流動層による低品位炭の燃焼速度について*

中 塩 文 行**

Combustion Rate of Low Grade Coal with Air in the Fluidized Bed Reactor*

Fumiyuki Nakashio**

In this paper, it is shown that the specific rate of heat generation by heterogeneous exothermic reaction is obtained by the measurement of the reaction temperature change in the fluidized bed reactor, and that this method is available when the composition of both the basic material and reaction products is not sufficiently known and the composition of each solid particle is not uniform.

As an example of the heterogeneous exothermic reaction, the oxidation of low grade coal with air is selected. From the equation (13) and the curve of the reaction temperature change as shown in Fig. 3~7, the specific rate of heat generation by the reaction is obtained. The results are shown in Fig. 8~9. From these, it is found that the relation between the specific rate of heat generation by the reaction and the reaction temperature is described by Arrhenius equation and the apparent activation energy is about 17 (Kcal/mole) in the range of $T_p = 600^\circ\text{K} \sim 900^\circ\text{K}$.

1. 結 言

低品位炭の利用は石炭界にとって重要な課題であることが、以前より多くの人々によって指摘されている。特に低品位炭のガス化および火力発電への利用が有効であるとされ、それに対する多くの努力が払われてきた。その例として流動層によるガス化および燃焼も古くから研究され工業的規模で行なわれているものも数少なくない。しかしながら、流動層で低品位炭のガス化および燃焼を行なった場合の反応装置の静特性および動特性の問題を検討した例は数少ない。そこで、著者は流動層での燃焼の場合のこの問題を検討するにあたり、その基礎資料である低品位炭の燃焼速度を求める目的で本研究を行なった。

低品位炭の燃焼においては、低品位炭自体の組成が不明であるため反応速度論的取扱いは困難である。一般に石炭の酸化速度を知る手掛りとして、反応による石炭の重量変化、発熱速度、酸素消費速度などが測定されるが¹⁾、火力発電および反応装置の安定性などを問題とす

るときには、発熱速度を測定することが最も有効と思われる。石炭の発熱速度の測定に示差熱分析を利用することが、Sebastian, Mayers²⁾ らによって示され、以後多数の研究者によって研究がおこなわれているが低品位炭のように個々の粒子の組成が一定しない物質を取扱う場合には多くの試料を空気と十分に接触させて反応を行なうことが必要であるので示差熱分析を使用することは必ずしも有効とはいえない。そこでこの条件を満足させるために回分式（固体を連続に供給しない）流動層で、低品位炭を種々の条件のもとで燃焼させ、その温度を測定して燃焼速度を求めることを試みた。

2. 基 礎 式

Fig. 1 に示すような回分式流動層の模型を考える。

層内では気相、固相ともに完全混合の状態であり、その層容積を $V(\text{cm}^3)$ とし、その中で固体および気体の占める容

Fig. 1 Model of fluidized bed reactor

* Received on November 9, 1962

** 九州大学工学部原子核工学教室 Dept. of Nuclear Engineering, Faculty of Eng., Kyushu Univ.

積をそれぞれ V_p および V_g (cm³) とする。気体は温度 T_{g0} 、質量速度 G_0 で層内に供給され、層より排出される気体の温度は層内の気体温度 T_g と等しいとする。また、低品位炭の燃焼量に較べて気体の供給量が多量であるので気体の組成は層入口と出口でほとんど変化しないと考えられる。粒径が小さいので粒子内での温度分布は考えない。低品位炭と酸素との燃焼反応は次式で表わされると仮定する。

この反応速度は前報によって求められた速度式

$$R_A = -(dx/dt)_r = -\alpha(dy/dt)_r = \alpha k y \quad (2)$$

によって表わされると仮定する。

以上のことを考慮して基礎式を求める。層内における固相中の A 成分について物質収支を考えると

$$d(V_p x)/dt = -V_p \alpha k y \quad (3)$$

となる。気相中の B 成分の変化は非常に小さいので無視することができる。つぎに層内における固相、気相の熱収支を考えるとおの次のようになる。

$$d(V_p \rho_p c_p T_p)/dt = V_p \alpha k y (-\Delta H) + V_p a h_p (T_g - T_p) \quad (4)$$

$$d(V_g \rho_g c_p T_g)/dt = G_0 (c_{p0} T_{g0} - c_p T_g) + V_p a h_p (T_p - T_g) - Q_w' \quad (5)$$

Fig. 2 Schematic diagram of experimental equipment

Table 1 Properties of coal used in this experiment

size of sieve [μ]	mean particle diameter [cm]	density [g/cm ³]	Practical analysis			
			moisture [%]	volatile matter [%]	ash [%]	fixed carbon [%]
500~350	0.0417	2.25	3.63	12.52	79.82	4.03
350~250	0.0296	2.25				
250~177	0.0210	2.25				
177~149	0.0162	2.25				

ここで次に示すような仮定が成り立つ場合は上式は簡単化される。

- (1) 固体の容積は反応および温度によって変化しない。
- (2) 層内における固体および気体の熱容量の変化は無視小である。
- (3) 反応熱および比熱は一定である。
- (4) 気体は理想気体である。
- (5) 前報に示すように k は酸素の拡散速度、気体境界の厚さ、 A 成分の濃度の複雑な関数であるが、ここでは第 1 次近似として次式で示されるとする。
- (6) 流動層壁からの熱の出入は無視される。

これにより基礎式は次のようになる。

$$dx/dt = -\alpha k x y \quad (7)$$

$$\rho_p c_p (dT_p/dt) = \alpha k x y (-\Delta H) + a h_p (T_g - T_p) \quad (8)$$

$$V_g \rho_g c_p' (dT_g/dt) = G_0 c_{p0}' (T_{g0} - T_g) + V_p a h_p (T_p - T_g) \quad (9)$$

この基礎式から発熱速度係数 $\kappa(-\Delta H)$ を求める式が導かれる。(8) 式を整理し (9) 式を代入すると、

$$\kappa(-\Delta H) = \frac{RT_g}{V_p \alpha x p_0} \left\{ V_p \rho_p c_p \frac{dT_p}{dt} + V_p \rho_p c_p' \frac{dT_g}{dt} + G_0 c_{p0}' (T_g - T_{g0}) \right\} \quad (10)$$

となる。ここで粒子温度 T_p およびその変化速度を測定することは困難であるので (9) 式を使ってこれらを T_g およびその変化速度で表す。この場合熱伝達係数はほとんど一定とみなせる。(9) 式の両辺を時間 t について微分すると、

$$V_p a h_p \frac{dT_p}{dt} = V_g \rho_g c_p' \frac{d^2 T_g}{dt^2} + (G_0 c_{p0}' + V_p a h_p) \frac{dT_g}{dt} \quad (11)$$

となる。気体温度 T_g が時間とともに直線的に変化する場合には (11) 式は

$$\frac{dT_g}{dt} = \left(1 + \frac{G_0 c_{p0}'}{V_p a h_p} \right) \frac{dT_g}{dt} \quad (12)$$

となる。(10) 式に (12) 式を代入すると、

$$\kappa(-\Delta H) = \frac{RT_g}{\alpha V_p x p_0} \left[\left(1 + \frac{G_0 c_{p0}'}{V_p a h_p} \right) V_p \rho_p c_p + V_g \rho_g c_p' \right] \frac{dT_g}{dt} + G_0 c_{p0}' (T_g - T_{g0}) \quad (13)$$

となる。また粒子温度 T_p は (9) 式より求められる。

$$T_p = T_g + \frac{G_0 c_{p0}'}{V_p a h_p} (T_g - T_{g0}) + \frac{V_g \rho_g c_p'}{V_p a h_p} \cdot \frac{dT_g}{dt} \quad (14)$$

(13) 式および (14) 式を用いて実験結果から発熱速度係数 $\kappa(-\Delta H)$ と粒子温度 T_p の関係が求められる。

3. 実験装置および方法

使用した実験装置は Fig. 2 に示す。

流動層の部分には内径 44 ミリのテレスコプスガラス管を使用し、その外側に硅藻土とアスベストを約 5 ミリの厚さに巻き、さらにその外側に電熱線を巻いて外熱することもできるようになっている。したがって電熱線に通じる電流量を適当に調節することにより、流動層の壁を通しての熱の出入をなくすることもできる。

使用した低品位炭の性質は Table 1 に示す。実験に使用する際は、これらを 110°C で 1 時間乾燥した後、デシケーターに入れて室温まで放冷した。

次に実験方法について述べると、まず低品位炭の入っていない反応装置に予熱器で予熱した空気を一定質量速度 G_0 で供給し、空気入口温度 T_{g0} が設定温度になるように電熱 (8) が on-off 制御される。装置全体の温度分布が定常状態に達したときに粉体投入口 (11) から一定量の低品位炭を瞬時 (約 10 秒以内) に投入し、そのときからの流動層内の温度変化を熱電対 (T_2) で測定しそれを自動記録する。それと同時に流動層での圧力損失を測定し低品位炭の反応による重量変化を知る。空気入口温度 T_{g0} 、および供給速度 G_0 は実験中一定に保たれる。

以上の方法により得られた層内温度変化曲線を使って低品位炭の発熱速度係数を求めた。

4. 実験結果

空気供給速度 G_0 、その入口温度 T_{g0} 、低品位炭試料の投入量 $V_{p0}\rho_{p0}$ 、その粒径 d_p 、流動層外壁における補償用電熱量 Q_w 、などを変えて実験を行ない、それらが

Fig. 3 The effect of air mass velocity on the temperature change curve: $V_{p0}\rho_{p0}=48.6$ (g), $T_{g0}=372\pm 2$ (°C), $d_p=0.0296$ (cm), $Q_w=26$ (cal/sec)

Fig. 4 The effect of hold up of coal on the temperature change curve: $G_0=0.288$ (g/sec), $T_{g0}=372\pm 2$ (°C), $d_p=0.0296$ (cm), $Q_w=26$ (cal/sec)

層内温度変化曲線におよぼす影響を調べた。

1) 空気供給速度の影響 Fig. 3 に実験結果の一例を示す。これより空気供給速度を減少すれば温度変化が大きくなり、それに従って温度変化曲線の最小温度および最大温度に達する時間が長くなることがわかる。これは空気供給速度が減少することによって、空気の持ち去る顕熱が減少し、そのうえ流動層での粒子の分散状態が悪く蓄熱しやすい状態になるためと思われる。極端な場合は Fig. 3 の曲線 (1) のように着火して激しく燃焼する。

Fig. 5 The effect of inlet air temperature on the temperature change curve: $G_0=0.291$ (g/sec), $V_{p0} \rho_{p0}=48.2$ (g), $d_p=0.0296$ (cm), $Q_w=26$ (cal/sec)

Fig. 6 The effect of particle size on the temperature change curve: $G_0=0.209$ (g/sec), $V_{p0} \rho_{p0}=48.6$ (g), $T_{g0}=378$ (°C), $Q_w=26$ (cal/sec)

2) 試料投入量の影響 Fig. 4に実験結果の一例を示す。投入量を減少することにより層全体の発熱量も減少し、そのために層内の温度変化が小さくなる。

3) 空気入口温度の影響 Fig. 5に結果を示す。入口温度が約370°Cを前後として温度変化曲線が著しく異なることが判る。この温度は他の条件によって少し影響され、また石炭自体の種類によっても変化すると思われる。この場合は370°C以上の入口温度になると急激に反応が進行する。急激な温度変化の起こる点は反応温

度が450°C前後である。この温度が、いわゆる着火温度に相当する。

4) 粒径の影響 Fig. 6に結果を示す。これより粒径が小さくなるほど温度変化が少なくなることがわかる。一般に粒径が小さいほど表面積が大きくなり反応性を増すように考えられるが流動層であるため粒径の小さいほど(この実験に使用した粒径の範囲では)空気によって分散されやすく、そのために熱が空気によって持ち去られやすくなり温度変化が少なくなると考えられる。

5) 流動層外壁の補償用電熱量の影響

Fig. 7に結果を示す。電熱量が増加するほど流動層から壁を通して逃げる熱量が減少し層内温度変化は当然大きくなる。

以上の実験で得られた温度変化曲線と(13)式を使って発熱速度係数 $\kappa(-\Delta H)$ を求める。測定された層内温度が層内気体温度 T_g であると仮定して温度変化曲線より T_g および (dT_g/dt) を求める。 $V_p \rho_p$ および x は流動層における圧損失の測定から間接的に求められる。 h_p は白井³⁾によって得られた実験式を使って推定した。 α は著者が同種の試料で連続式流動層(固体を連続に供給する)において燃焼実験を行なって得た結果を使用した。これらの値を(13)式に代入して各温度における発熱速度係数が求められる。また(14)式から層内における粒子温度 T_p が求められ、それにより $\kappa(-\Delta H)$ と T_p の関係が求められる。その結果をFig. 8およびFig. 9に示す。ただし $\kappa(-\Delta H)$ は各温度に対して求めることができるが、ここでは $T_g=550$ °C, 650°Cにおける値と、 $(dT_g/dt)=0$ (ただし $1 \gg (d^2 T_g/dt^2)$)の点における値のみを示した。

ここで問題となるのは(13)式では流動層の壁を通しての熱損失はないと仮定しているが実際に実験でこの仮定が満足されているか否かという点である。これを調べるため著者は流動層外壁の補償用電熱線によって得られる電熱量 Q_w を種々変化させて実験を行なった。それによると $Q_w \geq 55$ (cal/sec)の場合には流動層の壁温の方が流動層内の温度より高くなり外熱の状態となる。逆に $Q_w \leq 17$ (cal/sec)の場合には明らかに層内温度の方が壁温より高くなる。したがって Q_w が17~55(cal/sec)の範囲内で壁を通しての放熱量が無視小になる場合が考えられる。そこで、 Q_w の種々

Fig. 7 The effect of heating rate of fluidized bed through the reactor wall on the temperature change curve: $G_0=0.290$ (g/sec), $V_{p0}\rho_{p0}=48.5$ (g), $T_{g0}=376\pm 1(^{\circ}\text{C})$, $d_p=0.0296$ (cm)

Fig. 8 $\kappa(-\Delta H)$ vs. $1/T_p$ ($G_0=0.29$ g/sec, $V_{p0}\rho_{p0}=48.5$ g)

Fig. 9 $\kappa(-\Delta H)$ vs. $1/T_p$ ($d_p=0.0296$ cm, $Q_w=26.1$ cal/sec)

異なった場合の一連の実験結果から、壁を通しての放熱量を 0 と仮定して (13) 式により発熱速度係数 $\kappa(-\Delta H)$ を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。これより Q_w が 17~55 (cal/sec) の間である場合は前記の仮定が大体妥当であることが判る。

また Fig. 8 に粒径の発熱速度係数におよぼす影響を示してある。これは前述したようにこの実験範囲では大

粒子の方が小粒子に比して分散状態が悪く、したがって粒子から気体への放熱速度が計算で推定したものより小さくなりそのために見掛け上発熱速度が大きくなったと思われる。Fig. 9 では空気供給速度 G_0 と石炭投入量 $V_{p0}\rho_{p0}$ の発熱速度係数におよぼす影響を示している。しかし投入量の影響はほとんど見当たらない。空気供給速度の影響も大変少ないが、 G_0 が増加するにつれて発熱速

度係数も大きくなる傾向が見られる。これは流動状態の差によって生じたものと思われるが、この点についてはさらに検討する必要がある。

Fig. 8 および Fig. 9 の結果から反応熱が温度によって変化しないと仮定して見掛けの活性化エネルギーが求められる。その結果は 600°K から 900°K の範囲で約 17 (kcal/g-mole) となる。この結果は本田¹⁾が熱天秤を使って求めた結果と比較して妥当な結果であることが判明した。また著者が連続式流動層で行なった燃焼実験から求めた結果とよく一致している。しかしながら κ_{∞} の値は両実験でかなり異なっている。すなわち連続式流動層の燃焼実験で求めた結果が回分式流動層の同種の実験から求めた結果よりかなり大きくなる。この差異は発熱速度係数の定義式の差、装置の大きさの差によって生じる流動状態の差、測温の精度の差などに起因するものと思

われるので、この点をさらに検討する必要がある。

5. 結 論

異相系発熱反応で反応物質の組成が一定しない場合に回分式流動層を用いて層内温度の時間的变化を調べることによって、発熱速度を求め反応工学的検討ができることを示した。

実際に低品位炭の燃焼を回分式流動層で行ない、発熱速度係数を求めた。

それより見掛けの活性化エネルギーを求め妥当な結果が得られた。

[付 記] 本研究において、終始ご指導いただいた九州大学工学部坂井渡教授に厚く感謝いたします。

Notation

a : specific area of particles	[1/cm]
c_p : heat capacity of particle per unit mass	[cal/g·°C]
c_p' : heat capacity of gas per unit mass	[cal/g·°C]
d_p : particle size	[cm]
E : activation energy	[cal/mole]
G : mass velocity of gas	[g/sec]
h_2 : heat transfer coefficient between fluidizing particle and gas	[cal/cm ² sec·°C]
k : overall reaction rate constant	[cm/sec]
p : partial pressure of component B	[—]
Q_w : heating rate of fluidized bed through the reactor wall by the electric heater	[cal/sec]
Q_w' : heat loss through the reactor wall	[cal/sec]
RA : reaction rate of component A per unit volume	[g/cm ³ ·sec]
t : time	[sec]
T_g : temperature of gas in the fluidized bed	[°C]
T_p : temperature of particle in the fluidized bed	[°C]
V_g : total volume of gas in the fluidized bed	[cm ³]

V_p : total volume of particle in the fluidized bed	[cm ³]
x : concentration of A in solid phase	[g/cm ³]
y : concentration of B in gas phase	[mole/cm ³]
ΔH : heat of reaction	[cal/g]
α : stoichiometric coefficient	[g/mol]
κ : specific reaction rate constant	[cm ⁴ /g·sec]
κ_{∞} : constant	[cm ⁴ /g·sec]
ρ_g : density of gas	[g/cm ³]
ρ_p : density of solid particle	[g/cm ³]

Subscript

o : inlet

Reference

- 1) Honda, H.: *J. Fuel Soci. Japan*, **28**, 231, (1950)
- 2) Sebastian, J. J. S. and M. A. Mayers: *I. E. C.*, **28**, 1118, (1937)
- 3) Shirai, T.: *Chem. Eng. and Chem. Machine*, **1**, 216, (1956)
- 4) van Krevelen, D. W. and J. Schuyer: "Coal Science," Elsevier, (1957)