

1-2. 顕微レーザーラマンによるチャーのキャラクタリゼーションと反応性の評価

(出光興産) 神原 信志 (東レリサーチセンター) 片桐 元 (CCUJ) 安藤 隆

Char Characterization for Estimation of Char Reactivities
Shinji Kambara (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Resarch Laboratories)
Gen Katagiri (Toray Research Center, Inc)
Takashi Ando (Center for Coal Utilization, Japan)

1. 緒言

筆者らは、石炭利用基盤技術開発プロジェクトにおいて多炭種対応化技術開発の基礎的知見を得るために、チャー反応メカニズムを化学的見地から解明することを試みている。すなわち、炭種によって大きく異なるチャーの反応性を炭素構造の違いによって説明し、反応性に及ぼす炭種の影響を精度良く予測できるチャー反応モデルを構築しようとしている。

本報では、微粉炭燃焼過程におけるチャーの炭素構造変化を顕微レーザーラマン分光法を用いて調べ、燃焼中のチャー炭素構造の変化について定量的な知見を得たので報告する。

2. 石炭試料

実験に用いた4炭種の主な性状を Table 1 に示す。この石炭は、石炭利用基盤技術プロジェクト（石炭利用総合センター）で準備されているリファレンス試料である。

Table 1: Fuel analyses

Coals	VM %, db	FC %, db	Ash %, db	C %, daf	H %, daf	N %, daf	S %, daf
SS001	29.3	58.1	12.6	83.80	5.02	1.66	0.24
SS003	31.0	61.7	7.3	80.61	4.80	1.94	0.30
SS004	32.1	60.9	6.9	80.38	4.75	0.91	0.66
SS006	36.4	54.5	9.2	81.43	5.79	1.92	0.63

3. 燃焼実験および結果

3-1. チャーサンプリング

管状炉 (Drop Tube Furnace:DTF) を用いて反応途中のチャーをサンプリングし、顕微レーザーラマン分光装置でチャーの炭素構造変化を調べた。DTF は内径 42mm、炉長 1150mm のセラミックス製反応管を有する円筒流通式の堅型電気炉である。反応温度は、シリコニットヒーターにより最高温度 1500℃まで設定することができる。石炭

粒子は、定量フィーダーにより供給速度 10g/hr で供給した。粒子滞留時間は、炉下部から挿入している水冷サンプリングプローブ位置を変えることで変化させることができる。本研究では、酸素濃度 7%、温度 1200℃、粒子滞留時間 0.75sec～1.5sec（プローブ位置：P5, P6, P7, P8, P9 の 5 点）実験を行った。

採取したチャーの未燃炭素率の変化を 4 炭種について Fig. 1 に示す。

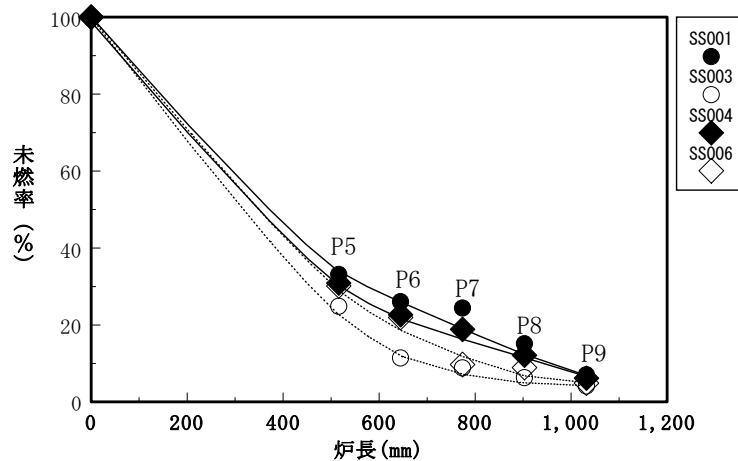


Fig. 1 管状炉における未燃炭素率の変化 (SS001, 003, 004, 006)

3-2. 速度解析

現在のチャー反応モデルは、微粉炭燃焼を例に挙げると、次式で表されている。

$$-\frac{dW}{dt} = r_a a W \quad (1)$$

ここで、 W :粒子重量(kg), a :表面積(m^2/kg), r_a :燃焼反応速度(kg/m^2s)

上式は、反応速度に及ぼす因子として物理的因子 a が組み込まれているだけで、化学的影響は r_a にすべて包括されている。そして、1次式ゆえ反応中の反応速度の変化、特に反応初期および最終段階の速度を精度よく見積もることができず、これが反応シミュレーションにおける誤差要因のひとつとなっている。

本研究では、反応速度は炭素構造の変化によって経時変化するものと考え、炭素の化学的影響を組み込んだチャー反応モデルとして、次式を考える¹⁾。

$$\frac{dX}{dt} = k(t)(1-X) \quad (2)$$

ここで、速度式を 2 定数の積分速度式として、 $X = 1 - \exp(-at^b)$ を仮定し、(2)式と比較すれば反応速度定数の変化を次のようにモデル化することができる。

$$k(t) = abt^{b-1} \quad (3)$$

(3)式では、 $b=1$ の時、均一反応モデルとなる。この式に含まれるパラメータ a, b を化学的影響パラメータとして考え、レーザーラマンスペクトルから得られる炭素構造パラメータで相関できないかを考える。

Fig. 2 には、4 炭種についてのパラメータ a, b の値と(3)式による計算値を示した。(1)式による総括式よりも、精度良く反応率の変化を表現できていることがわかる。

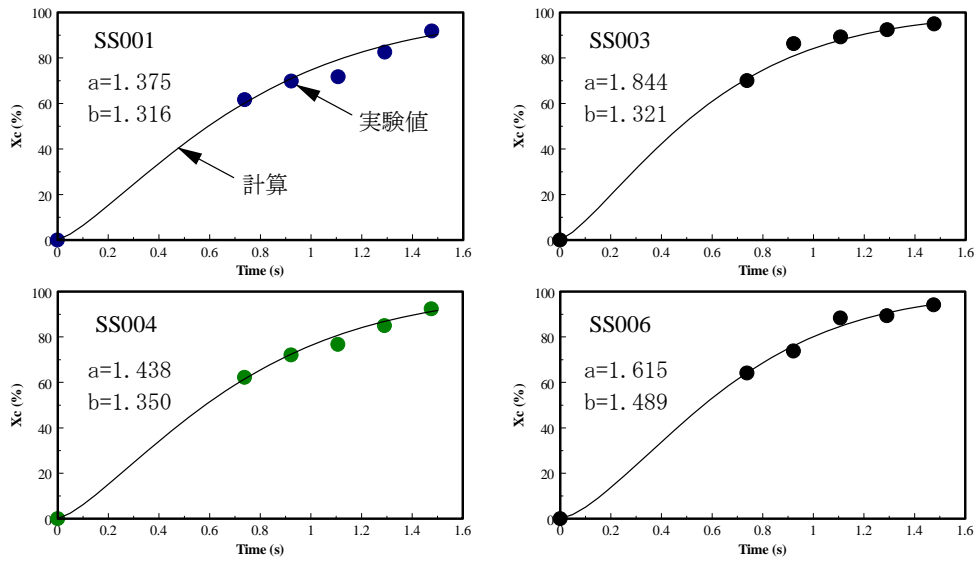


Fig. 2 DTF による反応率の経時変化とモデル式による計算結果の比較

4. チャーのレーザーラマンスペクトル

炭素構造の変化を追跡するために、顕微レーザーラマン分光分析装置 (RENISHAW System 2000) を用いた。ラマンスペクトルは、倍率 100 倍の顕微鏡を通してチャー粒子 50~100 個を任意に選び測定した。レーザー源に Ar (514.5nm) を使用し、レーザー出力 20mW (チャー表面上では 0.65mW)、レーザービーム径 2 μ m、露出時間 15s で測定した。得られたスペクトルは統計処理され後述する炭素構造パラメータを算出した。

筆者らは、すでに燃焼反応中に起こるチャーの炭素構造変化について検討を重ね、いくつかの知見を得ている^{2,3)}。Fig. 3 および Fig. 4 には、ラマンスペクトルより炭素構造を評価するパラメータを示した。チャーのスペクトルは、1580 cm^{-1} (G-band) と 1360 cm^{-1} (D-band) 付近に 2 つのピークが顕著に見られ、反応が進行するにつれてこれらのピーク強度やピーク半値幅が変化する。半値幅が変化すると 1490 cm^{-1} 付近の G-band と D-band の谷部 (V-band) が変化するため、G/F, D/V, G/V, D/G というスペクトル強度比が炭素構造を評価するパラメータとして適当である。

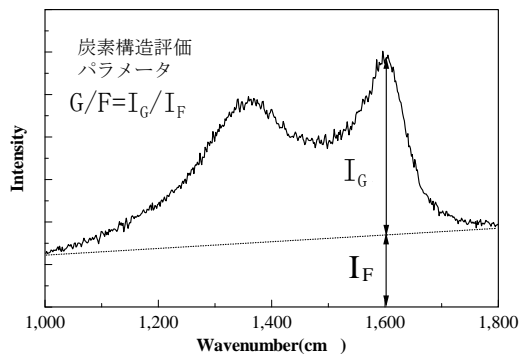


Fig. 3 チャーのラマンスペクトル

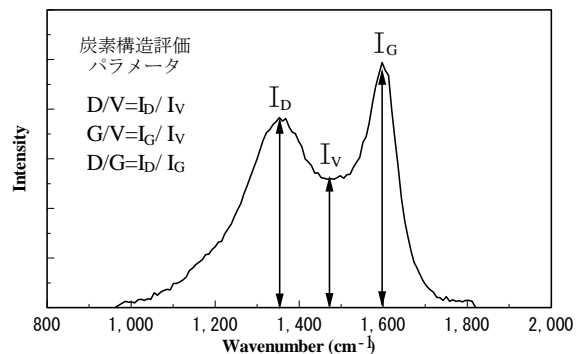


Fig. 4 炭素構造の評価パラメータ

5. 結果および考察

Fig. 5 には、SS003 の炭素転換率に対する各種炭素構造パラメータの変化を示す。

パラメータ D/V は、 $X_c=60\%$ 以上で炭素転換率の増加に伴い増加し、チャーの炭素構造の変化を感度良く示している。D/V の増加が意味するところは、G バンドと D バンドの半値幅が狭くなり V 強度が低くなること、すなわちチャー中の炭素がグラファイト化していくことを示しているものと考えられる。

パラメータ G/V もまた D/V と同様の傾向にあるが、D/V に比較して高 X_c 域での炭素構造の変化を表現できてない。

パラメータ D/G は、炭素転換率の増加に伴い、増加する傾向が見られる。しかし、 $X_c=60\%$ 以上では値がほとんど変化せず、チャーにおける炭素構造の評価パラメータとしては適していないことがわかる。

パラメータ G/F については、炭素転換率の増加に伴い単調に増加し、 $X_c=80\%$ 付近から急激に低下するプロファイルになる。これは $X_c=80\%$ 以上で F 強度がほぼ一定となり G 強度だけが急激に低下する結果であり、炭素構造変化を的確に表現するパラメータとは言えない。

これらの比較により、チャーの炭素構造変化を評価するには、パラメータ D/V が適当であると判断された。D/V の変化プロファイルは炭種によってかなり異なるが、このプロファイルの差異を何らかの手法で定量化し、反応性パラメータ a, b との相関を今後探索していく予定である。

5. 結論

- (1) 炭種の影響を精度良く表現するチャー反応モデルとして 2 定数の積分型反応速度式を採用し、DTF で反応パラメータ a, b を得た。
- (2) チャーの炭素構造を評価するパラメータとして D/V が適当である。
- (3) D/V は炭素反応率の増加とともに増加し、炭種によって顕著な差が観測された。

参考文献 1) 笠岡、坂田ら 化学工学論文集, 8, 174 (1982) 2) 石炭利用基盤技術プロジェクト平成 8 年度成果報告書 3) Kambara, S. et al. Proc. 9th Int. Conf. on Coal Science, 1241 (1997)

謝辞 本研究の一部は石炭利用総合センター石炭利用基盤技術開発プロジェクトによる委託研究によって行われた。また、レーザーラマン分析と本考察に関しては黒木裕明氏、データ解析に関しては地曳ゆかり嬢の多大なる貢献があった。ここに記し謝意を表す。

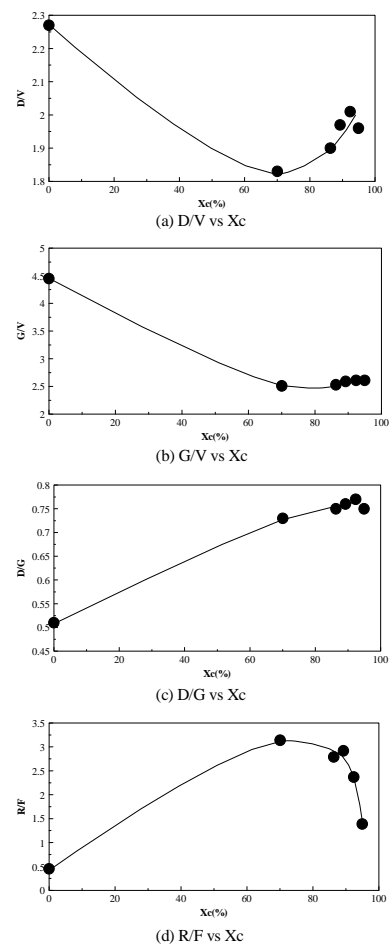


Fig. 5 炭素構造パラメータの変化