

Research Reports of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-92, 1993
UDC 614.841.41, 621.926.8, 662.933

粉砕機における石炭の自然発火特性について*

板垣晴彦**

Laboratory Studies on Spontaneous Combustion of Coal Bed in Pulverizer*

by Haruhiko ITAGAKI**

Abstract; Since the introduction of pulverized coal combustion systems for power plants in the mid-1930's, there has been a great concern about fire/explosion accidents due to coal dust in the pulverizer. Even for some years, the fire/explosion accident in the system has a tendency to increase.

This paper describes the characteristics of spontaneous combustion of pulverized coal to prevent explosion/fire accident at the pulverized coal combustion system. In this work, small scale tests were performed using 8 kinds of coals. The amount of volatile matter (V.M.) in the coals significantly changed from 5.1% to 43.6%.

Three results are summarized as follows:

(1) The exothermic onset temperatures of the coals by Accelerating Rate Calorimeter (ARC) decrease with the increase of volatile matter, and they are nearly the same value in spite of the different oxygen pressure for each coal. For most coals, the onset temperatures are under 80°C. And, if oxygen is enough for self-oxidation, the spontaneous combustion will occur at the temperature from 151 to 172°C with rapid pressure increase of over 7 MPa, except for coal H (V.M. 5.1%).

(2) Temperature changes at center and surface of the coal bed were measured with time in air and in inert gas-air mixture using an infrared image furnace, and it might simulate the oxidation and combustion of coal bed in the pulverizer. In the case of Coal E (V.M. 31.5%), the critical bottom temperatures of spontaneous combustion in air at thickness 5, 13, and 30 mm are about 175, 142, and 122°C, respectively. In the case of the thickness of 30 mm and the bottom temperature of 130°C, except for Coal G and H (V.M. 23.8% and 5.1%), the maximum temperatures of the coals are from 500 to 600°C after 4 ~ 5 hour heating.

(3) Addition of inert gas into air brings the decrease of the critical bottom temperature and the peak temperature at the center and at the surface. Therefore, we need to consider whether the temperature rise of pulverized coal is high enough to cause fire or explosion accidents. On the other hand, in the case of steam-air mixture, the decrease of the surface temperature isn't so much, therefore the peak surface temperature is higher than the peak center temperature. This may be due to the fact that the supply of oxygen is insufficient for self-heating at the center of the coal samples, and the specific heat of steam is about twice as large as that of air.

*この研究の一部は、1992年12月2日第25回安全工学研究発表会で発表した。

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

Keywords; Spontaneous Combustion, Pulverized Coal, Volatile Matter, Inert Gas, Steam, Critical Temperature

1. はじめに

1.1 微粉炭設備での火災・爆発災害

炭じん（微粉炭）の発火や爆発の問題は、石炭が利用されて以来の問題であり、古くから研究がなされてきた。そして、近年、石炭を微粉炭機で粉砕してから燃焼させることで従来の燃焼方式が持っていた短所を解決した微粉炭燃焼システムが実用化され、石油に並ぶエネルギープラントとして有望視されている。しかし、使用する微粉炭が有する潜在危険性が従来と変わることはなく、石炭の貯蔵と粉砕や微粉炭の輸送と燃焼の工程に炭じん爆発と自然発火の危険性がある。

1981年に米国の電力研究所が行った微粉炭機の火災・爆発災害調査¹⁾によると、一施設あたり平均でほぼ3年に1回の爆発災害が発生しており、米国内の損害額は1年間で10億ドルに達するという。日本国内においても爆発災害は発生しており、1973年から1989年の間に発生した微粉炭設備での爆発火災事故で把握できた11件を調査した結果^{*1}によると、11件のうち8件は微粉炭の発火・火災が原因で、その着火源は微粉炭の自然発火と金属などの異物の混入による摩擦・衝撃による発火が主なものであったという。したがって、微粉炭を製造・利用するにあたっては、微粉炭機や輸送管、供給機器などに残留、あるいは、堆積した微粉炭の自然発火を防止することが重要な災害防止対策になる。

1.2 微粉炭設備での微粉炭の自然発火危険性

自然発火が起きるためには、一般に、その物質が発熱することとその熱が外界へ逃げずに蓄熱することが必要で、自然発火の有無はこの発熱と放熱のバランスによって定まる。微粉炭設備内の微粉炭について考えてみると、

- ① 粉砕する石炭は、もともと常温でも発熱を起すが、これを粉砕しているため表面積が増して、発熱速度が促進される。
- ② 微粉になるとその中に空気を含むようになるた

め、熱伝導率が低下する。

- ③ 微粉炭設備には様々なデッドスペースや突出部、曲管部があり、各所に微粉炭が堆積する。
- ④ 微粉炭機では石炭中の水分の乾燥のために高温空気を吹き込むので、微粉炭機内の壁面と雰囲気温度が室温よりもかなり高い。
- ⑤ 微粉炭流動床炉では、堆積層が比較的厚く蓄熱しやすい。
- ⑥ 微粉炭の需要に合わせて微粉炭設備の起動と停止が繰り返されると、非正常運転の機会が多くなるとともに、長時間運転せずに放置され蓄熱が進むことがある。
- ⑦ 不活性化対策を行うと、燃焼炉での燃焼に不都合が生ずるため、微粉炭設備においては、可燃物（すなわち微粉炭）と空気の共存を回避することが困難である。

といった点が挙げられ、微粉炭機などの微粉炭設備内は自然発火が起こりやすい環境を本質的に持っていると言える。よって、微粉炭の自然発火を未然に防止するためには、微粉炭の自然発火の条件を常に満たさないような微粉炭設備の維持、運用が必要である。

2. 供試試料とその物性

石炭は、産地や採炭深度により多くの種類があり、それぞれで化学的成分や発熱量、炭化度が少しずつ異なっている。そのため、これらの石炭を粉砕した微粉炭が有する自然発火特性は石炭の炭種に対応して多様であると考えられる。

石炭の燃焼においては揮発分の値がその特性の目安とされており、微粉炭の自然発熱と自然発火に対しても揮発分の大小の影響が強いと考えられる。そこで、揮発分が異なる8炭種を選び、供試試料とした。

各試料の工業分析と元素分析の結果、及び、平均粒径はTable 1に示すとおりで、揮発分は、極端に少ない試料Hの5.1%を除けば、Aの43.6%からGの23.8%までおおそ一定間隔で減少している。水分は、粉砕する前の石炭には4~7%含まれているものもあったが、微粉炭機内での粉砕と同時に乾燥がなされたため、3%程度に抑えられている。

*1 産業安全技術協会調べ

Table 1 Analysis results and average particle diameters of pulverized coals
各試料の成分と平均粒径

Coal	Proximate analysis (wt.%)		Ultimate analysis (wt.% dry base)				Average particle diameter (μm)
	V.M.	Moisture	C	H	N	S	
A	43.6	2.6	75.9	5.3	1.6	0.5	41
B	41.3	2.8	67.8	5.2	1.0	1.06	42
C	37.9	2.9	70.1	5.0	1.8	0.67	49
D	32.8	2.9	66.0	4.5	1.3	0.75	40
E	31.5	3.2	69.0	4.5	0.5	0.72	39
F	28.5	3.2	71.1	4.0	1.2	0.27	31
G	23.8	1.2	75.1	4.2	0.8	0.32	37
H	5.1	2.7	80.7	1.0	0.2	0.3	39

V.M.: Volatile Matter

平均粒径は、試料 C と F がやや離れているものいずれも 40 μm 前後であって、粒径分布は、みな 50 ~ 60 μm にピークを有し、300 μm 以上が殆どないものである。

3. 熱分析装置による実験

3.1 熱重量測定 (TG)

どの程度の温度から揮発成分が散逸しているかを明らかにするため、熱重量測定を後述の示差熱分析と同時にを行った。雰囲気は空気中と流量 300 cm³/min の窒素中とし、約 8.5 mg の試料をステンレス容器に入れて昇温速度 20°C/min で 800°C まで加熱した。

Fig. 1 は、加熱前の初期重量を 100% とした重量減少である。400°C までは、空気雰囲気と窒素雰囲気とで差異はなく、水分、あるいは、分子量が小さく比較的低温で揮発する成分が散逸している。その後 800°C まで昇温させると、窒素雰囲気の場合は、主として揮発成分 (一部熱分解を含む) が散逸して、初期重量の 55 から 75% が残留した。なお、この揮発などによる重量減少量は、Table 1 に示す工業分析の揮発分とおおよそ一致していた。一方、空気雰囲気の場合は、酸化反応が生じて熱を発すると同時に水や一酸化炭素などの生成ガスとなって空気中に散逸するため、主に灰分と思われる物質が残留するのみで、その残量は初期重量の 10% 以下であった。

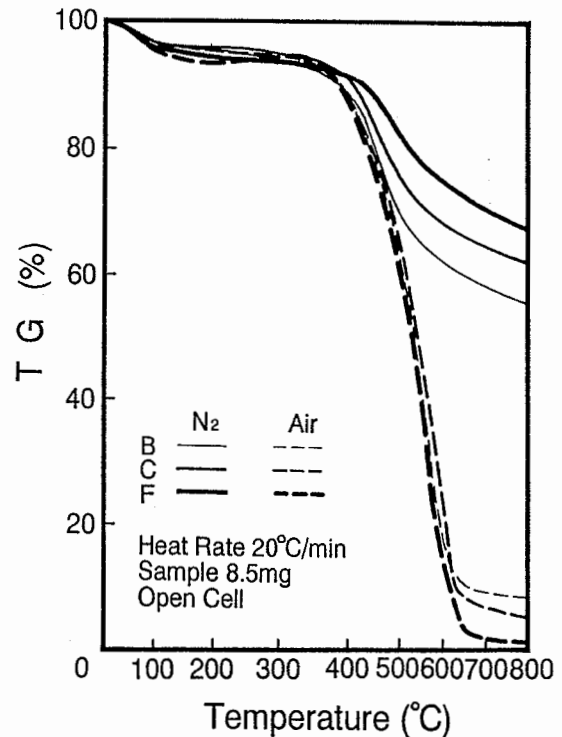


Fig. 1 TG curves of pulverized coals in air and N₂
微粉炭の空気中と窒素中での TG 曲線

3.2 示差熱分析と示差走査熱量測定 (DTA, DSC)

DTA は、約 8.5 mg の試料をステンレス製の試料容器に入れ、空気雰囲気、昇温速度 10°C/min と 20°C/min で 800°C まで加熱した。DSC は、約 2.4 mg の試料をアルミニウム製の試料容器に入れ、空気雰囲気、昇温速度 10°C/min で 500°C まで加熱した。

Fig. 2 は空気雰囲気、昇温速度 10°C/min の DTA 曲線で、図の曲線は、上から揮発分の多い順に並べてある。それぞれの曲線についてみると、いずれの試料も測定開始直後の信号の乱れの後すぐの 70 ~ 76°C から発熱して示差熱が検出されている。この発熱開始温度は、Table 2 に示すように、昇温速度 20°C/min とすると 83 ~ 88°C と高くなるが、その値に、炭種間の差はあまりみられない。その後の DTA 曲線はいずれの試料も 330 から 400°C に肩を持ち、500°C 前後で最大となった直後、試料の消耗のため急減し 600°C からは緩やかに低下する曲線で、その概形は同一である。なお、雰囲気を窒素とした場合は、いずれの試料においても発熱が検出されなかった。

各試料の DSC 曲線は Fig. 3 に示したとおりで、試料 G が 150°C 付近、試料 H が 240°C 付近から発熱

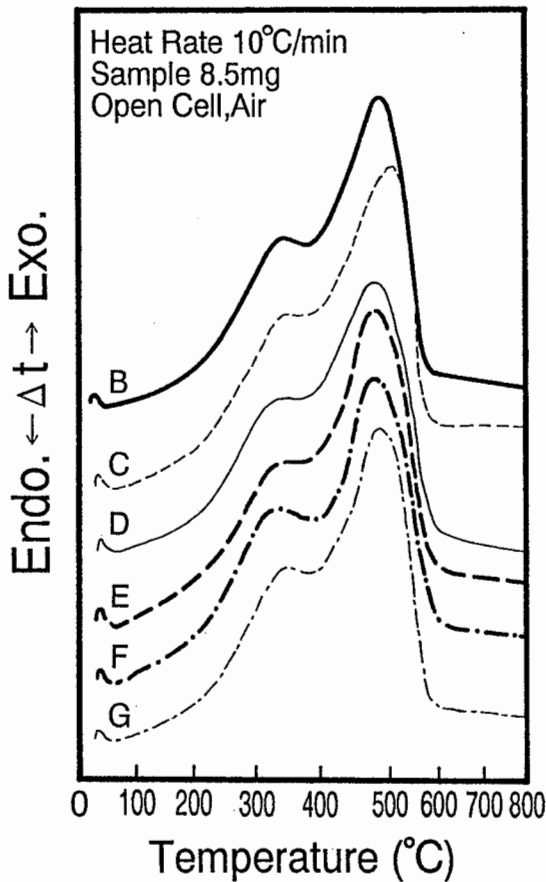


Fig. 2 DTA curves of pulverized coals in air
微粉炭の DTA 曲線

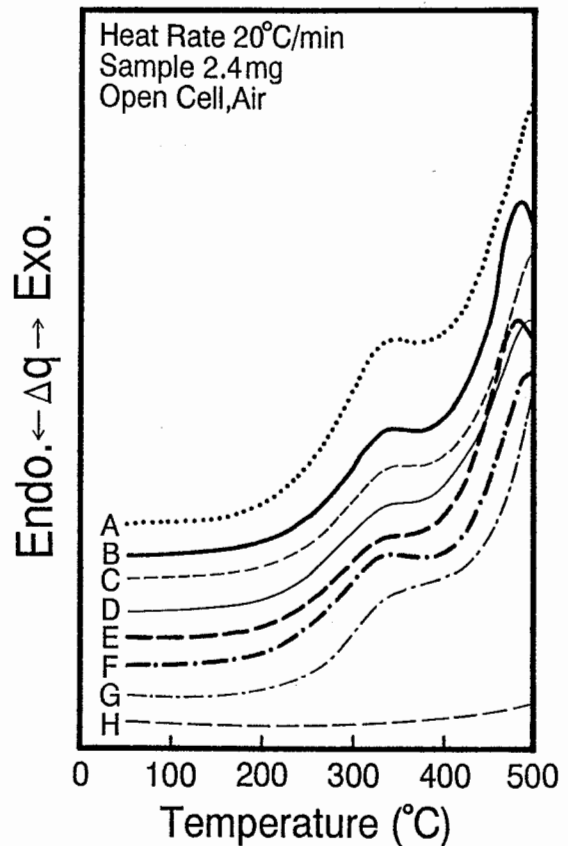


Fig. 3 DSC curves of pulverized coals in air
微粉炭の DSC 曲線

Table 2 Exothermic onset temperatures by DTA and DSC. (°C)
熱分析での発熱開始温度 (°C)

Cell Sample	DSC		DTA		
	Al Open 2.4 mg	Air	SUS Open 8.5 mg		
			Air	Air	N ₂ *
Atmosphere					
Heat rate (°C/min)		10	20	10	20
Coal	A	under 100			
	B	"	87	70	No-E.
	C	"	88	76	"
	D	"	85	71	"
	E	"	84	76	"
	F	"	83	71	"
	G	about 150	84	71	"
	H	about 240			

N₂*: Flow rate 300cm³/min No-E.: No-exotherm

を開始した。それ以外の試料は常温でも緩やかな発熱があり、明確な発熱開始温度が定まらなかった。発

熱がピークとなる温度は、試料 H を除いて 500°C 前後とみられ、330 から 400°C 付近にいずれも肩を有している。ピークの高さは、測定温度範囲の 500°C までの中にピークが入っていない試料があり明確ではないが、揮発分最大の試料 A が最も高い。その次は試料 B と C のようであり、揮発分の多い試料においてピークが高く、発熱が激しい傾向にある。なお、発熱量については、測定範囲が 500°C までのため、計測できなかった。

3.3 熱分解時の発生ガスの分析

微粉炭が自然発熱して温度が上昇すると、熱分解にともなうガスが発生すると思われ、このガスを検知すれば自然発火の前兆を捉えることができよう。そこで、この発生ガスの成分を明らかにするため、空気雰囲気において試料を急速に加熱し、その際に発生するガスを分析した。

試料の加熱には赤外線加熱炉を備えた示差熱分

Table 3 Components of formed gas by heating
加熱時の発生ガスの成分 (vol.%)

Coal	Temperature (°C)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
A	650	N.D.	0.22	2.52	0.13	0.04
	485	N.D.	0.12	2.18	0.10	0.03
	350	N.D.	0.15	0.28	N.D.	0.00
	200	N.D.	0.00	0.03	N.D.	N.D.
D	650	N.D.	0.21	3.74	0.37	0.06
	485	N.D.	0.08	2.09	0.09	0.03
	350	N.D.	0.13	0.32	N.D.	0.00
	200	N.D.	0.01	0.05	N.D.	N.D.
G	650	N.D.	0.15	2.99	0.32	0.04
	485	N.D.	0.06	1.31	0.06	0.02
	350	N.D.	0.09	0.21	N.D.	0.00
	200	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.
H	650	N.D.	0.12	1.57	N.D.	N.D.
	485	N.D.	0.02	0.16	N.D.	N.D.
	350	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.
	200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: not detected Sample: about 10 mg × 2
Atmosphere: Dry air 100 ml/min
C₂H₂ and C₂H₄: N.D. Step heat and hold 1 min.

析装置を使用した。測定は、2つのステンレスセルそれぞれに約 10 mg ずつ合計約 20 mg の試料をセットした後、所望の加熱温度まで数秒以内にステップ加熱してから 1 分間保持した。そして、加熱開始と同時に炉から排出されるガスを補集袋に導き、採取後ガスクロマトグラフを用い、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、及び炭化水素類について定量分析を行った。なお、加熱炉の雰囲気中の空気流量は 100 cm³/min、試料の加熱温度は、200、350、485、650°C 前後とした。

Table 3 は 4 炭種の分析結果で、補集したガスは雰囲気として流した空気中で希釈されるため濃度値的にはさほど高くはないが、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタンの生成が認められた。しかし、水素、アセチレン、エチレンの生成については、濃度が検出限界濃度以下と思われ、確認されなかった。

いずれの炭種、いずれの成分においても加熱温度が上昇するにつれて、濃度が高くなる傾向がみられ、その中では二酸化炭素が明確で、濃度値的にも飛び抜けて高い。特に、加熱温度を 350°C から 485°C に上げると (試料 H は 485°C から 650°C)、二酸化炭素の濃度が 6 ~ 8 倍に急増する。この温度は、3.1

の熱重量測定や、3.2 の熱分析の結果と対応する。たとえば、Fig. 1 の空気中での測定では熱分解にともなう重量減少が著しくなる温度は、400°C 付近からであるし、また、Fig. 3 の DSC 曲線で発熱速度が最大となるのは、試料 H を除くと 500°C 前後である。

ところで、ここに示した濃度は、ある温度までステップ加熱し一定時間の間に発生したガスを分析した値であり、このガスがどれだけ希釈されるかで変化するため、流量の増減や加熱速度の影響を受ける。すなわち、実際の装置での濃度値は、試料単位量あたりの発生ガス量と希釈の割合により様々であるが、おおよそ ppm のレベルにあると思われ、自然発火の前兆として捉えるには ppm 濃度の測定に対応した計測監視機器が必要であろう。

3.4 熱分析のまとめ

微粉炭の発熱挙動は、揮発分が少ない一部の試料を除いて 100°C 以下から発熱を開始すると、330°C から 400°C で小休止するものの 500°C を頂点にして温度上昇につれて発熱が盛んになる。それと同時に CO、CO₂などが生成して重量が急速に減少した。その一方、雰囲気中の窒素とすると発熱がみられず、重量減少も多くはなかった。

炭種間の比較では、揮発分が際だって少ない試料 H が他の微粉炭と異なってほとんど発熱しないこと、試料 H の次に少ない試料 G の発熱開始温度が DSC の場合他よりもやや高く 150°C 付近であったこと、揮発分の多い試料の方が若干発熱が激しい傾向にあること、が挙げられる程度で炭種間の明確な差異はみられなかった。

4. 断熱測定 (ARC)

自然発火に至る緩やかな発熱の様子を明らかにするため、断熱型の測定装置である暴走反応測定装置 (ARC) を用いて測定した。

測定は、1 または 2g の試料を Hastelloy C 製の試料容器に入れ、雰囲気を酸素または空気で加圧し、自己発熱の判定値を 0.02°C/min とした。

4.1 自己発熱速度と圧力上昇

Fig. 4 は試料量 2g で雰囲気が酸素 1 MPa と空気 3 MPa、及び、試料量 1g で酸素 3 MPa の場合の試料温度と自己発熱速度の関係である。試料 B と E は、どの雰囲気でも 80°C 以下から、試料 G は 90°C

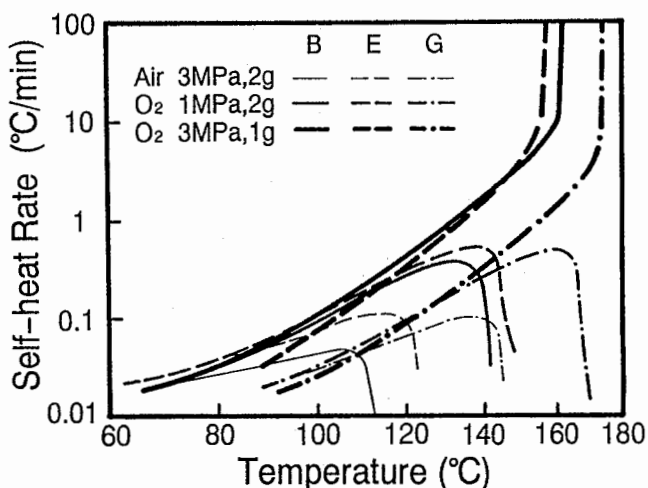


Fig. 4 Self-heat rate of pulverized coals in air and O₂
微粉炭の空气中と酸素中での自己発熱速度

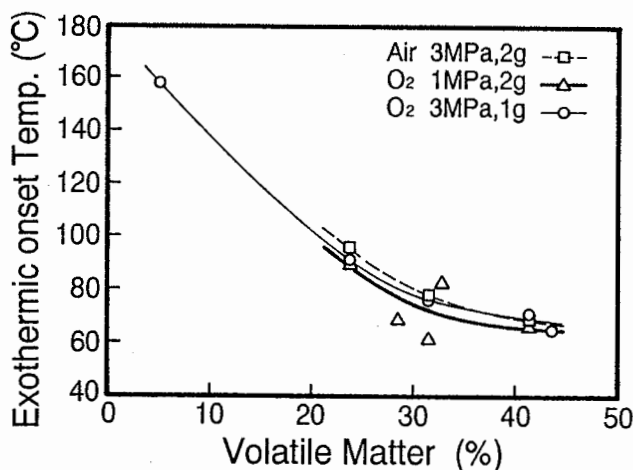


Fig. 5 Relationship between volatile matter and exothermic onset-temperature by ARC
揮発分と発熱開始温度の関係

Table 4. Self-heat rate and pressure by ARC.
(Atmosphere: O₂ 3 MPa, Sample: 1g)
断熱測定 (ARC) の結果
(雰囲気: 酸素 3 MPa 試料量: 1g)

Coal	at Maximum Self-heat rate		at Maximum Pressure	
	Self-heat rate (°C/min)	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Temperature (°C)
A	over 500	151	3.42 → 7.98	151 → 190
B	over 500	161	3.93 → 9.74	161 → 198
E	over 500	157	3.78 → 7.91	157 → 204
G	over 500	172	4.00 → 7.17	172 → 235
H	1.3*	300*	5.75*	300*

* The exotherm of Coal H was continued at 300°C.

前後から発熱を開始したが、酸素 1 MPa と空気 3 MPa では酸素の絶対量が不足しており、反応終了となる前に酸素を消費しつくすため、自己発熱速度が 1.0°C/min を越えることはなく、容器内圧力の変化も緩やかなものであった。しかし、酸素 3 MPa 1g では、試料 A, B, E, G で試料温度 151 ~ 172°C において発火と考えられる急速な温度上昇と圧力上昇 (Table 4 参照) が記録された。その温度上昇の程度は、十数秒の間に 50°C 以上で、その自己発熱速度の瞬間値は 500°C/min 以上を示し、試料の断熱到達温度は 240 ~ 300°C であった。容器内の圧力上昇は、数秒で 4 MPa 程度から 7 MPa 以上にまで上昇した。

試料 H は、180°C の時点でも自己発熱速度が 0.02°C/min 程度でその後徐々に上昇するものの 300°C でようやく 1.3°C/min となる程度で、300°C までの範囲では急速な温度上昇はみられなかった。

4.2 発熱開始温度

自己発熱の判定を 0.02°C/min で行った際の発熱開始温度と揮発分の関係を Fig. 5 に示す。酸素 1 MPa (△) の一部がやや外れているが、全体としては揮発分が多くなるにつれて発熱開始温度が低下する。また、その曲線は、雰囲気を変えてもあまり変化していない。

4.3 断熱測定のみとめ

熱発火を起こす前の緩慢な温度上昇 (熱発火に至る誘導期) についての情報を得るため、暴走反応測定装置 (ARC) を用いて断熱測定を行った。

試料量 1g で酸素加圧 3 MPa では、試料 H を除いて、試料温度 151 ~ 172°C に到達すると発火と考えられる爆発的な反応を生じた。その際の自己発熱速度の瞬間値は 500°C/min を越え、容器内圧力は 7 MPa 以上にまで達した。

発熱開始温度は、試料 G (揮発分 23.8%) が 90°C 前後、試料 H (同 5.1%) が 158°C と高いが、それ以外の炭種は 80°C 以下と低い。その発熱開始温度の値は揮発分が多くなるにつれ低下する傾向がみられる。

なお、以上に示した自己発熱速度や圧力などの値

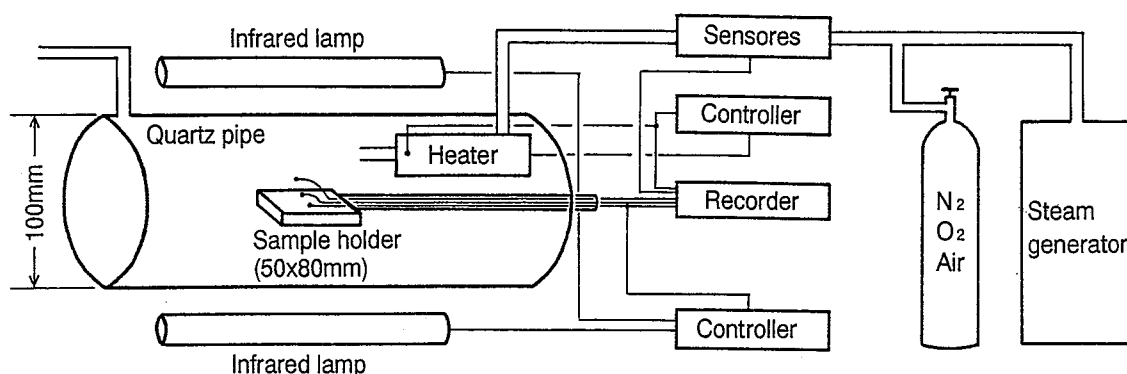


Fig. 6 Outline of an infrared image furnace with air heater
赤外線加熱装置の概略

は、測定の際に発生した熱の一部が試料容器を熱することに費やされているため、試料のみの系の断熱状態（実規模の設備はこの状態に近い）での値とは異なる。したがって、示した試料結果を実規模の設備に適用する場合は、試料容器の熱補正を行うか、それを見込み余裕を持って取り扱うかする必要がある。

5. 赤外線加熱装置による試験

5.1 装置の概要

赤外線加熱装置は赤外線加熱炉を中心とする装置で、この加熱炉は、高いエネルギー密度を持つ赤外線ランプに、その赤外線を試料へ均等に投射するための金メッキをした反射鏡を組み合わせた輻射炉で、均一な温度場のまま、急速加熱 ($20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上) を行うことができる。炉の中には反射鏡を保護する透明石英管と試料を保持するサンプルホルダーが備えられている。

装置の構成は、Fig. 6 に示すように、赤外線加熱炉とその温度制御器、レコーダー、雰囲気調整用の水蒸気発生器とガスボンベ、雰囲気ガスの加熱器などからなる。温度制御器はプログラム式で、任意の加熱速度に調節したり、一定温度に保持することができる。

5.2 試験方法

微粉炭機内の微粉炭がおかれる環境を模擬するように、加熱器の温度を 300°C に上げ、ガスボンベや水蒸気発生器からの流量を調節して、所望の流量、酸素濃度、湿度、のガスが流れるようにする。次に、サンプルホルダーに下面温度制御用の熱電対を取り付

けた金属板を載せ、その上に所望の深さのアルミカップを置く。そして、中心と上面の温度計測用の熱電対の位置決めを行ったのち、アルミカップの中に微粉炭を入れる。アルミカップを赤外線加熱ランプのほぼ中心部分に移し、あらかじめ入力しておいたプログラムによって赤外線加熱ランプを制御して下面温度の昇温と保持を行う。それと同時に試料温度3点（下面、中心、上面）と雰囲気ガスの加熱温度や湿度などの制御値をレコーダーで記録する。

以上の操作を試料が自然発火を起こさない条件を定量的に把握できるように、微粉炭の炭種・堆積厚、下面温度、雰囲気ガスの加熱温度・酸素濃度・湿度などを変えて行う。

なお、雰囲気ガスの加熱温度が 300°C で空気を $3 \sim 4 \text{ l}/\text{min}$ 流すと、雰囲気ガスの加熱器の出口から 5 cm 下流での温度は、 170°C 程度を示す。この条件は実際の微粉炭機内の温度場をおおよそ模擬している。

5.3 自然発火を起こす下面温度と堆積厚の関係

自然発火に至るには、熱が蓄積する必要があるため、加熱源の有無とその程度のほか、層状に堆積する場合には堆積している面の温度と堆積厚が大きく影響する。Fig. 7 は試料 E において 300°C に加熱した空気を $3 \sim 4 \text{ l}/\text{min}$ 流した場合の試料の中心温度の時間変化である。(a) の堆積厚 5 mm では、下面温度が 180°C であると温度上昇が鈍ることなく温度は上がり続ける。 177°C にすると一時的に温度上昇が鈍るが、試料の発熱の方が放熱を上回り再度急上昇する。一方、下面温度を $173, 170^{\circ}\text{C}$ と下げると 200°C 付近で温度上昇が止まり自然発火しなくなる。

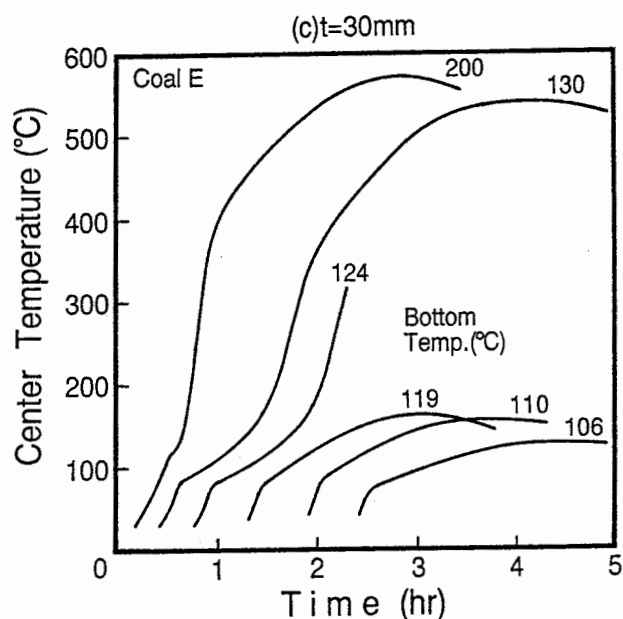
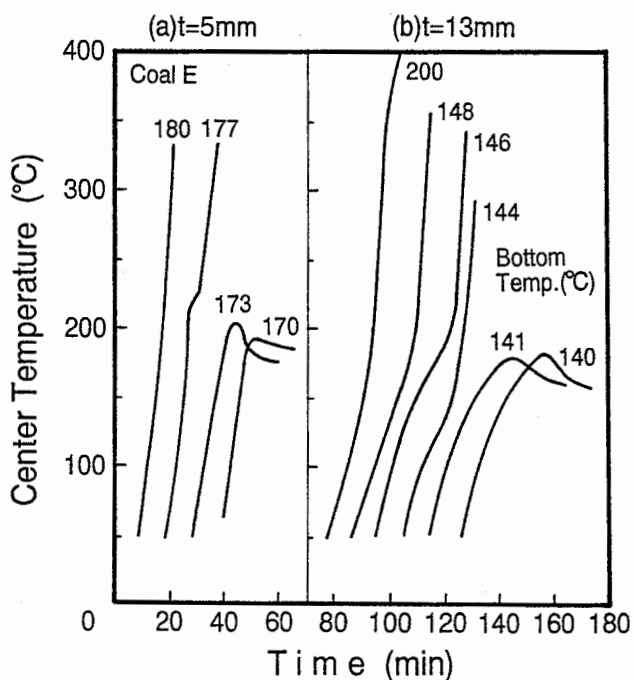


Fig. 7 Effects of thickness and bottom temperature on time history of the center temperature for coal E
昇温曲線に対する堆積厚と下面温度の影響

そこまでの時間は、試料の下面を加熱し始めてから十数分であった。よって堆積厚が 5 mm の場合の自然発火の限界の下面温度は 175°C 前後となる。この限界の下面温度は、(b) の堆積厚 13 mm の場合は 142°C 前後、(c) の堆積厚 30 mm の場合は 122°C

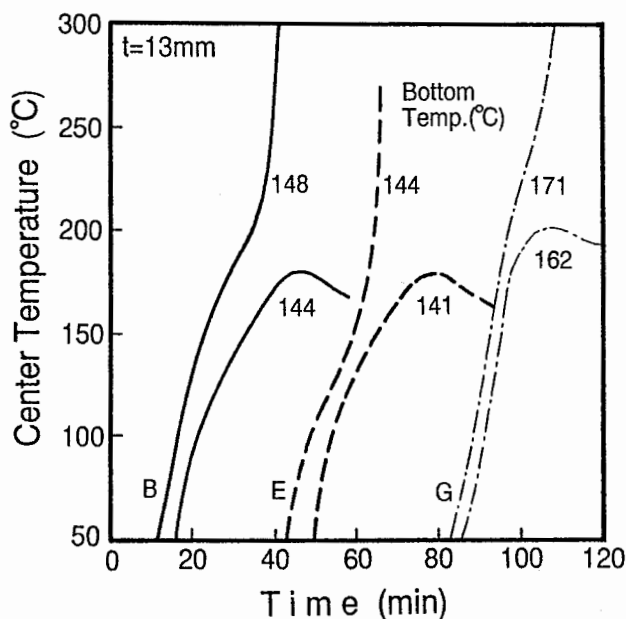


Fig. 8 Variation of the center temperature with time at around the critical ignition temperatures for coal B, E and G
試料 B, E, G の自然発火限界温度付近での昇温曲線

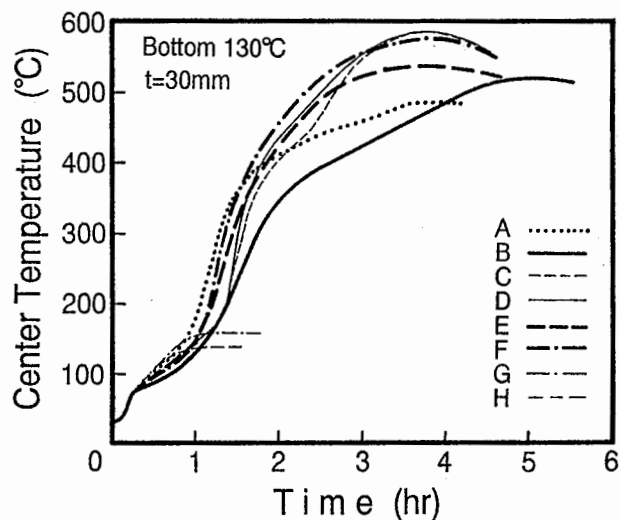


Fig. 9 Variation of the center temperatures with time for pulverized coals in air
微粉炭の空気中での昇温曲線

前後で、予想されるように堆積厚が厚くなるにつれて低下する。また、自然発火に至るまでの時間が長くなり、堆積厚 13 mm では 30 分近く、堆積厚 30 mm では 90 分程度になる。

5.4 各炭種の中心温度の時間変化

Fig. 8 は、堆積厚 13 mm にした試料 B, E, G の場合の発火限界付近での中心温度の時間変化を示した図である。この 3 試料の曲線を比べると、試料 G に下面温度が高い分だけやや昇温速度の速い部分があるものの温度の時間変化には炭種による差異がほとんどない。これは、自然発火が試料の発熱と放熱のバランスで定まる現象であり、堆積厚が等しくて試料の形状が同じならば放熱量に大きな変化はなく、また、発熱量と発熱速度の温度に対する変化の仕方が、炭種が異なってもほぼ同様のためであろう。

ただし、ある同一温度での発熱量と発熱速度は炭種により異なるので、発熱と放熱がバランスする温度、すなわち、自然発火の限界となる下面温度は、熱分析や断熱測定で発熱開始温度が他よりも高かった試料 G が 165°C 前後と高い。

Fig. 9 は、堆積厚 30 mm で雰囲気 300°C の空気 4 l/min、下面温度 130°C の際の各試料の中心温度の時間変化である。試料 G と H は 150°C 程度までしか上昇しないが、そのほかの炭は 450°C を越えたあたりから中心部は赤熱して無炎燃焼を起こす。加熱開始から中心温度が最大となるまでの時間は試料 B がやや遅く 5 時間ほどだが、大部分は 4 時間弱だった。

下面温度を 200°C に高めても、前半部の昇温が速くなり中心温度が最大となるまでの時間が約 1 時間短くなる程度で、その曲線の概形はほぼ同じであった。ただ、下面温度 130°C では 160°C までしか昇温しなかった試料 G が、まだ他よりも少々低い 419°C まで昇温する。一方、試料 H は下面温度 200°C でも中心温度の最大は 199°C にとどまり、自然発火の兆候はみられなかった。

5.5 中心温度に対する酸素濃度の影響

Fig. 10 は、雰囲気窒素を希釈し酸素濃度を 18 vol.%, 流量を 4 l/min にし、試料 E の堆積厚 13 mm で下面温度を変えた時の結果である。下面温度 200°C では 410°C まで昇温するが、下面温度を 151°C にすると 212°C にとどまる。酸素濃度をさらに 14vol.%まで下げたところ、下面温度 200°C でも中心の最高到達温度は 356°C にとどまり、中心が赤熱することはなかった。

堆積厚 13 mm の試料 E での自然発火の限界温度は、空気雰囲気が Fig. 8 から 142°C 前後、酸素濃度

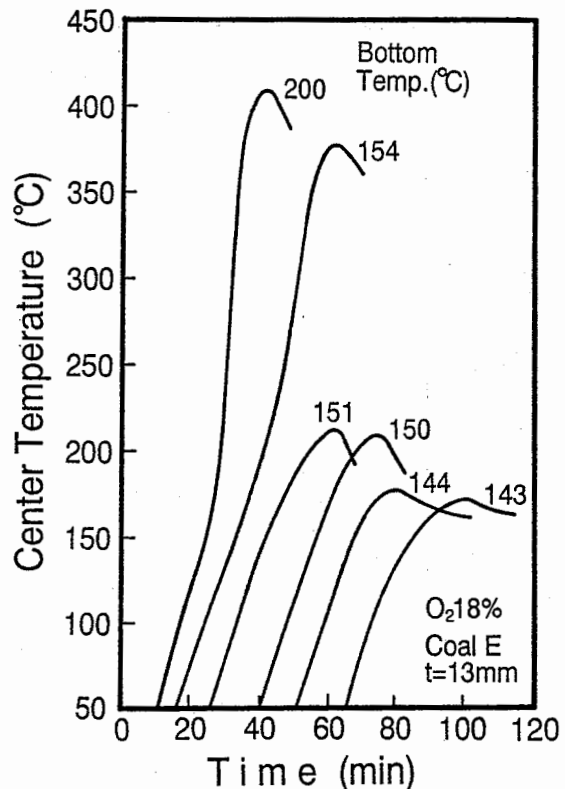


Fig. 10 Variation of the center temperatures with time using N₂ as the diluent for coal E
窒素添加雰囲気での試料 E の昇温曲線

18vol.%が Fig. 10 から 152°C 前後と読み取れ、酸素濃度が低下するにつれて急速な温度上昇の限界温度が低下するとわかる。

また、Fig. 11 は、堆積厚 30 mm、下面温度 200°C のまま、酸素濃度を変化させて測定した結果である。酸素濃度が下がるにつれ、100 から 300°C の昇温速度が遅くなるとともに、最高到達温度が低下する。どの程度まで酸素濃度を下げれば、自然発火を防止できるかについては、堆積厚や下面温度のほかに、その温度上昇が微粉炭設備の火災や爆発に結びつくかの点も合わせて考慮した上で判断する必要がある。

Fig. 12 は酸素濃度を横軸にし、中心の最高到達温度をプロットした図である。酸素濃度が下がるにつれ中心の最高到達温度が低下するのはいずれも同じだが、堆積厚 30 mm が同じで下面温度が異なる○ (200°C) と△ (130°C) の差を比べると、酸素濃度が低い時の方が高い時よりも大きい。一方、下面温度 200°C が同じで堆積厚が異なる○ (30 mm) と□ (13 mm) を比べると、酸素濃度 16%を境にして、低

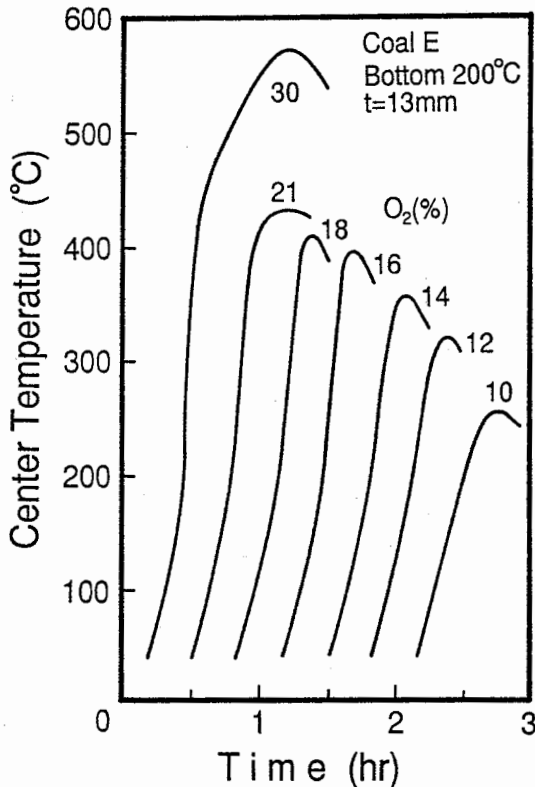


Fig. 11 Effect of O₂ concentration on the center temperature in N₂-O₂ atmospheres for coal E
昇温曲線への酸素濃度の影響 (N₂-O₂系)

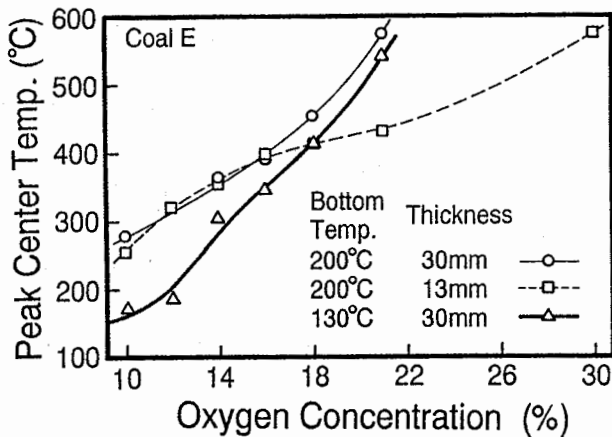


Fig. 12 Relationship between O₂ concentration and peak center temperature in N₂-O₂ atmospheres for coal E
酸素濃度と中心の最高到達温度の関係 (N₂-O₂系)

い時はほぼ同一であるが、高濃度側では□の方が低くなる。酸素濃度を固定して比較すると、雰囲気ガスが空

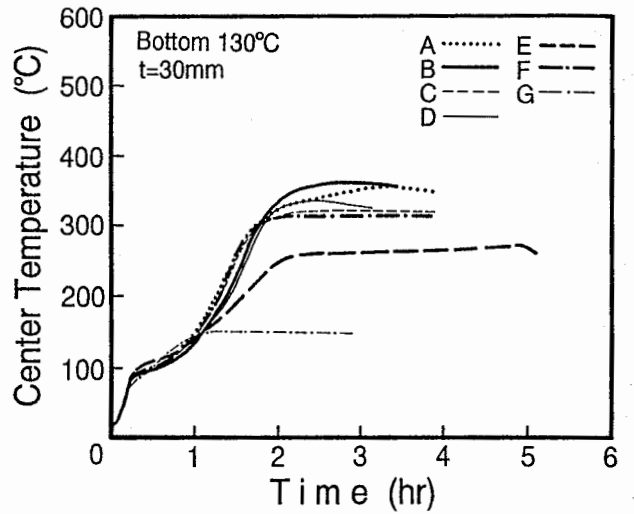


Fig. 13 Variation of the center temperature with time for pulverized coals using steam as the diluent
微粉炭の水蒸気添加時の昇温曲線

気の場合は、下面温度を 200°C から 130°C に 70°C 下げるよりも堆積厚を 30 mm から 13 mm に薄くする方が、中心の最高到達温度を下げるのに有効であるが、18%を下回ると逆転する。

5.6 水蒸気を添加した際の中心温度の時間変化

乾燥空気に水蒸気を添加して雰囲気ガスの酸素濃度を下げて、中心温度の時間変化を測定した。乾燥空気の流量は 3.2 l/min, 水蒸気添加後の水蒸気分は 12 ~ 13 vol.% とし、この雰囲気ガスを 300°C に加熱した。なお、このガスの酸素濃度は約 18% と計算される。

Fig. 13 は、空気雰囲気でもほとんど自然発熱しなかった試料 H を除いた 7 炭種について下面温度 130°C で測定した結果である。空気雰囲気でも測定した Fig. 9 と比べると、空気雰囲気では温度が 300°C に達した以後やや上昇速度が鈍りはするが昇温し続け 3 ~ 4 時間後には 500°C 前後まで達するのに対し、水蒸気を添加すると 250 ~ 350°C に達するまでは大差ないが、それ以後は温度上昇が抑制され昇温がほぼ止まる様子がわかる。なお、Fig. 13 中の試料 G が 160°C ほどまでしか昇温していないが、この点は空気雰囲気でも同様であり、これは雰囲気ガスの酸素濃度の影響ではなく微粉炭自体の自然発熱が緩慢なことが原因である。

Fig. 14 は、上述の空気雰囲気と水蒸気添加雰囲気における中心温度の昇温曲線から最高到達温度を読

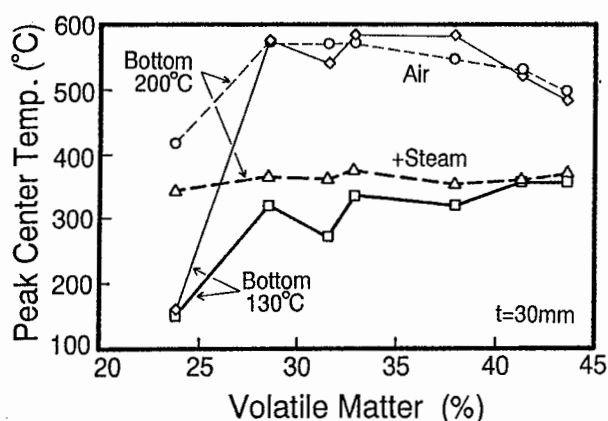


Fig. 14 Relationship between volatile matter and peak center temperature
揮発分と中心の最高到達温度の関係

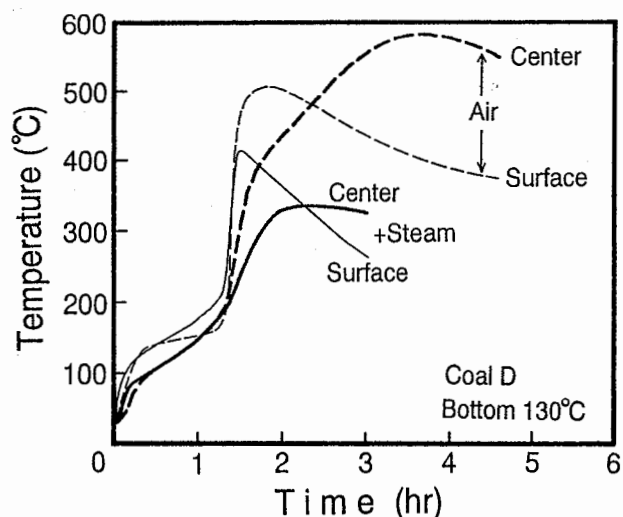


Fig. 15 Effect of the addition of steam into atmosphere on the temperatures at the center and at the surface for coal D
試料 D での昇温曲線への水蒸気添加の影響

み取り、微粉炭の揮発分を横軸にしてプロットした図である。水蒸気を添加すると、中心の最高到達温度は大部分が 200 ~ 250°C ほど低下し 300 ~ 350°C に抑制されることがわかる。

揮発分の大小による最高到達温度の変化については、空気雰囲気では下面温度にかかわらず揮発分が中程度の方が中心の最高到達温度が高い。これは、揮発分が少ないと自然発熱が活発ではなく、逆に多いと昇温過程で揮発してしまい中心温度の昇温に寄与する実質の試料量が減少するためではないかと考えられる。一方、水蒸気を添加すると下面温度 200°C

では揮発分の大小にかかわらずほぼ一定値をとるが、下面温度を 130°C に下げた場合は揮発分が増加するにつれて最高到達温度が上昇する傾向がみられる。

5.7 昇温曲線に対する水蒸気の影響

Fig. 15 は、試料 D について水蒸気を添加して酸素濃度を約 18% に下げ、上面と中心の温度変化を測定した結果を空気の結果とともに示した図である。

水蒸気を添加すると、中心温度が低下することはすでに述べたとおりだが、上面温度は中心温度ほどには温度上昇が抑制されていない。このため、空気雰囲気と水蒸気添加雰囲気では昇温曲線の概形が異なるものとなっている。すなわち、空気雰囲気では上面温度がピークを過ぎて降温し始めて後に中心温度が上面温度を上回り、さらに上昇して上面温度の最高到達温度よりも高い温度まで昇温する。一方、水蒸気を添加すると上面温度がピークを過ぎた後、中心温度は上面温度の最高到達温度よりも低い温度を保持するので、中心温度が上面温度を追い越すというよりは上面温度が低下して中心温度よりも低くなる状況にある。それゆえ、最高到達温度を単純に比較すると、空気では中心温度の方が高いが、水蒸気添加では上面温度の方が高い。

また、昇温速度の面から曲線を見てみると、300°C 程度までの初期の昇温は、水蒸気添加（実線）の方が空気（破線）よりもいくぶん速いことに気付く。

これらの現象は、上面温度の場合は 300°C の雰囲気ガスによる加熱が昇温に寄与しているのに対し、中心温度の場合は微粉炭自身の発熱以外の寄与がほとんどないこと、発熱に必要な酸素が少なくなり、その酸素が表面で消費されて中心部まで供給されにくくなっていること、水蒸気の比熱 (100°C で 2.05 kJ/(kg·K)) が空気の比熱 (100°C で 1.01 kJ/(kg·K)) の約 2 倍であり、同じ 300°C のガスが単位体積あたりに有する熱量が約 12 ~ 13% 増えていること、から説明される。

このほか、最高到達温度からの降温は、上面温度では空気でも水蒸気添加でも変わらないが、中心温度では水蒸気添加の場合、試料の消耗がゆっくりと進むためほとんど低下しない。

Table 5 は、水蒸気添加と空気雰囲気での中心と上面の昇温曲線から最高到達温度を読み取り、下面温度別、炭種別にまとめたもので、Fig. 16 には微粉炭

Table 5 Peak temperatures of the pulverized coals at center and surface in air and in atmosphere using steam as the diluent
水蒸気添加時と空気雰囲気での中心と上面の最高到達温度 (°C)

Atmosphere		+Steam				Air			
Bottom temp.		130°C		200°C		130°C		200°C	
Position		Cen-	Sur-	Cen-	Sur-	Cen-	Sur-	Cen-	Sur-
		ter	face	ter	face	ter	face	ter	face
Coal	A	357	403	370	404	484	418	500	435
	B	360	407	361	409	521	450	532	474
	C	321	387	354	417	584	480	550	511
	D	335	416	376	381	585	507	575	553
	E	272	385	363	457	541	435	574	477
	F	320	388	366	381	577	477	576	520
	G	150	158	344	384	160	155	419	428
	H	—	—	—	—	140	145	199	195

+Steam: Dry air 3.2 l/min + Steam 0.43 ~ 0.48 l/min (O₂ concentration: about 18%)
Air: 4 l/min Thickness: 30 mm

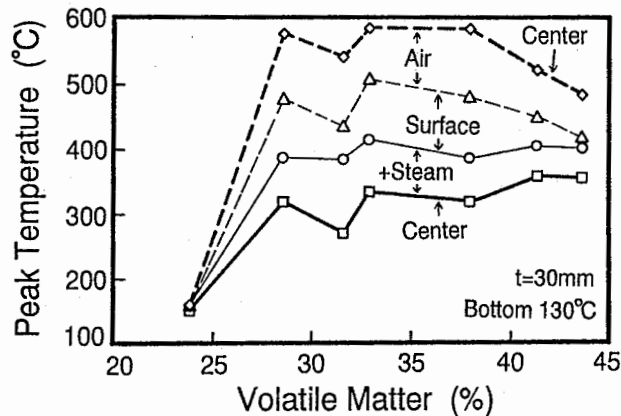


Fig. 16 Relationship between volatile matter and peak temperatures at the center and at the surface
揮発分と中心及び上面の最高到達温度の関係

の揮発分を横軸に取り、下面温度 130°C での値をプロットした。揮発分 23.8% の試料 G を除くと、水蒸気の添加により中心温度が 150 ~ 250°C、上面温度が 15 ~ 90°C だけ低下する。温度の抑制の程度と揮発分の関係は、中心温度と同じように揮発分が中程度の時に大きいようである。また、中心温度のように明瞭ではないが、水蒸気を添加した際の上面の最高到達温度の値は揮発分の増大にともなって、若干高くなる傾向がみられる。

下面温度を 200°C に上げた場合も、抑制の傾向に変わりはないが、その幅が、中心温度は縮小されるが、上面温度は拡大した。これは、空気の中心温度と水蒸気添加の上面温度が下面温度を上げてあまり変動しないのに対し、水蒸気添加の中心温度と空気の上面温度の昇温が下面温度の上昇により促進されたためであろう。また、最高到達温度と揮発分の関係は、空気において揮発分が中程度の時に高い点は同様であるが、水蒸気添加の場合は上面温度も中心温度も揮発分の影響をあまり受けなかった。

5.8 赤外線加熱装置による試験のまとめ

赤外線加熱装置を用いて、微粉炭機内にある堆積微粉炭の状態を模擬し、雰囲気ガスの加熱温度や酸素濃度、炭種と堆積厚などを変えて試料温度を計測した。

自然発火を起こす下面温度の限界は、試料 E の場合は、堆積厚 5 mm で 175°C 前後、13 mm で 142°C 前後、30 mm で 122°C 前後であり、予想されるように堆積厚が厚くなるにつれて限界温度は低下する。

堆積厚 30 mm、下面温度 130°C での各炭種の中心温度は、試料 G と H が 150°C 程度までしか上昇しないが、そのほかの試料は 450°C を越えたあたりから中心部は赤熱して無炎燃焼を起こし、中心温度は 500 ~ 600°C に達する。加熱開始から中心温度が最大となるまでの時間は 4 ~ 5 時間ほどである。

空気を窒素で希釈して酸素濃度を下げると、予想されるように自然発火の限界の下面温度が低下する。さらに、自然発火したとしてもその際の最高到達温度が低下するので、これが微粉炭機の爆発に結びつくかの点も考慮する必要がある。

雰囲気空気が空気の場合は、下面温度を 200°C から 130°C に 70°C 下げるよりも堆積厚 30 mm から 13 mm に薄くする方が、中心の最高到達温度を下げる効果大きい。

乾燥空気に水蒸気を添加して酸素濃度を約 18vol.% に下げたところ、空気では上面温度のピークの後に現れる中心温度のピークが、多くは 200°C 程度抑制され、その最高到達温度は 300 ~ 350°C にとどまった。ただし、水蒸気添加により上面温度も抑制されているが、その抑制幅が中心温度ほど大きくないため、単純に最高到達温度を比較すると中心温度よりも上面温度の方が高く、その値は 400°C 程度である。これらは、発熱に必要な酸素が表面で消費されて中心

部まで供給されにくいことと水蒸気の比熱が空気よりも大きく初期の昇温が空気よりも速くなることのためと考えられる。

6. おわりに

微粉炭設備、特に微粉炭機内に堆積した微粉炭を想定し、揮発分の異なる 8 試料について、自然発火特性を測定した結果、以下のことが明らかとなった。

熱分析では、500°C 付近が発熱のピークであり、この発熱と同時に CO、CO₂、などのガスが生成して重量が急速に減少した。

断熱測定 (ARC) によると発熱開始温度は試料の揮発分が増えるにつれて低下し、多くの試料は 80°C 以下から発熱を開始し、151 ~ 172°C において自然発火と見られる急激な温度上昇と圧力上昇が観測された。

微粉炭機内の堆積微粉炭を模擬し、炭種や堆積厚、酸素濃度を変えて試料の温度変化を測定したところ、堆積厚 30 mm の時、中心部は 450°C を越えたあたりから赤熱し始め、その温度は 500 ~ 600°C にまで

達した。

酸素濃度を窒素や水蒸気で低減すると、自然発火の限界温度は予想通り下がるとともに、自然発火があったとしても、その最高到達温度が低下し、火災・爆発に結び付く可能性が軽減された。ただ、水蒸気添加の場合は、中心部の温度上昇はかなり抑制されるが、表面の温度上昇は水蒸気がある比熱の大きさのためにか抑制幅はそう大きくはない。

中心の最高到達温度の低減にあたっては、雰囲気中の酸素濃度が高い場合には堆積面の温度を下げるよりも堆積厚を薄くした方が効果的であったが、酸素濃度が低い場合には堆積厚を薄くしても中心温度の上昇はあまり抑制されなかった。

(平成 5 年 5 月 6 日受理)

参考文献

- 1) R.G. Zalosh, Industrial Dust Explosions, ASTM Special Tech. Pub. 958, pp. 191, (1986).