噴流層による熱分解炭素の 粒子への被覆

武田 宏*, 山本 寛*

(1975年 12月26日 受理)

Pyrocarbon Coating on Particles by Spouted Bed

By Hiroshi TAKEDA and Yutaka YAMAMOTO

KEYWORDS: *pyrocarbon, coated fuel particles, spouted bed, coating apparatus, HTGR type reactors, experiment, propane gas, high temperature, coating, comparative evaluation*

熱分解炭素(PyC)の粒子への被覆はメタン、プロパン、アセチレン等の炭化水素ガスを流動層中で熱分解させて行われる。このPyCの性質は原料ガスの種類、供給量、温度条件、粒子流動化状態などの諸因子に影響されることが知られている⁽¹⁾。

被覆装置に関する研究は、ORNLでUやThの酸化物に炭素を多重層被覆する目的で種々の装置による被覆実験が行われた⁽²⁾。この結果によると、ロータリードラムは原料ガスと粒子との接触が悪く被覆速度が非常に小さく、エントレインベッドは層内に円筒部分があるためそれへの炭素の付着が問題になる。流動層による被覆が良いと結論し、ガスを多孔板を通した型と単一ノズルから吹き込んだ型との比較も行なって多孔板の目詰りを考慮すると、後者の方が優れているとしている。すなわち、噴流層の形式で原料ガスを希釈ガスと混合して単一ノズルから層内に送り込んでいる。噴流層で噴流化ガスと原料ガスを混合させないで層底部に送り込む方法の研究も行われている⁽³⁾。この方法はノズル中心部に噴流化ガスを流し、ノズルの周囲を原料ガスを流して層内に送るものである。この研究では、バブリング状態で被覆するのが最も大きな被覆速度が得られると結論している。

本報は、噴流層によるPyCの被覆実験を2種の型の装置を用いて行なった。すなわち、炭化水素を希釈ガスとノズル手前で混合させて供給する場合と、噴流化ガスを炭化水素ガスと分離して炭化水素ガスをノズルから数cm層内に入った円錐部分内壁に供給する場合の2種の噴流層による装置であり、HTGR燃料製

造用被覆装置の基礎研究として両装置の比較を行なったものである。

1. 実験装置および方法

2種の反応管を用いてプロパンガスの熱分解を行い、希釈ガスとしてN₂ガスを用いた。N₂ガスとプロパンガスを層外で混合して単一ノズルから吹き込む型の反応管および実験装置をFig.1(a)と(b)に示す。

Fig.1(c)に噴流化ガスと

プロパンガスの入口を分離した型の反応管の円錐部を示す。反応ガスはノズル位置より52mm上方の円環状部分から送り出される。Fig.1(a)に示した型を反応管1、Fig.1(c)の型を反応管2とすると、両反応管ともカラム径100mmφ円錐部角度30°であり、ノズル径は反応管1では5mmφ、反応管2では4mmφである。

粒子としてアルミナ粒子を用い、高温での焼結を避けるため1,310°Cで予備コーティングをPyCで行い使用した。粒子径は780~820μ、1回の装荷粒子量は400gで、実験により条件を変えた被覆を同一粒子に行なった場合もあり、多重被覆になる。

実験方法は、まずN₂ガスを装置に流してアルミナ粒子を装荷する。直流電源電圧を上昇させて黒鉛ヒーターを加熱して反応管を高温にし、温度を目的温度で一定に保つ。温度の測定は反応管外壁をノズルから27cm上方の覗き窓を通して観察し、光高温計で調べる。

反応管1では、N₂ガス流量35 l/minの条件で一定温度に保った後、プロパンガスを4.0~10.6 l/minの範囲で混合させて被覆を開始させる。

反応管2では、中心のノズルから30 l/minのN₂ガスを導入し、反応ガス送入口には5 l/minのN₂ガスを混合して層内温度を一定に保ち、反応ガス送入口側の5 l/minのN₂ガスに4.0~10.6 l/minのプロパンガスを混合して被覆を開始させる。被覆時間は20~90 minである。

2. 実験結果および考察

両実験とも1,550°C以下の温度で被覆を行なった。これはアルミナ粒子を用いているためである。被覆厚みは被覆粒子をエポキシ樹脂中に埋め込み、それ

* 東京大学工学部原子力工学科 (Dept. of Nucl. Eng., Univ. of Tokyo)

Fig. 1 Schematic diagram

を研磨し金属顕微鏡で測定した。

Table 1 に被覆条件、被覆速度(c.r.)および蒸着効率(d.e.)を示す。Run 1～5 は反応管 1 によるもので、Run 6～15 は反応管 2 による結果である。被覆速度は単位時間当りの被覆厚みの増加量を(μ /hr)で表わし、蒸着効率は被覆時間内に供給されるプロパンガスが全部熱分解する時の炭素重量に対する粒子に被覆された炭素重量の比として表わしている。炭素の被覆重量は被覆粒子試料を約 2 g パーナーで焼いて脱被覆を行い、その前後の重量差から求めた。

温度はノズル位置から 27 cm 上方の反応管外壁温度で、層内温度はこれより 200°～300°C 低くなる。プロパンガスを供給し始めると温度は吸熱反応のため低くなる。表中の温度(1)は供給前、温度(2)は前後の平均値を示している。

被覆速度は温度上昇とプロパンガス供給量の増加に従って大きくなる。反応管 1 では温度が 1,300°C 付近では非常に小さいが、1,500°C 付近で急速に大きくなる傾向が見られる。一方、反応管 2 ではプロパンガス供給量にはほぼ比例した被覆速度(C.R.)になり、次のような関係になる。

$$C.R. \propto F(T - T_0)$$

Table 1 Comparison of coating rate (C.R.) under some coating conditions

Run	Feed rate (l/min)			Temp.(°C)		c.r. (μ /hr)	d.e. (%)
	C ₃ H ₈	N ₂	N ₂	(1)†	(2)†		
1	6.4	—	35	1,298	1,288	3.3	0.8
2	6.4	—	35	1,440	1,435	30	8.3
3	6.4	—	35	1,525	1,509	83	28
4	4.0	—	35	1,540	1,528	66	33
5	10.6	—	35	1,540	1,468	125	44
6	4.0	5.0	30	1,298	1,292	11	9.2
7	6.4	5.0	30	1,298	1,289	23	6.6
8	6.4	5.0	30	1,450	1,423	83	35
9	6.4	5.0	30	1,320	1,300	26	12
10	6.4	5.0	30	1,545	1,530	135	43
11	4.0	5.0	30	1,300	1,298	18	10
12	4.0	5.0	30	1,410	1,408	50	30
13	4.0	5.0	30	1,520	1,512	75	45
14	6.4	5.0	30	1,517	1,504	115	32
15	10.6	5.0	30	1,525	1,511	188	65

† These were measured by optical thermometer through a view finder of 27 cm distance from gas inlet nozzle, (1) is the temperature at the beginning of coating, and (2) is the average of the temperature during coating.

ここで, T : 温度, F : 供給速度

蒸着効率はプロパンガスが層内で完全に熱分解しているとは限らないため目安に過ぎないが, この値も被覆速度と同じ傾向が見られる。

両反応管を比較すると, 同じプロパン供給速度では反応管2の方が被覆速度が大きく, この傾向は温度が低いほど著しい。例えば6.4 l/minの供給速度では1,288°Cで7倍, 1,435°Cで3倍, 1,509°Cで1.5倍反応管1より大きい。この理由として次のことが考えられる。

噴流層は層中心部にガス吹抜け領域があり, そのまわりに円環状に粒子の沈降する領域が存在する。粒子の被覆はこの円環部でのプロパンガスと粒子の接触が支配すると考えられる。本実験の反応管1では噴流部を吹き抜けるプロパンガスが多く, 反応管2では円環部にプロパンガスを送り込んでいるため有効に粒子と接触する。また, 層の温度が高い部分に反応管2ではガスを送っているのに対し, 反応管1では一番低い領域に送り込む形になっている。以上が反応管2の方が被覆速度の大きくなる原因である。

本実験のPyCの性質をCuの特性X線によりX線回

折で調べると, 実験条件内ではピーク幅は広いが $2\theta = 25.4^\circ$ の位置にピークが現れている。これに相当する層間間隔は3.51 Åとなる。一般に黒鉛で3.35 Å, 無定形炭素で3.6~3.7 Åとされており, 本実験のPyCは無定形に近い性質と考えられる。なお, PyCの等方性, 密度は重要な因子であり, これらの因子と本被覆装置との関係については今後の実験により検討する。

結 言

2種の形の噴流層によるPyCの粒子への被覆実験を行い, 両者の比較を行なった。

プロパンガスを円錐部内壁から供給し中心部にノズルから噴流化ガスを供給する型の噴流層の方が, ノズルからプロパンガスを噴流化ガスと一緒にして供給する型の噴流層より数倍大きな被覆速度が得られることを明らかにした。

—参考文献—

- (1) BOKROS, J.C.: "Chemistry and Physics of Carbon", (ed. D.H. Walker), Vol. 5, 1 (1968), Marcel Dekker, N.Y.
- (2) WYMER, R.G., LOTT, A.L.: ORNL-4275, (1969).
- (3) WALLROTH, C.F., GYARMATI, E., NICKEL, H.: Chem. Ing. Tech., 43, 1298 (1971).

「昭和50年秋の分科会」予稿集

炉物理・炉工学分科会 (262頁)	2,500円(〒200円)
研究発表261件	
核燃料・炉材料分科会 (84頁)	} 3分科会合本 1,500円(〒170円)
研究発表84件	
化学・化学工学分科会 (58頁)	
研究発表57件	
保健物理分科会 (20頁)	
研究発表19件	

「昭和51年年会」要旨集

売 切 れ!

第Ⅰ分冊(炉物理・炉工学)(p.268)

研究発表226件, 特別講演1件, 総合講演2件
総合報告3件

第Ⅱ分冊(燃料材料, 化学・化工, 保物)(p.240)

研究発表134件, 特別講演1件, 総合講演2件
総合報告3件