面積は吹込み前の微粉炭粒子に比較して増大しており、従来から報告されているように、高炉内でのチャーの反応性がコークスに比較して高い⁸⁾ことを裏づけている。

(3) チャー形態に及ぼす微粉炭性状の影響



a) $\eta_{PC} = 0$ b) $\eta_{PC} = 21$ in N_2
 c) $\eta_{PC} = 51$ in N_2 d) $\eta_{PC} = 68$ in Air

Photo. 1. Transition of particle configuration.



a) From coal A
 $dp^* = 54 \mu m$
 b) From coal A
 $dp^* = 148 \mu m$
 c) From coal C
 $dp^* = 54 \mu m$
 d) From coal D
 $dp^* = 54 \mu m$

Photo. 2. Configuration of generated char.

チャー形態に及ぼす微粉炭性状の影響を Photo. 2 に示す。微粉炭を粗粒化しても生成したチャーは多孔質粒子であり (b)), 代表粒径 $150 \mu m$ 程度の粗粒化でもチャー形態に及ぼす粒度の影響はほとんどないことがわかる。また、低揮発分炭や高灰分炭の場合も気孔構造の発達した中空球粒子が生成している (c), d))。したがって、今回の実験の範囲では、すべての場合でチャーの反応性はコークスより高いことが推定される。ただし、高灰分炭の場合には灰分を含めたイナート成分が多いため、チャーの殻が若干厚くなっている (d))。今後、このような高灰分炭から生成するチャーの反応性、とくに灰分の挙動に関する検討は必要と考えられる。

3・6 Q ファクターの定量化と熱分解速度式の導出

微粉炭の燃焼性に大きく影響を及ぼす熱分解挙動の評価には、前述の Q ファクターに基づく熱分解量の推定と熱分解反応の速度定数を求める必要がある。とくに、Q ファクターに及ぼす微粉炭性状の影響の定量化が不可欠である。

微粉炭の熱分解速度式は、一般に (2) 式に示す一次式で表され、(2) 式中の反応速度定数は (3) 式、微粉炭の最終熱分解量は (4) 式で表される。

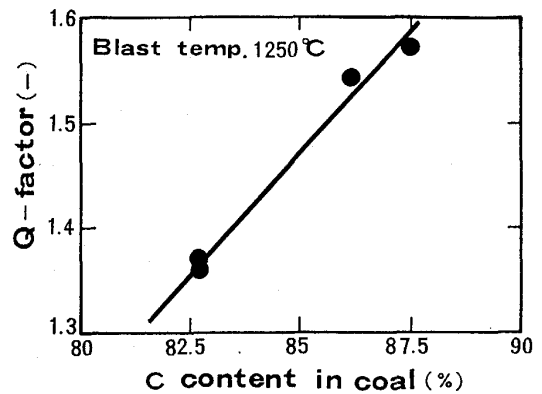


Fig. 14. Relation between Q-factor and carbon content in coal.

$$dV/dt = K(V^* - V) \dots\dots\dots (2)$$

$$K = k_0 \exp(-E/RT_s) \dots\dots\dots (3)$$

$$V^* = Q \cdot VM \dots\dots\dots (4)$$

ここで、V: 累計熱分解量 (wt%, d. a. f.), V*: 最終熱分解量 (wt%, d. a. f.), K: 反応速度定数 (s^{-1}), k_0 : 頻度因子 (s^{-1}), E: 活性化エネルギー (J/mol), R: 気体定数 (= 8.313 J/mol/K), T_s : 微粉炭粒子温度 (K), Q: Q ファクター (-), VM: 工業分析値の揮発分量

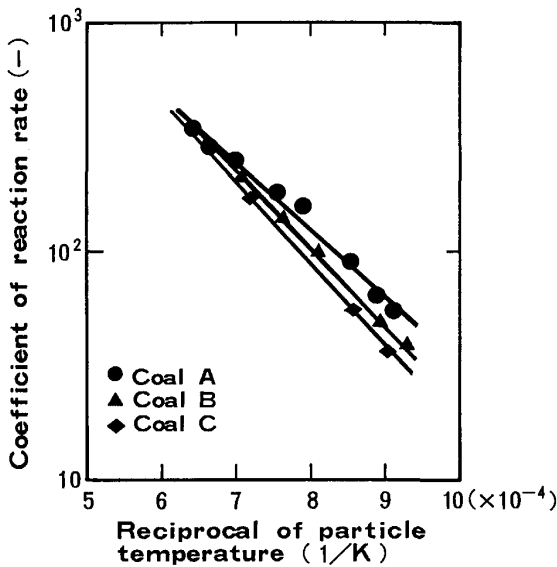


Fig. 15. Relation between coefficient of reaction rate and particle temperature.

Table 3. Parameters of pyrolysis rate.

Coal	VM (%)	Activation energy (J/mol)	Frequency factor (s ⁻¹)
A	32.4	5.65 × 10 ⁴	3.50 × 10 ⁴
B	25.8	6.07 × 10 ⁴	6.71 × 10 ⁴
C	16.8	6.15 × 10 ⁴	7.62 × 10 ⁴

(wt%, d. a. f.) である。したがって、熱分解率の変化から求まる熱分解速度定数と実測の粒子温度との関係、さらに、Q ファクターを用いて熱分解速度式を導出できる。

送風温度 1250°C の N₂ 雰囲気下での熱分解実験における Q ファクターと微粉炭中の C 含有量との関係を Fig. 14 に示すが、両者の単相関回帰式として(5)式が得られる。

$$Q = 4.6 \times 10^{-2} C_b - 2.445 \dots\dots\dots(5)$$

ここで、C_b: 微粉炭中の C 含有量 (wt%, d. a. f.) である。また、熱分解速度定数と粒子温度との関係を Fig. 15 に示すが、炭種の違いにより熱分解速度のパラメータが異なっている。なお、送風温度は Coal A では 1150~1450°C, Coal B, C は 1250°C での測定結果である。

Table 3 に、実験により求めた微粉炭の熱分解速度のパラメータを示す。例えば、Coal A の場合、活性化エネルギーは 5.65 × 10⁴ J/mol, 頻度因子は 3.5 × 10⁴ s⁻¹ である。C 含有量が同程度の微粉炭での Badzioch らの実験結果⁶⁾と比較すると反応速度定数はやや小さい

が、これは本実験の粒度および粒子濃度が大きい影響と考えられる。Table 3 に示した各パラメータは、微粉炭の炭種を変更した場合の高炉羽口部条件での実用的な微粉炭の熱分解速度式として採用できる。

4. 結 言

縦型円筒燃焼炉を用いた微粉炭の燃焼実験により、微粉炭の熱分解・燃焼挙動に関する基礎解析を行い、以下の知見が得られた。

(1) 微粉炭の熱分解量は、送風温度の上昇により増大し、工業分析値の揮発分量より大きくなる。また、O₂ 濃度の上昇により熱分解速度が増大する。したがって、送風温度および O₂ 濃度の上昇は羽口内での微粉炭の燃焼効率向上に有効である。

(2) 微粉炭は急速加熱により揮発分を放出する熱分解過程において、球状化して多孔質粒子となる。また、炭種によっては膨脹現象も認められる。これらは、生成するチャーの反応表面積を増大させるのでコークスに比較して反応性は高いと推定される。

(3) 粗粒炭および低揮発分炭の使用により羽口内の微粉炭の燃焼効率は低下するが、これは粗粒炭では粒子の昇温遅れによる熱分解速度の低下、低揮発分炭では熱分解量の減少によるものと推定される。

(4) N₂ 雰囲気下での熱分解実験により微粉炭の熱分解速度を推定する各種パラメータを提出した。微粉炭の最終熱分解量を決定する Q ファクターは、微粉炭中の C 含有量の単相関回帰式で表され、熱分解速度式の導出が可能となった。

文 献

- 1) 田村健二, 上野浩光, 山口一良, 須賀田正泰, 天野 繁, 山口一成: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 775
- 2) Y. DeLassat, M. Picard, G. Prado, H. Aleboyer and O. Simonin: 9th PTD Conference AIME (1990年3月)
- 3) K. H. Peters, M. Peters, B. Korthas, K. Mulheim and K. Kreibich: Proceedings of the 6th IISC, Nagoya, Vol. 2 (1990), p. 492
- 4) 大鈴克二, 北山修二, 矢場田武, 清水正賢, 野間文雄: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 100
- 5) H. Kobayashi, J. B. Howard and A. F. Sarofim: Proceedings of the 16th Symposium on Combustion (International), Combust. Institute (1977), p. 441
- 6) S. Badzioch and P. G. W. Howksley: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **9** (1970), p. 521
- 7) M. A. Field: Combustion Flame, **13** (1969), p. 237
- 8) Y. Iwanaga: ISIJ Int., **31** (1991), p. 500