未燃分を含有する石炭灰の燃焼反応速度解析[†]

陳 勇・松田仁樹・架谷昌信

名古屋大学工学部 分子化学工学科^{††}

近 藤 聖

(株) INAX^{†††}

成瀬一郎

豊橋技術科学大学工学部^{††††}

熱天秤を用いた非等温熱分析法によってそれぞれ炉温 1673 K の微粉炭燃焼器ならびに 1123 K の流動層燃焼器より排出された約 10 % の未燃分を含む fly ash A ならびに fly ash B の燃焼性を検討した。実験は、加熱速度 1 ~ 1000 K/min, 燃焼温度 1173 K まで、粒径 37 μm 以下の条件下で空気流通系で行った。その結果、次のような知見が得られた。

1) 燃焼過程を以下のように分離できた。加熱速度 2 K/min 以下では、燃焼反応律速となる。加熱速度 700 K/min 以上では、酸素の灰中における拡散が律速となる。

2) fly ash A と fly ash B の燃焼反応速度パラメータと酸素の灰中の有効拡散係数は fly ash A について、

$$E = 70.1 \text{ (kJ/mol)}, A = 0.71 \text{ (1/s kPa)}, D_e = 1.66 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

fly ash B について、

$$E = 82.0 \text{ (kJ/mol)}, A = 13.3 \text{ (1/s kPa)}, D_e = 1.94 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

である。

3) 1673 K の微粉炭ボイラより排出された fly ash A では、未燃炭素の一部が黒鉛化しており、燃焼性は同種炭チャーのものより劣る。

4) 1123 K の流動層ボイラより排出された fly ash B では、フライアッシュ中の未燃炭は気孔の生成によって比表面積が増大しており、そのため、フライアッシュの燃焼性は同種炭チャーのものよりも若干良くなる。

結 言

石炭の燃焼およびガス化などに伴い、原炭の約 15 ~ 20 % 相当の石炭灰が発生し、この石炭灰の有効利用法としては様々な方法が考案、提案されており、一般的に、灰中に残存する未燃分を除去することによって、石炭灰をセメント用フライアッシュ、窯業材料、骨材（道路路盤材）などの原料に用いることによって資源化、有効利用

が可能となる。なお、これに関連して石炭灰中の未燃分はできる限り除去することが望ましく、通常、未熱カーボン残存率は 3 ~ 5 wt % 以下の基準を満たす必要がある¹⁰⁾。ところで、多くの発電用石炭ボイラあるいは流動層ボイラから排出されている石炭灰は、通常、未燃分を約 10 % 含有している。その原因は 1) 高温における燃焼の場合、粒子表面の生成灰層が溶融し、酸素の拡散阻害を引き起こすため、燃焼が完結せずに未燃分が残る⁷⁾。2) NO_x 、 SO_x 規制の強化に対応するための低酸素燃焼によって未燃分が増加する。3) 2 段燃焼などによって、未燃分が増加するなどが考えられる。これまで、石炭灰の除去法としては、事前脱灰をはじめとし、灰分を溶融して、スラグとして抜き出す方法があり、灰処理に対してはこの

[†] 1992 年 3 月 16 日受理；化学工学会第 24 回秋季大会（名古屋，1991 年 10 月）および第 29 回燃焼シンポジウム（京都，1991 年 12 月）にて発表

^{††} 〒 464-01 名古屋千種区不老町

^{†††} 〒 479 常滑市港町 3-77

^{††††} 〒 441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

Table 1 Properties of samples

sample	d_p (μm)	carbon content (%)	S (m^2/kg)	ρ (kg/m^3)
coal char A	20	80.6	2.1×10^4	1334
coal char B	20	84.2	1.6×10^4	1370
fly ash A	20	10.4	1.6×10^4	762
fly ash B	20	10.6	1.5×10^4	757

ような観点からの研究^{3-5,9,11)}が主体となっている。一方、未燃分を基準値まで除去する方法として、またエネルギー効率の向上のため再燃焼させることが注目されている。この際、石炭灰の燃焼特性(燃焼速度など)を把握しておくことが必要である。そこで、本研究では1673Kの微粉炭燃焼器ならびに1123Kの流動層石炭燃焼器より排出された約10%の未燃分を含む2種類の石炭フライアッシュを代表例に選んで、これらの石炭灰の燃焼性を熱重量分析法を用いた非等温解析法によって検討した。なお、実際の燃焼場を想定して、試料の昇温速度の影響を調べるために、実験はできるだけ幅広い加熱速度(1K/min～1000K/min)の下で行い、試料の燃焼性に及ぼす加熱速度の影響を検討した。実験で得られた結果を用いて、体積モデルおよび未反応核モデルによってそれぞれの試料の燃焼反応速度パラメータと酸素の灰中における有効拡散係数を求めた。また、石炭灰と同種炭チャーの燃焼速度との比較も行った。石炭灰とチャーの燃焼性の相違について、電子顕微鏡およびX線回折によって、石炭灰とチャーの表面形状ならびに炭素の構造変化との関連性を調べることによって考察を試みた。

1. 実験

1.1 試料

使用した試料はそれぞれオーストラリア産のニューラズ炭(A)、南アフリカ産のカングラ炭(B)のフライアッシュとチャーである。チャーはJIS M-8812法に従い、1193K程度で不活性雰囲気下において7分間急熱して得たものである。なお、fly ash Aは炉温1673Kの微粉炭ボイラより、fly ash B炉温1123Kの流動層ボイラより排出されたものである。試料の諸物性をTable 1に示す。

1.2 実験装置および実験条件の設定

使用した燃焼実験装置は高温熱重量分析装置(理学TG-10377)である。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収集、検討し、測定可能範囲を明らかにした。1) 熱伝導度の大きい皿状の白金ホルダーを用いることによって試料温度と炉制御温度の差は無視し得る、2) 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(Differential

Thermogravimetric Curve)にはほとんど差異が認められない、3) ホルダー内の試料充填量が12mg以下の範囲では、結果に差異は認められない、4) 試料粒径150 μm 以下の範囲では粒径による結果の差異は認められない。これらの予備検討事項に基づいて、実験は空気供給量70cm³/min、試料粒径～37 μm (平均20 μm)、加熱速度1～1000K/min、温度1173Kまでの条件下で行った。なお、燃焼温度はTG装置内白金試料ホルダー直下に設置されているPt-Pt/Rh熱電対の指示温度に基づいて測定した。

2. 解析反応モデル

実験結果より燃焼反応速度パラメータを求めるにあたって、体積反応モデル^{1,2)}に基づくEp.(1)を用いた。

$$dx/dt = a(dx/dT) = K(1-x)^n \quad (1)$$

$$K = k P_{O_2}^m \quad (2)$$

式中、 K は燃焼速度定数、 x は反応率、 P_{O_2} は導入ガスの酸素分圧を示す。 k は反応速度定数であり、Arrhenius式で表すことができる。

$$k = A_{\text{exp}}(-E/R_o T) \quad (3)$$

式中、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R_o はガス定数である。 n, m はそれぞれ反応次数、酸素分圧次数である。本研究ではfly ash Aを一例として、Figs. 1, 2に示すように、反応次数 n は直線加熱による非等温熱分析法⁶⁾を採用し、 $\ln[dx/dt/(1-x)^n]$ vs. $1/T$ のプロットで直線を満足する n 値として決定し[Fig. 1参照]、酸素分圧次数 m は dx/dt vs. P_{O_2} の直線の傾きにより決定した[Fig. 2参照]。本実験では、fly ash A, Bともに、両試料の反応次数 n 、酸素分圧次数 m は1.0となることが認められ、本結果は一般に石炭燃焼反応解析で採用されている値と一致した。

一方、酸素の灰中における有効拡散係数を求めるにあたって、未反応核(core)モデル⁸⁾を使用した。本実験条件の範囲では、燃焼反応速度に対する空気供給量の影響がないため、本モデルの気体境膜を無視すると、次式より酸素の灰中における有効拡散係数 D_c が求められる。

$$t = T/a = (R^2/6\alpha C_o D_c)[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)] \quad (4)$$

式中、 t は反応時間、 T は反応温度、 R は粒子の初期

Fig. 1 Plots for estimating the reaction order with respect to solid reactant

半径, a は加熱速度, α は反応ガスの 1 mol 当たり反応する固体の体積, C_0 は酸素の初期濃度である。

つぎに, 燃焼反応と酸素の灰中における拡散が同時に進行する場合には, 次式のような見かけ体積反応モデルを使用した。

$$N = (dx/dT) a n_o = K_o R_o T n_o (1-x) C_0 \quad (5)$$

式中, N は粒子一個当たりの反応速度, n_o は 1 個粒子のモル数, R_o は気体定数である。 K_o は見かけ反応速度定数であり, 次のように決める。

酸素の拡散速度:

$$N_1 = 4\pi D_c [Rr/(R-r)] (C_0 - C) \quad (6)$$

燃焼反応速度:

$$N_2 = k P_{O_2} n_o (1-x) = k R_o T n_o (1-x) C \quad (7)$$

擬定常状態で

$$N = N_1 = N_2 \quad (8)$$

であるので, これに Ep.(6) と Ep.(7) を代入すると

$$N = (C_0 - C) / \{4\pi D_c [Rr/(R-r)]\}^{-1} = C / [k R_o T n_o (1-x)]^{-1} \quad (9)$$

と書け, $x = 1 - (r/R)^3$ の関係を代入し, Ep.(9) の分子分母をそれぞれ加算して Ep.(5) と比較すると最終的に次の関係が得られる。

$$1/K_o = \{[R_o T n_o (1-x)][(1-x)^{-1/3} - 1]\} / (4\pi D_c R) + 1/k \quad (10)$$

3. 実験結果および考察

3.1 燃焼反応速度パラメータと有効拡散係数の決定

一般に, 加熱速度が遅い場合, 酸素の拡散速度に対して, 燃焼反応速度が支配的となるが, 加熱速度が速い場合, 燃焼反応速度に対して, 酸素の拡散速度が支配的となる。

この観点に従って, 本研究では燃焼反応律速ならびに拡散律速の仮定を満たすために, 実験は加熱速度を 1K/

Fig. 2 Plots for estimating the reaction order with respect to solid oxygen pressure

Fig. 3 Relation between the DTG peak temperature, T_{max} and heating rate, a

min から 1000K/min まで変化させて行った。Fig. 3 に燃焼反応速度の極大を示す温度 T_{max} (DTG 曲線のピーク温度) と加熱速度 a の関係を示す。本図より, 本実験条件下では, 両試料の T_{max} と a との関係はともに 3 つの部分にわかれることが認められる。i) 変曲点 A よりも左側, すなわち加熱速度 2K/min 以下の場合, T_{max} はほぼ一定値に収斂しているため, 酸素の拡散の影響は小さく, 燃焼反応律速となる, ii) 変曲点 A よりも右側の領域, すなわち加熱速度の増大にともなって, 熱分解曲線は高温側に移行するため, 燃焼反応と酸素の拡散の両者が存在する, iii) さらに, 変曲点 B の右側の領域, すなわち加熱速度は 700K/min 以上になると, 再び, T_{max} は一定値に収斂しているため, 燃焼反応に比べて酸素の拡散の影響が支配的となる。

このような結果に基づいて, 燃焼反応速度パラメータは, 加熱速度 1K/min と 2K/min, また, 有効拡散係数は加熱速度 700K/min および 1000K/min の実験条件下で求める。

Table 2 Reaction rate parameter and effective diffusivity

sample	$E(\text{kJ/mol})$	$A(1/\text{s kPa})$	$D_c(\text{cm}^2/\text{s})$
fly ash A	70.1	0.71	1.66×10^{-5}
fly ash B	82.0	13.3	1.94×10^{-5}

exp.	cal.	α
●	—	2 K/min
■	.....	15 K/min
▲	---	45 K/min
▼	---	300 K/min
◆	---	700 K/min

Fig. 4 Comparison between the simulated result and the experimental data

活性化エネルギー E は Fig. 1 の $n=1.0$ に対応する直線の傾きから、頻度因子 A は同直線の切片からそれぞれ求めた。また、灰中の酸素の有効拡散係数は、Ep.(4)によって求めた。得られた両試料の反応速度パラメータと有効拡散係数を Table 2 に示す。

3.2 得られたパラメータの妥当性の検討

本実験条件下で求められた燃焼反応速度パラメータと酸素の有効拡散係数の妥当性を検討するために、これら

Fig. 5 Combustion rate constant K of char and fly ash

の値をEp.(5)に代入して、各加熱速度条件下における燃焼反応率 x と温度 T との関係求めた。なお、Ep.(5)より、 x vs. T を計算するに当たり、ここでは Euler 法による数値計算を用いた。Figs. 4(a), (b) に実測燃焼反応データとEp.(5)による計算結果との比較を示す。本図より、いずれの石炭灰の試料に対しても、計算結果は実験結果を比較的良好に再現していることが認められた。このことから、本実験で求められた燃焼反応速度パラメータと有効拡散係数の値の妥当性が認められるものと思われる。

3.3 同種炭のフライアッシュとチャーの燃焼反応速度の比較

フライアッシュとチャーの燃焼反応性を比較するために、Fig. 5 に、それぞれ同じ実験条件下で決定された char A, fly ash A および char B, fly ash B の燃焼反応速度定数を一括して示した。本図より、fly ash A の燃焼反応速度定数は同種炭の char A のものより小さいが fly ash B の燃焼反応速度定数は char B のものよりやや大きいことがわかった。これらの結果について、電子顕微鏡および X 線回折によって、チャーとフライアッシュの表面形状ならびに炭素の構造変化の様子を調べた結果より以下のように検討を試みた。

Fig. 6 に char A と fly ash A の表面形状の電子顕微鏡写真を示す。この写真からわかるように、チャーの表面形状はほぼ塊状であるが、フライアッシュはほとんど球

Fig. 6 SEM photographs of char A and fly ash A

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of char A and fly ash A

状と不定形状の物質からなっている。また、Fig. 7にchar Aとfly ash AのX線回折の結果を示す。本図より、fly ash Aにはチャーでは見られなかった炭素の結晶ピークが認められた。このことから、1673Kの高温燃焼を経て石炭中の炭素分と鉱物質は溶融し、球状と不定形状になるとともに、石炭の内部構造の変化も起こり、炭素の黒鉛化（通常、1673K付近から、無定型炭素の六員環構造が変化しはじめ、結晶化するとされている）が起これと考えられる。このことにより、fly ash Aの燃焼性はchar B (Fig. 8a)とfly ash B (Fig. 8b)およびfly ash Bの完全燃焼後のもの (Fig. 8c)の電子顕微鏡写真を示す。これら3枚の写真の比較より、Fig. 8bの(I)部分はチャーB (Fig. 8a)と形状的に一致しているため、未燃炭と考えられ、一方、Fig. 8bの(II)部分はfly ash Bの完全燃焼後の灰 (Fig. 8c)と形状が一致しているため、石炭中の灰であると判断できる。また、Fig. 8bより、フライアッシュ中の未燃炭には気孔が生成していることが認められ

Fig. 8 SEM photographs of char B, fly ash B and ash B

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of char B and fly ash B

た。さらにFig. 9にchar Bとfly ash Bに対するX線の回折結果を示す。本図より、fly ash Bはfly ash Aのような炭素の結晶ピークは認められていない。すなわち、fly ash Bの生成温度は低いため、石炭の溶融温度と結晶化開始温度に到達しておらず、フライアッシュ中の未燃炭は依然として同種炭チャーの性質を保持しているが、気孔の生成によってフライアッシュ中の未燃炭の比表面積はチャーのものより大きくなっていると推測される。

そのため、同一温度において、fly ash B の燃焼反応速度は char B のものより大きくなると考えられる。

結 言

熱天秤を用いた幅広い加熱速度条件下の燃焼実験によって、未燃炭を含む石炭灰の燃焼過程における速度律速段階を分離し、非等温熱分析法によって二種類の石炭フライアッシュの燃焼反応速度パラメータと灰中の酸素の有効拡散係数を求めた。さらに、同種炭のフライアッシュとチャーの燃焼反応性を比較した結果、次のような知見を得た。

1) 加熱速度 2K/min 以下では、燃焼反応律速となり、加熱速度 700K/min 以上では、酸素の灰中における拡散が律速となる。

2) fly ash A と fly ash B の燃焼反応速度パラメータならびに酸素の灰中の有効拡散係数は

fly ash A について、 $E = 70.1(\text{kJ/mol})$, $A = 0.71$
(1/s kPa), $D_e = 1.66 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$

fly ash B について、 $E = 82.0(\text{kJ/mol})$, $A = 13.3$
(1/s kPa), $D_e = 1.94 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$

である。

3) 1673K の微粉炭ボイラより排出された fly ash A では、未燃炭素の一部が黒鉛化しており、燃焼性は同種炭チャーのものより劣る。

4) 1123K の流動層ボイラより排出された fly ash B では、フライアッシュ中の未燃炭は気孔の生成によって、比表面積が増大しており、そのため、フライアッシュの燃焼性はチャーのものよりも若干良くなる。

Nomenclature

A = frequency factor	$[\text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}]$
a = heating rate	$[\text{K min}^{-1}]$
C = concentration of oxygen	$[\text{mol cm}^{-3}]$
C_o = initial concentration of oxygen	$[\text{mol cm}^{-3}]$
D_e = effective diffusivity	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
E = activation energy	$[\text{kJ mol}^{-1}]$
K = combustion rate constant	$[\text{s}^{-1}]$

K_o = appearant reaction rate constant	$[\text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}]$
k = reaction rate constant	$[\text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}]$
m = reaction order with respect to oxygen pressure	$[-]$
n = reaction order with respect to solid reactant	$[-]$
n_o = molecular number of particle	$[\text{mol}]$
P_{o_2} = partial pressure of ambient oxygen	$[\text{kPa}]$
R = initial radius of particle	$[\text{cm}]$
R_o = gas constant	$[\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
r = radius of particle	$[\text{cm}]$
S = specific area	$[\text{m}^2 \text{kg}^{-1}]$
T = temperature	$[\text{K}]$
t = time	$[\text{s}]$
x = conversion	$[-]$

ρ_p = density of coal char $[\text{g cm}^{-3}]$

Literature cited

- 1) Arai, N., M. Hasatani and S. Sugiyama: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7**, 610 (1981)
- 2) Basu, P. and P.K. Haldar: *Can. J. Chem. Eng.*, **65**, 696 (1987)
- 3) Hirato, M., Y. Ninomiya and R. Sato: *Nenryo Kyokai-Shi*, **65**, No.8, 670 (1986)
- 4) Hirato, M., Y. Ninomiya and M. Asami: *ibid.*, **65**, No.9, 756 (1986)
- 5) Huggins, F.E., D.A. Kosmack and G.P. Huffman: *Fuel*, **60**, 7, 577 (1981)
- 6) Ito, N., K. Obata, T. Hakuta and H. Yoshitome: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 434 (1983)
- 7) Kojima, T., T. Shimizu, D. Kunii and T. Furusawa: *Nenryo Kyokai-Shi*, **65**, No.3, 194 (1986)
- 8) Levenspiel, O.: *CHEMICAL REACTION ENGINEERING*, Wiley Int. Edition, p.362 (1972)
- 9) Nitta, Y., U. Shirai, K. Koyata and S. Suhara: *Energy and Environment Laboratory Rep.*, No. 283056 (1984)
- 10) Tamanuki, S.: *Denki Kyokai Zasshi*, **2**, 24 (1981)
- 11) Unuma, H., S. Takeda, T. Tsurue, S. Ito and S. Sayama: *Nenryo Kyokai-Shi*, **64**, No.10, 830 (1985)

Combustion Rate Analysis of Fly Ash Containing Unburned Carbon

Yong Chen, Hitoki Matsuda and Masanobu Hasatani

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Kiyoshi Kondo

INAX Co. Ltd. Tokoname 479

Ichiro Naruse

Dept. of Energy Eng., Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi 441

Key Words : Unburned Carbon, Fly Ash, Combustibility, Combustion Reaction Rate, Effective Diffusivity, Heating Rate

The combustibility of finely powdered fly ash A and B, discharged from a combustion furnace operated at 1673 K and a fluidized-bed combustor at 1123 K, respectively, was investigated by applying nonisothermal reaction analysis with a thermo-gravimeter. The combustion experiments were carried out in an atmosphere of air flow under the following conditions : sample size $< 37 \mu\text{m}$, heating rate 1-1000 K/min, and temperature up to 1173 K. The results obtained are as follows.

1) When heating rate is below 2 K/min the combustion becomes reaction-controlled; when it is above 700 K/min the combustion becomes diffusion-controlled.

2) The combustion reaction parameters and effective diffusivity of oxygen in ash were fly ash A : $E = 70.1 (\text{kJ/mol})$, $A = 0.71 (1/\text{s kPa})$, $D_c = 1.66 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$
fly ash B : $E = 82.0 (\text{kJ/mol})$, $A = 13.3 (1/\text{s kPa})$, $D_c = 1.94 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$

3) The combustibility of fly ash A is smaller than that of char A. It was observed that part of the unburned carbon in fly ash A was converted to graphite.

4) The combustibility of fly ash B is slightly greater than that of char B. This difference was considered to be caused by the difference in specific surface area of unburned carbon between char B and fly ash B.

~~~~~