

論 文

石炭燃焼灰の電気抵抗率の推算

大塚 静象*, 雪竹 次太*

(1985年3月11日受理)

Estimation of Apparent Electrical Resistivity of Coal Fly-ash

K. OHTSUKA* and T. YUKITAKE*

(Received March 11, 1985)

Electrical resistivity of coal fly-ash is a very important factor for the design and operation of dust collectors. It is much affected by the chemical compositions of the dust. This paper describes an estimation method for the resistivity of coal fly-ash. Fly-ash dust resistivity can be estimated from the resistivity of furnace burned ash. Furnace burned ash was made by burning a coal sample in an electric furnace in air in accordance with JIS M 8812. It was found that the dust resistivity is proportional to the amount of $\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO}$ at the gas condition of 150°C and 10% relative humidity, and $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ at the gas temperature of 350°C.

1. 緒 言

電気集塵装置(以下、EP)ではダストの電気抵抗率(ρ)によってその性能が大幅に左右される。とくに、石炭火力ではフライアッシュの電気抵抗率が炭種によって大きく異なり、 $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ から場合によつては $10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ を越えるようなものもあって、EP が運転に入ってから逆電離による性能低下で対応に窮するケースも多い。

石炭中の硫黄分によって ρ が影響を受けることはよく知られており、これは燃焼ガス中の SO_3 による効果として低硫黄(S)炭では SO_3 調質が実施されることがある。フライアッシュの ρ は、もともと石炭中の硫黄分と灰分によって決定されるものであるが、燃焼状態によつても灰の組成に変化がある、現在まで十分にフライアッシュの ρ を予測できる手法は確立されていない。そこで、筆者らは石炭の燃焼灰の酸化物分析値からダストの電気抵抗率 ρ を予測する方法を検討した。すなわち、少量の石炭よりアッシュの物性を求める手段として、微粉炭を電気炉で燃焼して得られた灰と、フライアッシュの物性の相関性について検討することにした。とくに、今後わが国の発電所で使用が予定されている外国炭は炭種、炭質とも未知なものが多く、少量の石炭サンプルよりフライアッシュの物性が求めれば、設計資料を得る有力な手段となりうる。

2. 実験方法

2.1 石炭燃焼灰の製法

電気炉による石炭の燃焼法は JIS M 8812 (石炭類およびコークス類の工業分析方法) の灰分定量法に基づいて行なった。本法を採用したのは、同一条件で灰化することと、灰分の定量も必要であったためである。手順は以下のようにした。

(1) あらかじめ 200 メッシュ ($74 \mu\text{m}$) 以下に粉碎した石炭を灰化容器(磁性皿)に数 g 入れ、薄く広げた後電気炉に挿入する。

(2) 炉の扉を少し開けて電気炉に通電し、約 60 分かけて 500°C まで昇温し、その後 30~60 分間かけて 815°C まで昇温し、恒量となるまで (815 ± 10)°C に保持する。保持時間は通常 2~3 時間とした。

(3) 灰化が完了したら灰化容器を取りだし、最初は冷たい金属板上で、次にデシケータ中で 15~20 分間冷却後、質量を測定して灰量を求め、これを分析試料とした。

以上の方法で石炭を灰化したが、500°C までの昇温時間かけるのは、石炭中に含まれる硫黄分の大部分は 500°C までに燃焼揮散し、一方、 CaCO_3 は 500°C から分解が始まり、生成する CaO と SO_3 との反応を低くするようにしたためである。また、最終温度 815°C は硫黄塩の分解が開始しない温度である(JIS M 8812)。

2.2 ダストの見掛け電気抵抗測定法

電気抵抗の測定は、数 mm の厚さに形成されたダスト層内を流れる電流と、その電流によって生じるダスト

* 株式会社日立製作所日立研究所 (312 勝田市堀口 832-2)
Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 832-2, Horiguchi, Katsuta, 312 Japan

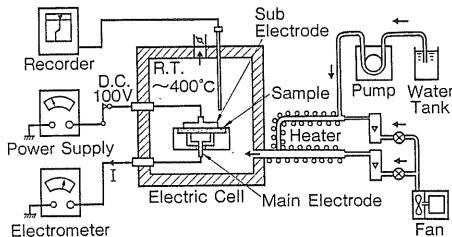


図1 ダストの電気抵抗測定装置

Fig. 1 Resistivity measurement apparatus.

層の電位差により求められる。図1は筆者らが採用しているダストの見掛け電気抵抗測定装置の構成図を示す。測定方法は、ダスト層の両面を主電極と副電極ではさみ、副電極に直流負極100Vを加え、ダスト層を流れる電流を主電極で受けエレクトロメータで表示する平行平板法を採用した。主電極の面積は 10 cm^2 、ダスト層厚0.1cmであり、見掛け電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ で表示する電極係数は100である。

ダスト層間に加える電圧は次に示す考えに基づいて決めた。すなわち、通常の電気集塵では集塵極単位面積当たりの放電電流は $0.3\sim 0.5\text{ mA}/\text{m}^2$ 程度が標準であり、いまここで ρ が $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ と $10^{11}\Omega \cdot \text{cm}$ のダストを測定するには、ダスト層厚さ1mmの両端の電位差は前者が30~50V、後者が300~500Vとなり、これらの中間の電圧として100Vとした。ダストの ρ は温度と湿度によって大きく影響を受ける。実験では最高温度400°C、最高相対湿度を15%とした。エレクトロメータは米国KEITHLEY社610C型を用いた。また、ダストの充填密度は一定になるように調節した。

本研究では、国内および米、豪、南アなどの石炭について、電気炉で燃焼した灰とフライアッシュ（一部）を用い、化学組成や見掛け電気抵抗率等を求め両者の相関性について詳細に検討した。

3. 電気炉燃焼灰とフライアッシュの相関

3.1 化学組成

図2、3に両者の化学組成（酸化物分析値）を比較した結果を示す。点線は両者が1:1に対応したところを示す。 SiO_2 や Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等は数パーセントの範囲でよく一致している。さらに後述するが、 ρ に影響の大きい Na_2O 、 K_2O 、 MgO などもほぼ同じである。両者の違いが大きいのは SO_3 であるが、電気炉燃焼灰は燃焼過程において SO_3 が CaO などと結合して高く現われたものと考えられる。なお、電気炉燃焼灰では未燃カーボンはゼロであり、これもフライアッシュとは若干相違する。

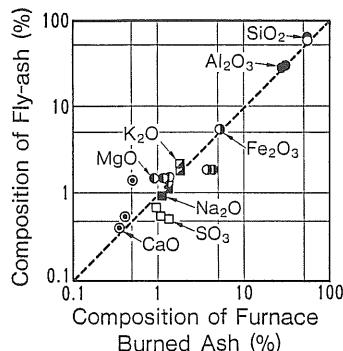


図2 電気炉燃焼灰とフライアッシュの化学組成比較（国内炭）

Fig. 2 Comparison of composition on furnace burned ash and fly-ash (Domestic coal).

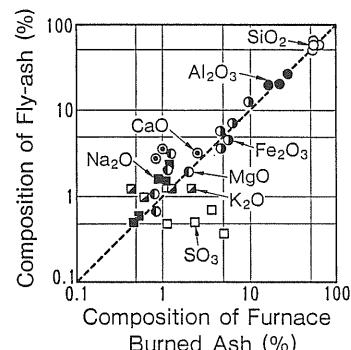


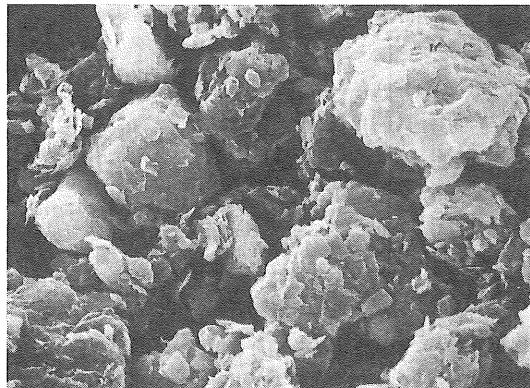
図3 電気炉燃焼灰とフライアッシュの化学組成比較（外国炭）

Fig. 3 Comparison of composition on furnace burned ash and fly-ash (Imported coal).

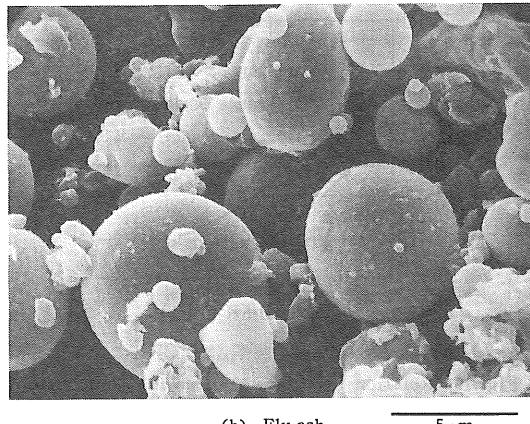
フライアッシュの生成は1,500°C前後の高い温度領域において数秒程度の短い時間で燃焼・灰化が完了するが、電気炉燃焼灰は $(815 \pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$ で時間をかけて生成される。したがって、両者の化学組成に差があるのではないかと考えられたが、以上の実測結果から明らかなように、 SO_3 を除いてほとんどその差は認められなかった。

3.2 ダスト形状

図4は電気炉燃焼灰とフライアッシュの電子顕微鏡写真を示す。ダストの形状および粒度分布はEPの集塵性能に大きい影響を及ぼす。すなわち、電界によってガス中から集塵極へ向かって移動する粒子の速度（移動速度）は粒径に比例的である。したがって、電気炉燃焼灰からフライアッシュの粒径分布が求まれば、EPの設計精度はさらに高まる。しかし、図4からわかるように、フライアッシュは灰の溶融する温度領域（1,200°C以上）を通過するために、大部分が整った球形粒子であるが、電気炉燃焼灰は不定形であり、拡大してみると小さな破片の固まり（フレーク状）に見える。この電気炉燃焼灰



(a) Furnace burned ash



(b) Fly-ash 5 μm

図4 電気炉燃焼灰とフライアッシュの電顕写真

Fig. 4 Photograph of furnace burned ash and fly-ash.

の形状は炭種にほとんど関係なくほぼ同じであり、電気炉燃焼灰からフライアッシュの粒径分布を推定することはできないことが明らかになった。

一方、ダストの真比重はフライアッシュが 2.1~2.2、電気炉燃焼灰が 2.6~2.7 であり、嵩比重は前者が 0.6~0.7 であるのに対して後者は 0.1~0.2 とこの点に関してはかなり相違している。

3.3 見掛け電気抵抗率

図5、6に見掛け電気抵抗率 ρ について、電気炉燃焼灰（電炉灰）とフライアッシュの比較を示す。図5に示すように ρ の温度特性（相対湿度 $RH=0$ ）はその傾向が一致しており、とくに 150°C ではほぼ等しく 350°C では約 3 倍の相違が見られる。一方、150°C における ρ の湿度特性はよく一致している。図6は電炉灰とフライアッシュの ρ を 150°C と 350°C について比較したもので、上に述べたように 150°C では両者はほぼ一致し、高温サイドの 350°C では平均すると約 3 倍の差異が見られる。そこで、この高温における両者の違いを考察してみ

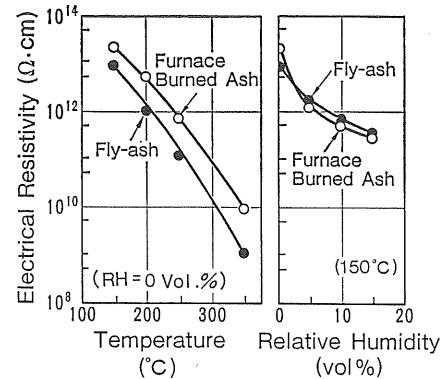
図5 石炭の電気炉燃焼灰とフライアッシュの $\rho-T$, $\rho-RH$ 特性（国内炭）

Fig. 5 Resistivity of furnace burned ash and fly-ash (Domestic coal).

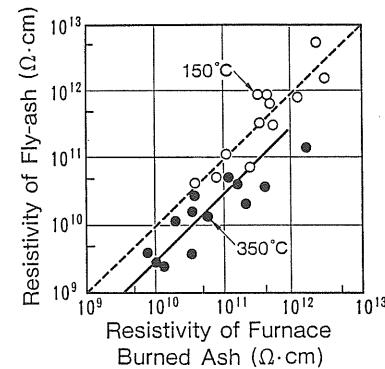
図6 石炭の電気炉燃焼灰とフライアッシュの ρ 比較（国外炭）

Fig. 6 Comparison of resistivity on furnace burned ash and fly-ash (Imported coal).

る。

まず、化学組成は前述のとおり両者にほとんど差異は見られずこの影響ではないといえる。次に、ダストの形状を見ると、前述のとおり両者の差は大きい。一般に、低温 (150°C) におけるダストの電気抵抗はダストの表面抵抗に支配されるのに対し、高温 (350°C) ではダストの体積抵抗（内部抵抗）に支配されるといわれる。そこで、形状に影響を受けていると仮定すると次のことがいえる。つまり、単位体積当りの体積抵抗が最も小さくなる粒子の形状は球状や立方体である。このことから考えると電炉灰は破片状のために体積伝導が悪く、この結果フライアッシュとの差が生じたものと考えているが、これについてはさらに検討を要す。

4. 電気抵抗に及ぼす化学組成の影響

石炭の種類によってフライアッシュの ρ が異なること

はよく知られており、ダスト中に含まれる化学組成中の何の成分が抵抗値を支配するかについては多くの研究例¹⁻⁹⁾がある。これらの研究ではアルカリ金属、とくに Na_2O が支配的とする例が多い。そのうち Walker は、低温サイドでは $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3)$ 、高温サイドでは $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{Na}_2\text{O}$ に影響を受けるとしている。そこで、筆者らもこのようなまとめ方を参考にして、ダストに含まれる化学組成の ρ に及ぼす影響を検討した。以下、 $RH = 10\%$ についての結果を示す。

まず、電炉灰とフライアッシュで大きく異なっていた灰中の SO_3 に対する ρ の変化を調べたが、図 7 に示したようにほとんど相関は見られないことが明らかにできた。このことから、灰中に SO_4^{2-} の形で存在している SO_3 分は ρ に影響を及ぼさないといえる。すなわち、 SO_3 が影響を及ぼすのは、ガス状として存在する SO_3 がダストの表面に吸着されて H_2SO_4 の吸着層を形成し表面伝導を増すことによると考えられる。

化学組成中のアルカリおよびアルカリ土類金属についても試行錯誤により整理した結果、低温サイド (150°C)

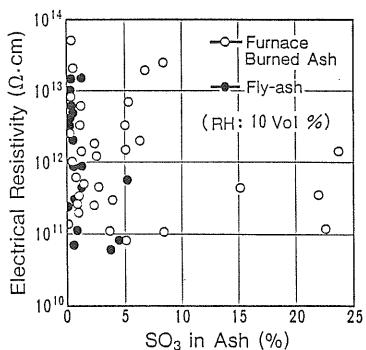


図 7 SO_3 濃度と ρ の関係

Fig. 7 Relation between SO_3 concentration and dust resistivity.

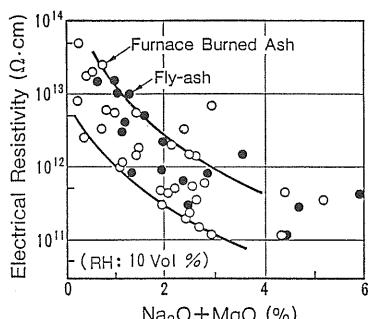


図 8 $\text{Na}_2\text{O}, \text{MgO}$ と ρ の関係 (150°C)

Fig. 8 Relation between composition and resistivity (150°C).

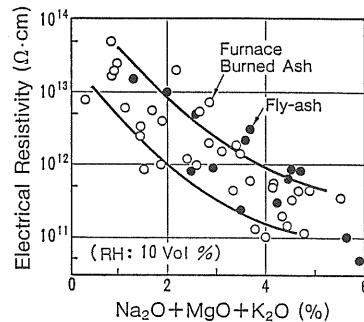


図 9 $\text{Na}_2\text{O}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}$ と ρ の関係 (150°C)

Fig. 9 Relation between composition and resistivity (150°C).

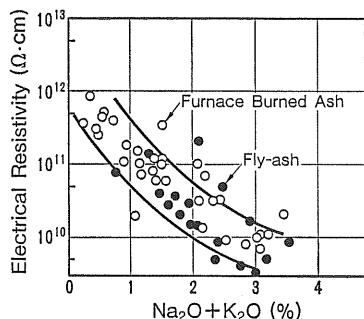


図 10 $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ と ρ の関係 (350°C)

Fig. 10 Relation between composition and resistivity (150°C).

では図 8、9 のように $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO})$ あるいは $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O})$ と ρ がかなりよい相関を示した。一方、高温サイド (350°C) では図 10 のように $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ に対してかなりよくまとまった傾向が見られ、化学組成と ρ との関係をこれらの方針によりまとめられることが明らかとなった。このような指標によるまとめ方は本研究以外にはみあたらない。これにより、逆電離を防止する化学組成の割合をみると、低温サイドでは $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO}) > 3$ 、高温サイドでは $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 2.5$ となる。

カリウムやナトリウム等のアルカリイオンが電気伝導度を上げることは、ガラス工業において経験されているところであるが、フライアッシュダストのようにこれらが微量に含まれるものについては定量的には求められていない。さらに、今回提案した MgO は、単体では電気伝導度が低い、すなわち高抵抗物質である。そこで、化学分析に用いられる特級試薬を用いてそれらの見掛け電気抵抗率を測定した。図 11 は各種酸化物の ρ の温度特性を示す。 Fe_2O_3 を除いて $\text{Ca}, \text{Al}, \text{Si}$ および Mg の各酸化物は温度 150°C で $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高い値を示している。とくに MgO は高く $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となっ

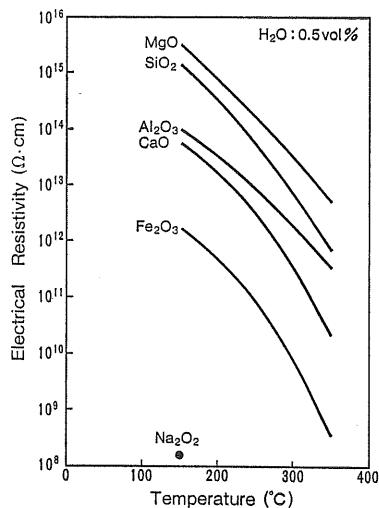
図 11 酸化物の ρ -T 特性（試薬）

Fig. 11 Electrical resistivity of chemical agents.

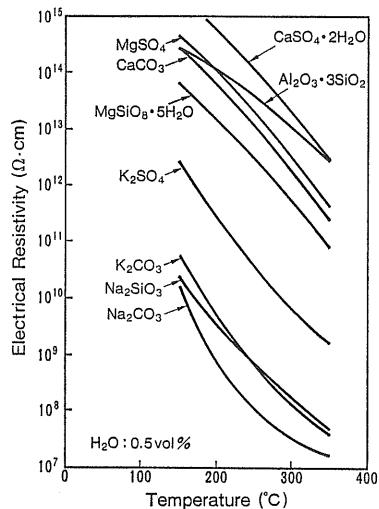
図 12 塩類の ρ -T 特性（試薬）

Fig. 12 Electrical resistivity of chemical agents.

ている。Na₂O および K₂O はそれ自体の試薬ではなく、今回は Na₂O₂ のみを測定した。温度を上げると溶融し測定不能であったが、150°C で 10⁸~10⁹ Ω·cm 程度であった。図 12 は各種塩類の ρ の温度特性を示す。図から明らかなように、Na および K の塩類は単体の酸化物よりはるかに低い ρ 値を示したとえば Na₂SiO₃ は SiO₂ 単体に比べ約 5 枠低くなり Na₂O の効果が顕著に現われている。一方、MgO と SiO₂ を見ると、それぞれ単体の ρ は 150°C で 10¹⁵ Ω·cm 以上であるが、両者の化合物である MgSiO₄·5H₂O は 7×10¹³ Ω·cm と 1 枠以上低下している。

この特性のみから MgO が電気伝導度を上げる要因であるとは決めつけられないが、単体の酸化物では高抵抗物質でもある種の化合物になれば抵抗を下げる働きが生ずる可能性は大きく、これについてはさらに検討を進める必要がある。フライアッシュがたんに酸化物の集合体ではないことは X 線回折などでも明らかにされている。

なお、フライアッシュ中には最大 5 % 程度（最近では 3 % 以下）の未燃カーボンが存在するが、電炉灰では未燃カーボンは存在しない。これは、電炉灰を 815°C に昇温して作成しており、一方、未燃カーボンとはサンプルを 815°C に昇温したときの灼熱減量分として定義している（JIS M 8812）ためである。この未燃カーボンは電気抵抗は低いが、6 % 程度以下ではほとんど影響を与える、とくに、高抵抗ダストでは未燃カーボン分が 10~15 % 程度存在しないと ρ が低下しないというデータ¹⁰⁾もあり、これの影響は無視しても問題ないと考えている。

5. 結 言

本研究では、電気集塵に関する多くの課題のなかからダストの見掛け電気抵抗率の推算法について検討し、次のような新しい知見を得た。

- (1) ダストの電気抵抗は、灰の酸化物分析値から推定でき、フライアッシュのそれを予測できる。
- (2) 150°C 程度では、Na₂O+MgO+K₂O あるいは Na₂O+MgO により、350°C 程度の温度領域では Na₂O+K₂O により見掛け電気抵抗率が推定できる。
- (3) 石炭灰中の硫黄分（S）はほとんど電気抵抗率に影響を及ぼさないことが明らかになった。

今後の課題としては、粒子形状の見掛け電気抵抗率に及ぼす影響、および灰中での酸化物の存在形態による影響を把握することが重要となろう。

参 考 文 献

- 1) K.J. McLean: J. Air Pollut. Control Assoc., 26 (1976) 866
- 2) A.B. Walker: American Power Conference Illinois (1977)
- 3) A.B. Walker: The 67th Annual Meeting, Air Pollution Control Association, Colorado (1974)
- 4) H.J. White: J. Air Pollut. Control Assoc., 27 (1977) 114
- 5) H.J. White: ibid., 27 (1977) 308
- 6) N.W. Frisch and D.W. Coy: University of Colorado Conference, Colorado (1974)
- 7) R.E. Bickelhaupt: Environ. Sci. Technol., 9 (1975) 336
- 8) R.E. Bickelhaupt: J. Air Pollut. Control Assoc., 24 (1974) 251
- 9) R.E. Bickelhaupt: ibid., 25 (1975) 148
- 10) N. Sekhar: The 70th Annual Meeting, Air Pollution Control Association, Toronto (1977)