

〈熱測定応用研究の頁〉

熱重量分析法による 固体燃料の 燃料速度解析

Combustion Rate Analysis of Solid Fuels by
Thermogravimetric Analysis

架谷昌信, 松田仁樹

はじめに

近年、石油、ガスに代わる最有力エネルギーの資源の一つとして石炭が注目されているのは周知のところである。ところで石炭は産地、炭種ごとに物理、化学的性質あるいは熱分解・ガス化物性、燃焼特性さらには燃焼生成 NO_x 、 SO_2 の排出特性が広範に異なり、石炭の燃焼ハンドリングの複雑さを表している。このような理由により、石炭の燃焼特性を正確に見積もる事は燃焼装置の設計・運転、高効率燃焼技術の確立にとって不可欠であり、従来より多くの研究者によって各種石炭の燃焼速度の測定が行われている。これらの結果の一例は、各種コークスならびに石炭の燃焼速度データを総括した形で、例えば Smith¹⁾によってレビューされている。

ところで、一般に固体の燃焼速度の測定法には i) 落下法、ii) 熱天秤法²⁻⁵⁾、iii) 流動層⁶⁾、噴流層⁷⁾、気流層⁸⁾などを用いる方法があり、測定結果は各測定法ごとに起因する反応過程での伝熱、物質移動の影響を含んだ形でデータ呈示されている可能性がある。したがって、この点を十分考慮してできるだけ信頼性の高い燃焼速度データを統一的に収集する事が基本的に重要であり、今後の検討課題ともなっている。本稿では、いくつかの固体燃焼速度測定法の中でも比較的簡単で、機器の精度、信頼性についても近年、格段に向上している熱天秤を用いた石炭の燃焼速度測定を行い、実際に得られたデータを他の測定法で得られたデータとも対比しつつ評価し、本測定法の適用性などについて概説する。

1. 実験装置および方法

Fig. 1 に本実験で用いた熱天秤測定装置の概略図を示す。装置全体は急速昇温可能な高温赤外線熱天秤(リガク TG-10377 型)であり、一部、導入ガスの予熱装置を組み込んだ改良型構造となっている。本装置燃焼室は基本的には R 熱電対兼用の試料支持棒と試料ホルダー①、赤外線ヒーター③から成っている。ヒーターにより照射された赤外線は保護管⑥を通して試料ホルダーの加熱に供される。燃焼用の窒素-酸素混合ガス(模擬空気)は天秤室の上、下部からそれぞれ供給可能である。上部導入ガスは実験期間中できる限りか内試料ホルダー温度②と同一にするために、新たに上部 PID 制御付き予熱装置を取り付けて導入ガス温度②を制御できるように工夫されている。このようにしてヒーター④によって予熱された上部ガスはステンレス管(内径1.5mm)を通して試料ホルダーの直上部に導かれる。

本実験では、まず、このような実験装置ならびに実験方法の妥当性を確かめるためにグラファイトを基準

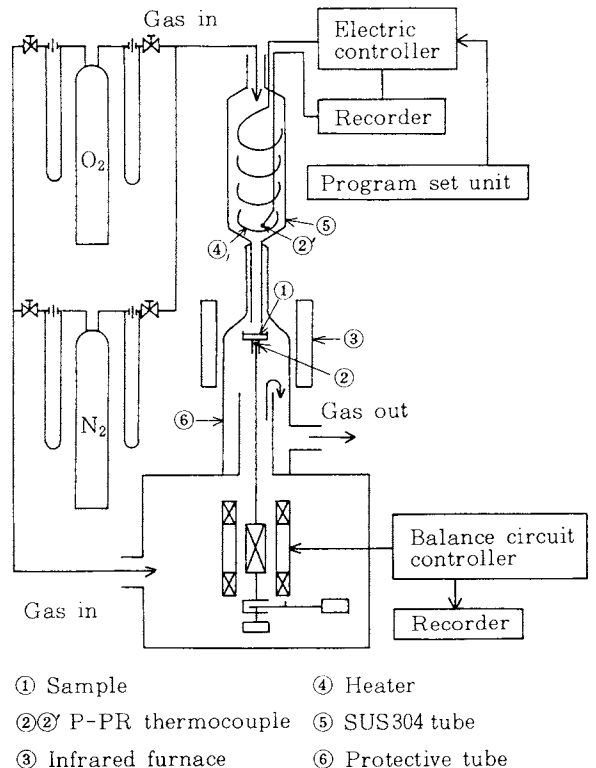


Fig. 1 Details of the thermobalance employed.

Table 1 Physical properties of graphite specimens employed.

| | Fixed Carbon [%] | Ash [%] | ϵ [-] | ρ_p [kg·m ⁻³] | D_p [μ m] | A_0 [m ² ·kg ⁻¹] |
|------------|------------------|---------|----------------|--------------------------------|------------------|---|
| Graphite A | 88.0 | 12.0 | 0.26 | 1670 | 37~74 | 1.8×10^4 |
| Graphite B | 99.9 | 0.1 | 0.21 | 1780 | ~37 | 1.8×10^4 |
| | | | | | 37~74 | 1.7×10^4 |
| | | | | | 149~250 | 3.7×10^3 |
| | | | | | 1000~1410 | 1.2×10^3 |

試料に選んで燃焼データの測定を行い、既応のデータとの照合性について検討した。使用したグラファイトは Graphite A (片山化学製3345) と Graphite B (東海カーボン製G2080) の2種類であり、おのおのの物性値は Table 1 に示した通りである。

2. 実験条件の設定

再現性、信頼性のある燃焼速度データを得るために、本実験ではあらかじめ以下の各項目ごとに燃焼速度データを取集、検討し、測定可能範囲を明らかにした：

i) 試料ホルダーの形状、材質、ii) 導入ガス、iii) 試料充填量、iv) 試料粒径、v) 昇温速度。

その結果、これらの諸因子の測定データへの影響の程度、およびそれを考慮して設定された実験条件は次のごとくであった：i) 熱伝導度の大きい皿状の白金ホルダーを用いる事によって試料温度と制御温度の差は無視し得る；ii) 導入ガス流量25~75cm³/minの範囲では測定によって得られたTGおよびDTGカーブにほとんど差異が認められない；iii) ホルダー内の試料充填量が2.4~11.1mgの範囲では、結果に差異は認められない；iv) 試料粒径37 μ m以下と149~250 μ mの両試料粒径のものを比較した結果、本実験範囲では粒径による結果の差異は認められない；v) 昇温速度を5, 15, 45K/minと変えて実験を行ったところ、後述する反応解析結果の精度との関係から、15K/min以下であれば再現性のよい結果が得られたのでここではとりあえず15K/minを基準値とした。

3. 実験結果およびデータ解析

Fig. 2 に Graphite A を試料の一例として TG (重量減少曲線) とその微分値 (DTG 曲線) を示す。図中、実線は実測結果であり、破線は後述する方法で決定された速度パラメータを用いて再現した結果を示す。

このようにして得られた TG および DTG 曲線を用

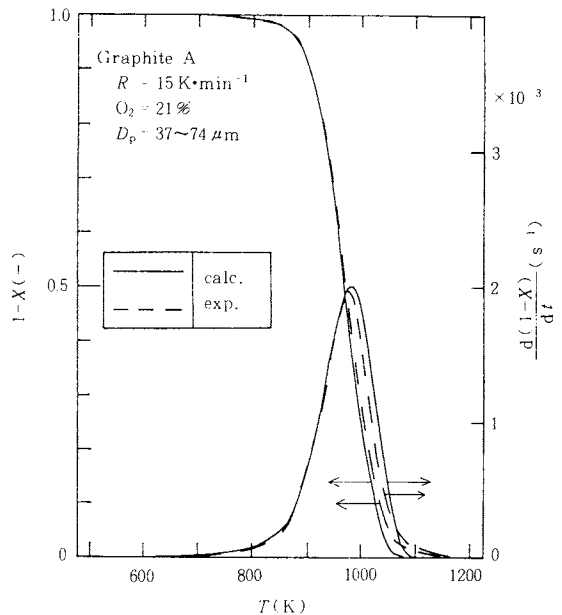


Fig. 2 TG and DTG curves.

いて、燃焼速度データは次のようにして解析される。いま、燃焼プロセスが化学反応律速で進行するものとし、体積基準の濃度推進項に基づいた化学反応速度表示 (体積反応モデル⁹⁾) が適用できるものとする、一般的に燃焼速度は Eq. (1) のように表わされる。

$$dX/dt = kA_0(1-X)^m P_{O_2}^n \quad (1)$$

ここに X は燃焼率 [-]、 A_0 は初期粒子比表面積 [m² kg⁻¹]、 P_{O_2} は酸素分圧 [kPa]、 m 、 n は反応次数 [-] である。反応速度定数 k は Eq. (2) のように表される。

$$k = A \exp(-E/R_g T) \quad (2)$$

3. 1 速度パラメータの決定

i) 反応次数 n

化学反応の速度論的解析については種々の方法が提案されているが¹⁰⁾、ここではその中の代表的な方法の

一つとして Freeman-Carroll¹¹⁾の方法を用いて反応次数 n を決定した。Fig. 3 のプロットより直線の切片から反応次数 n が求められる。これより Graphite A については $n=1$, Graphite B については $n=0.7$ が得られた。

ii) 反応次数 m

酸素分圧に関する反応次数 m は Fig. 4 に示す酸素濃度を変えた等温実験結果より、直線の傾きから決定することができる。この場合、Graphite A については $m=0.7$, Graphite B については $m=1.0$ が得られた。

iii) 反応速度定数 k

Fig. 5 に、Graphite A についての反応速度定数 k ($=kP_{O_2}^m$) のアレニウスプロットを示す。図には参考のために等温実験より求められた結果も示されている。本図より、Graphite A に対して $A=4.24\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-0.7}$, $E=169.9\text{kJmol}^{-1}$ が得られた。同様に、Graphite B については $A=0.13\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-1.0}$, $E=141.2\text{kJmol}^{-1}$ が得られた。

3. 2 燃焼速度パラメータの評価

以上、Graphite A についてそれぞれ燃焼速度パラメータが決定されたが、これらの値の妥当性を検証するために前出 Fig. 2 にこれらのパラメータを用いて再現した TG および DTG 曲線を示す。本結果より、得られた燃焼速度パラメータの妥当性が認められるものと考えられる。なお、Graphite A, B に対する燃焼速度パラメータの違いはさらに検討の余地があるが、一つには黒鉛化の進行度合いの違いによるものと考えられる。

最後に、Fig. 6 に本結果によって得られたグラフ

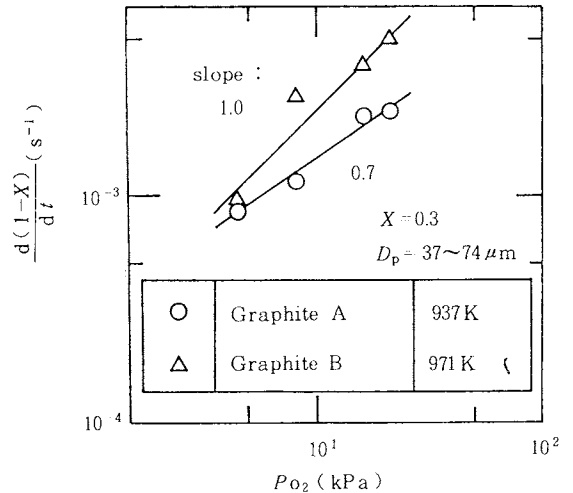


Fig. 4 Determination of the reaction order with respect to the oxygen pressure.

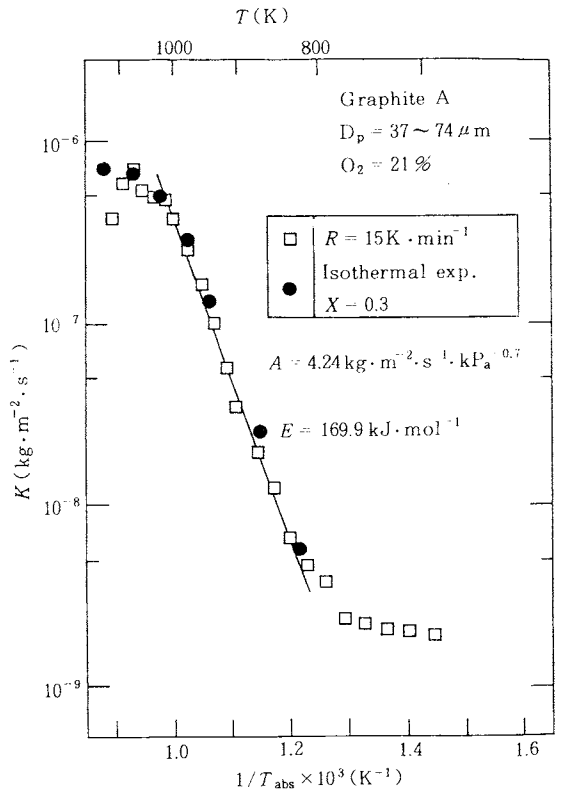


Fig. 5 Rate constants determined by the present study.

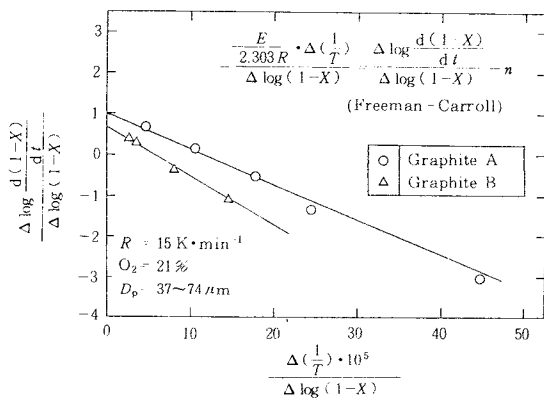
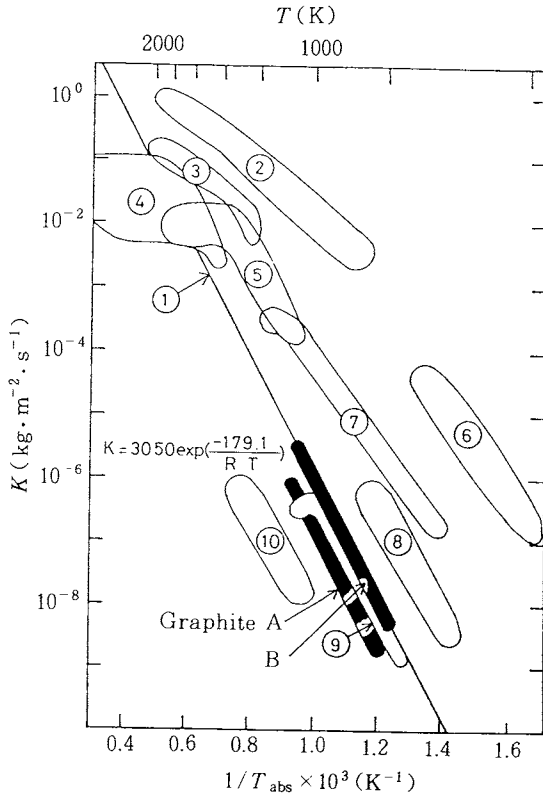


Fig. 3 Determination of the reaction order by Freeman-Carroll method.



| | | | |
|----|---------------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | Various carbons | Smith | (1982) |
| 2 | Entrainment reactor | Coal char | Smith <i>et. al.</i> (1974) |
| 3 | Drop tube furnace | Coke | Sadakata <i>et. al.</i> (1985) |
| 4 | Flat flames of gas | Coal char | Lewis <i>et. al.</i> (1979) |
| 5 | Flat flames of gas | Graphite | Matsui <i>et. al.</i> (1976) |
| 6 | Fixed bed reactor | Coal char | Smith <i>et. al.</i> (1974) |
| 7 | Thermobalance | Graphite | Hill <i>et. al.</i> (1957) |
| 8 | Thermobalance | Graphite | Andrew <i>et. al.</i> (1952) |
| 9 | Thermobalance | Carbon black | Miyajima <i>et. al.</i> (1986) |
| 10 | Flat flames of gas | Electrode carbon | Basu <i>et. al.</i> (1987) |

Fig. 6 Comparison of the rate constants determined by this study with those determined by other researchers.

イトの燃焼速度定数 K を既述の燃焼速度データとともに比較して示した。その結果、Graphite A, Bの両結果はカーボンブラックを用いた Miyajima ら⁹⁾の結果とほぼ一致していることが認められた。

結 言

熱天秤を用いた固体燃料の燃焼速度解析について、グラファイトを例にとりて示した。その結果、本解析法では比較的簡便でかつ再現性のある速度パラメータを決定することが可能と考えられる。今後は、さらに種々の固体燃料に対しても本解析法を適用して燃焼速度データの収集、評価を行ってゆく予定である。

文 献

- 1) I. W. Smith, 19th Intl. Symp. on Comb., 1045 (1982).
- 2) M. Sadakata, M. Saitou, I. Ikeda, T. Arai and T. Sakai 23th Symp. on Comb. 25 (1985).
- 3) K. F. Andrew and E. A. Gulbransen *Fuel Gasification* **44**, 1034 (1952).
- 4) M. W. Hill and F. K. Earp, 25th Ind. Carbon and Graphite, 326 (1957).
- 5) K. Miyajima, T. Miyadera and M. Kawai, *Kohgai* **21**, 35 (1986).
- 6) D. Kunii, N. Kojima and T. Furusawa, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **5**, 596 (1984).
- 7) P. Basu and P. K. Haldar, *Can. J. Chem. Eng.* **65**, 696 (1987).
- 8) I. W. Smith, and R. J. Tylen, *Comb. Sci. and Tech.* **9**, 87 (1974).
- 9) 化学工学の進歩13「固体反応プロセス工学」, 化学工学協会編, 槇書店, 27 (1979).
- 10) 熱分析, 神戸博太郎編, 講談社 (1977).
- 11) E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).