

加圧流動層燃焼条件下での摩耗を伴う 石灰石単一粒子による脱硫のモデル

— 2001. 7. 17 受理 —

新潟大学 清水 忠明, Mirko PEGLOW, 山際 和明, 田中 真人

1. 緒言

加圧流動層燃焼装置 (PFBC) 内では, 脱硫のために炉内に供給した石灰石中の CaCO_3 は, CaCO_3 あるいは脱硫反応後の CaSO_4 の形態で存在し, 熱分解生成物である CaO の存在量は少ないことが知られている^{1) 2)}。これは, CO_2 分圧が高いために CaCO_3 の CaO への熱分解が進行しないか, あるいは CaO へ熱分解しても脱硫より速い速度で CO_2 と反応して CaCO_3 になるためであると考えられる³⁾。

加圧流動層燃焼条件下での石灰石 (CaCO_3) の脱硫反応速度については, これまでに熱重量分析装置を使って数多くの研究がなされてきた。それによると脱硫反応は未反応核モデルで進行し, 生成物層 (CaSO_4) と未反応核 (CaCO_3) の界面での化学反応速度と, 生成物層内 SO_2 拡散の両方が総括の反応速度に影響を与えることが明らかになった^{4) 5)}。

しかし, 流動層においては粒子が互いに衝突する, あるいは伝熱管に衝突するなどして, 粒子が摩耗することが考えられる。実際に, 実証規模の 71MWe 加圧流動層燃焼装置では, 装置から飛び出す微粉灰中のカルシウム含有量は供給される石灰石微粉中のカルシウム量より多く, 炉内で石灰石粒子摩耗により微粉が生成されること, 微粉カルシウム生成速度と濃厚層粒子表面積から得た濃厚層内石灰石の平均摩耗速度 (半径の減少速度) は, $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m/h}$ であることが, 報告されている⁶⁾。Fig. 1 に, 71MWePFBC のデータ⁶⁾ に基づいて著者が計算した, 石灰石として供給される Ca 量 (供給以前からすでに微粉になっているものを除く) のうちフライアッシュ ($75 \mu\text{m}$ 以下) として排出される Ca 量の割合を示す。供給石灰石のうち約

80% が微粉になってフライアッシュとして飛び出していることがわかる。したがって, 摩耗を考慮しないで炉内での石灰石挙動を解析することはできないと考えられる。

しかし, 加圧流動層燃焼条件下で石灰石表面が摩耗しているときの脱硫反応については, まだ検討が十分にはなされていない。摩耗が脱硫反応に果たす役割としては, 表面に形成された生成物層を除去して SO_2 の粒子内拡散抵抗を減じて反応速度を高くする役割と, 逆に未反応 CaCO_3 までを削って微粉としてしまい石灰石の利用効率を低下させる役割の 2 つが考えられる。これを明らかにするにはモデルによる計算をする必要がある。

また既往の研究⁶⁾ で求められた摩耗速度は, あくまでも平均値であり, 摩耗形態の詳細を考慮したものではない。炉内から取り出した石灰石の目視による表面観察結果⁷⁾ では, 炭種によって石灰石表面の摩耗形態が異なり, 石灰石表面が剥がれ落ちるようなものもあれば, 表面が滑らかなものも観察されている。これより, 摩耗の平均速度だけで脱硫挙動が決定できるのか, それとも摩耗形態の細部までの情報がモデル化に必要なのかという問題も出てくる。

なお, 供給された石灰石の炉内での挙動であるが, 供給石灰石粒径分布と炉内粒径分布ならびに摩耗速度から石灰石の破碎状況を推定したところ, 粒径 1mm 以上の粗粉は炉内で破碎されること, それより小さい粒子は破碎されず供給石灰石粒径分布と摩耗速度から炉内粒子の粒径分布が推定可能であることが報告されている⁶⁾。これより, 供給された石灰石粗粒は供給直後の急激な昇温による粒子内の温度の不均一による熱衝撃で破碎されることが示唆された。よって, 炉内における石灰石の挙動は, 供給直後の粗粉の熱破碎と,

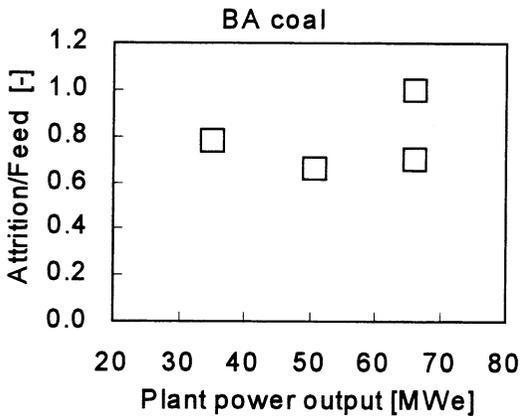


Fig. 1 Ratio of attrition rate to limestone feed rate in 71 MWe PFBC observed during BA coal combustion at Ca/S = 3.6 - 4.8

(Calculated by the present authors based on the experimental data of material balance of calcium drained as fly ash from PFBC reported by Sakuno et al. ⁶⁾)

その後の表面摩耗という単純化したモデルが適用可能であると考えられる。

本研究の目的は、供給直後の破碎が終了した後の、摩耗しながら脱硫をする石灰石の脱硫のモデル化を行い、摩耗形態が脱硫挙動に影響するかどうかを評価することにある。本研究では、単一粒子による脱硫モデルを立てて、石灰石粒子表面摩耗の形態が脱硫反応の速度、見かけの反応次数、石灰石有効利用率に及ぼす影響を評価し、脱硫のモデル化にどこまで摩耗の詳細についての情報が必要かを論じた。

2. モデル

熱重量分析を用いた加圧流動層燃焼条件下での石灰石による脱硫反応速度の評価結果では、反応は未反応核モデルに従って進行し、未反応核表面における反応抵抗と生成物 (CaSO₄) 層の拡散抵抗の両方が総括の反応速度に影響を及ぼすと報告されている ^{4) 5)}。したがって、本研究でも未反応核モデルを適用した。数学的取り扱いを簡単にするために、球形の石灰石を仮定する。球形石灰石粒子の表面に形成された生成物層内を SO₂ が擬定常状態で拡散するときの生成物層内 SO₂ 濃度 C の分布を与える微分方程式は次式ようになる。

$$R^2 (d^2C/dR^2) + 2R(dC/dR) = 0 \quad (1)$$

ここで R は中心からの距離である。この反応は遅い反応であるので粒子表面の境界物質移動抵抗は無視でき、粒子表面 (半径 R_c) ではバルクガス中 SO₂ 濃度

C_e と C が等しいと仮定できる。

$$C = C_e \quad \text{at } R = R_c \quad (2)$$

未反応核表面 (半径 R_c) においては、拡散速度と反応速度が等しくなることから、次式が境界条件となる。

$$D_e (dC/dR) = kC^n \quad \text{at } R = R_c \quad (3)$$

ここで D_e, k, n はそれぞれ生成物層内有効拡散係数、反応速度定数、反応次数である。

本研究では、生成物層内有効拡散係数、反応速度定数、反応次数については、Qui ら ⁵⁾ の結果を計算に用いた。

$$D_e = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (4)$$

$$k = 2.08 \times 10^{-5} \text{ kmol}^{0.42}/\text{m}^{0.26}\text{s} \quad (5)$$

$$n = 0.58 \quad (6)$$

なお、Qui らは D_e が反応率の増加とともに減少すると報告しているが、ここでは計算を簡単にするために、D_e を定数として取り扱った。この妥当性については、後に計算結果を示した後に論ずる。

SO₂ 以外の成分の影響について、既往の TGA 結果からここで論ずる。Fig. 2 に示すように、Qui らの実験結果では反応のごく初期を除いて $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ は時間 t に対して直線的に増加した。この関係は、球形の粒子の反応を粒子外部からのガス状反応物の生成物層内拡散が律速していることを示している。したがって、反応で生成する CO₂ の粒子外への拡散については、さほどの影響がないことがこの結果から示唆される。外部から流入する反応物は SO₂ と O₂ であるが、ガス中濃度は SO₂ << O₂ であるので、ここでは SO₂ の拡散が律速となる。したがって、こ

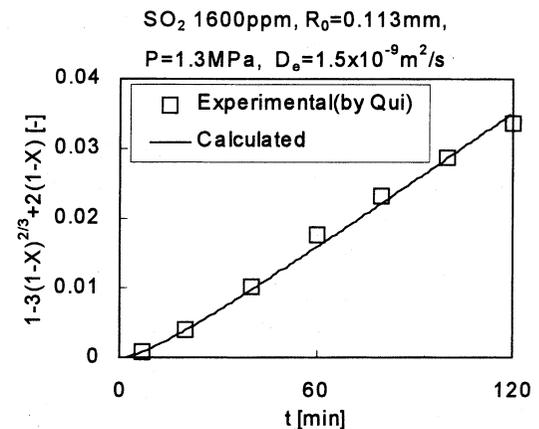


Fig. 2 Comparison between experimental data by Qui and Lindqvist⁵⁾ with the present shrinking core model assuming constant effective diffusivity

ここでは、Quiらの速度式と同様に、 SO_2 のみの拡散と反応を考慮した。

未反応核の CaCO_3 が消費されて未反応核半径 R_c が時間 t に伴って減少する速さは次式で与えられる。

$$dR_c/dt = -MkC_c^2/\rho \quad (7)$$

M と ρ はそれぞれ CaCO_3 の式量と石灰石の密度である。石灰石の反応率 X の時間変化 dX/dt は次式で与えられる。

$$dX/dt = -3R_0^2MkC_c^2/\rho R_0^3 \quad (8)$$

ここで R_0 は初期半径である。この dX/dt を時間に対して積分することで反応率 X を求めた。

本研究においては、摩耗によって外表面半径 R_e が時間とともに減少することを考慮した。報告⁶⁾によれば71MWe加圧流動層燃焼装置内での R_e 減少の平均速度 α は $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m/h}$ の範囲にあったので、計算には $\alpha = 1 \mu\text{m/h}$ を用いた。ここで、半径の減少過程には次の2通りの摩耗モードが考えられる (Fig. 3)。

- 1) 連続的摩耗モード
- 2) 段階的摩耗モード (非連続的摩耗モード)

連続的摩耗モードの場合には半径の減少速度は次式で与えられる。

$$dR_e/dt = -\alpha \quad (9)$$

このモードは摩耗速度が与えられたときに適用できる最も簡単な粒径変化の式である。このときの半径 R_e の変化は、後にFig. 6(a)に示すように、時間に対して直線的に減少する。

しかし、発生する微粉の大きさを考えると、連続的

摩耗の場合には現実の現象とそぐわない点がある。すなわち、連続摩耗では発生する微粉は無微小の粒子径を持つことになる。逆に、微粉のサイズがある大きさを持つということは、段階的に粒子表面からある大きさを持った表層が剥離することを意味している。このときの剥離厚みを δ_a とすると、平均摩耗速度が α のとき、剥離は δ_a/α の時間間隔で段階的に (時間に対して不連続に) 起きているとみなせる。連続的摩耗と段階的摩耗とで脱硫挙動に違いがどうかを計算で調べる必要がある。

段階的摩耗モードの場合にはいろいろな減少パターンが考えられるが、ここでは数学的に取り扱いが容易なひとつのパターンとして、ある一定の時間間隔 (τ) ごとに厚み $\alpha\tau$ の表層が剥離していき、半径が $\alpha\tau$ ずつ減少するモデルを用いることとする。このときの半径 R_e の変化は、後にFig. 6(b)に示すように階段状に変化する。このときも平均摩耗速度は $\alpha\tau/\tau = \alpha$ になる。一定時間間隔での段階的摩耗モードの場合には、 R_e の時間変化は次式で与えられる。

$$R_e = R_0 - \text{int}(t/\tau)\alpha\tau \quad (10)$$

ここで関数 int は少数部分を切り捨てることを意味する。ここで生成する微粉サイズは $\alpha\tau$ のオーダーになる。なお $\tau \rightarrow 0$ とすると、連続摩耗と同じになる。もし、 τ を変化させても脱硫挙動の計算結果に変化が無ければ、単一石灰石粒子による脱硫速度は摩耗の平均速度 α だけでモデル化ができることになる。

本計算では実際の71MWe加圧流動層内にある粒子径分布⁶⁾から、代表的粒子径を $500 \mu\text{m}$ とし、 $R_0 =$

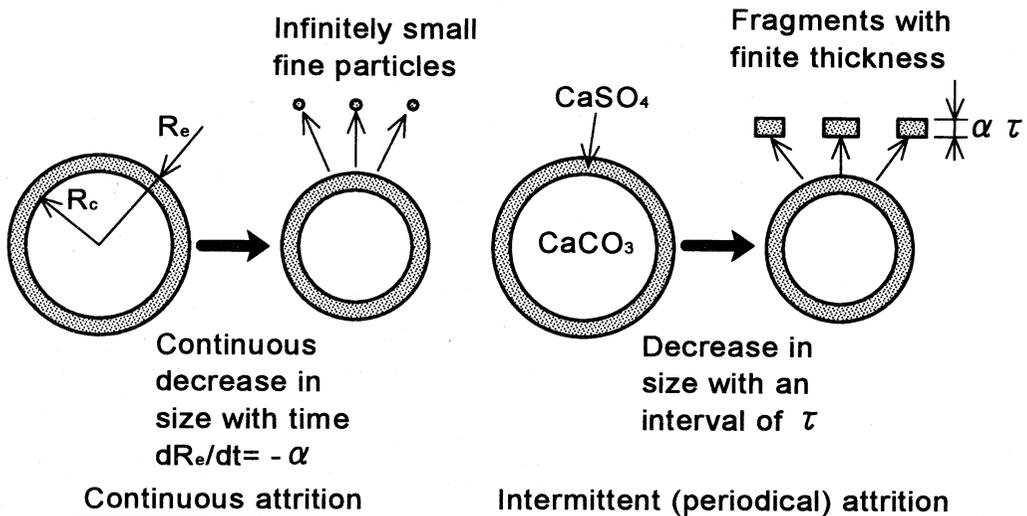


Fig. 3 Schematic figure of continuous attrition and intermittent attrition

250 μm とした。また、71MWe 装置の空塔速度 (1m/s) と層内圧力 (1MPa) から、終端速度が空塔速度に等しくなる粒子径 (飛び出し粒子径) が 250 μm であると推定された。したがって、粒子半径 125 μm になったときに粒子が層から飛び出すために、その粒子径になったところで計算を打ち切った。ガス全圧、温度は 1MPa, 1,123K にそれぞれ固定した。計算パラメータについては Table 1 にまとめて示す。

3. 結果と考察

Fig. 2 に Qui⁵⁾ による熱天秤実験結果と本モデルで摩耗速度 $\alpha = 0$ とおいた場合の反応率 X の経時変化を示す。ここでは反応率 0.3 までの結果を示している。反応率 0.3 のときの生成物層厚みは約 13 μm である。球形粒子を仮定した本モデルによって実験結果をよく再現できた。Qui⁵⁾ は反応率が高くなる (すなわち生成物層厚みが厚くなる) と有効拡散係数 D_e が減少することを報告したが、本計算では一定の D_e で計算を行ったにもかかわらず、両者の結果が一致した。これは、生成物層厚みが 13 μm 位までは、 D_e を一定に近似しても良いということである。なお、本計算で得られた生成物層厚みがこの範囲に入るかどうかについては、後に論ずる。

Fig. 4 に摩耗のモードが反応率の経時変化に及ぼす影響の計算結果を示す。パラメーターとしてガス中 SO_2 分率を 12 ~ 1,000ppm に変えて計算を行った。比較のために摩耗が起きない場合 ($\alpha = 0$) の反応率経時変化も Fig. 4 (f) に示す。摩耗が無い場合は、どの SO_2 濃度条件でも反応速度が摩耗がある場合に比べて低くなった。もし仮に、摩耗速度が極めて低い石灰石が存在するとすると、従来の数多くの TGA を用いた実験結果が適用できる。このような場合は、Fig. 2 に示すように、生成物層内 SO_2 拡散律速になるので、摩耗を積極的に起こし表面生成物層厚みを減らすようにすると反応速度を高くできると考えられる。しかし、実際の PFBC 内における摩耗状況 (Fig. 1) を考える

と、摩耗が起きない条件での計算は現実的ではないと思われるので、本論文では摩耗が無い場合についてこれ以上は議論しないこととする。

Fig. 4 (a) に示すように、摩耗がある場合でも連続摩耗と段階的摩耗では挙動が異なった。連続的摩耗モードの場合には、 SO_2 濃度を 2 桁近く変えても反応率の時間変化に及ぼす影響は小さく、また、計算終了点 (粒子径が飛び出し粒子径になる点) における反応率 (最終反応率) は、いずれの濃度でも 87 % 以上であり濃度の影響をほとんど受けていなかった。この 87 % とは、 $\{1 - (\text{飛び出し粒子径} / \text{初期粒子径})^3\}$ である。すなわち、連続摩耗モードでの未反応石灰石による損失は、未反応核だけによるものであった。

これに対して段階的摩耗モードの場合 (Fig. 4 (b)~(e)) では、反応率の時間に対する変化速度は SO_2 濃度が低くなると減少し、また、計算終了点での反応率は SO_2 濃度が低くなるほど低くなった。これは、未反応核の他に未反応石灰石損失の要因があることを示している。以上の傾向は摩耗の時間間隔 τ が長くなるほど顕著に見られた。

反応率変化速度の SO_2 濃度依存性を Fig. 5 に示す。段階的摩耗速度の場合には反応率変化速度は不連続に変わるので、ある反応率変化範囲における平均の反応速度を比較した。ここでは初期反応速度として反応率 0 ~ 0.1 の間の平均反応速度を求めた。反応速度の SO_2 濃度依存性、すなわち見かけの反応次数は、濃度範囲および摩耗モードによって大きく異なることがこの図から見て取れる。連続摩耗モードの場合では、 SO_2 分率 100ppm 以下では反応速度は SO_2 分率に対してほとんど依存せず、これより SO_2 分率が高くなると反応速度の SO_2 分率依存性が顕著に見られた。一方、段階的摩耗モードの場合 (例えば摩耗の時間間隔 τ が 20hr のとき) では、どの SO_2 分率範囲でも反応速度が SO_2 分率依存性を有していた。したがって、見かけの反応次数は SO_2 分率および摩耗モードによって異なることがわかった。また、Fig. 5 からわかることは、 SO_2 分率が数百 ppm 以上と極めて高いときには見かけの反応速度は摩耗モードの影響をほとんど受けませんが、 SO_2 分率が 100ppm 以下では摩耗モードが反応速度に極めて大きな影響を与えることである。このことは、特に排出基準が厳しい場所に置ける脱硫挙動の予測には、摩耗モードの正確な把握が要求されることを意味している。

以上のように脱硫特性に対して摩耗モードが極めて大きな影響を持つメカニズムについて、粒子表面に形

Table 1 Calculation conditions

| | |
|---|------------------------|
| Initial radius (R_0) | 0.250 mm |
| Final radius | 0.125 mm |
| Total pressure | 1 MPa |
| Temperature | 1,123 K |
| Limestone density, ρ | 2,700kg/m ³ |
| Molecular weight of CaCO_3 , M | 100 kg/kmol |
| Average attrition rate, α | 1 $\mu\text{m/h}$ |

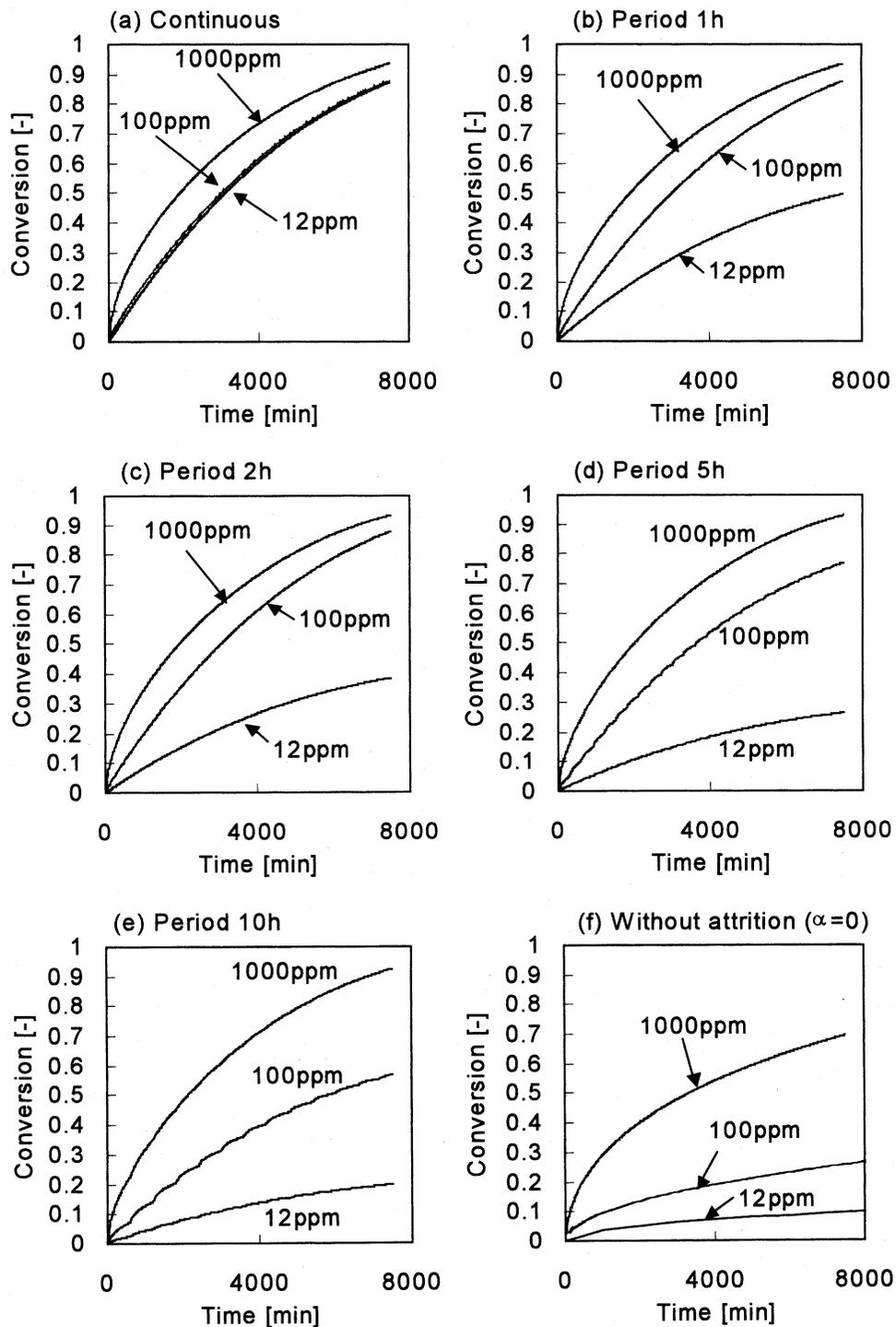


Fig. 4 Effect of mode of attrition and SO₂ concentration on the change in conversion with time compared to the case without attrition

(with attrition: $\alpha = 1 \mu \text{ m/h}$; parameter: SO₂ molar content in gas [ppm])

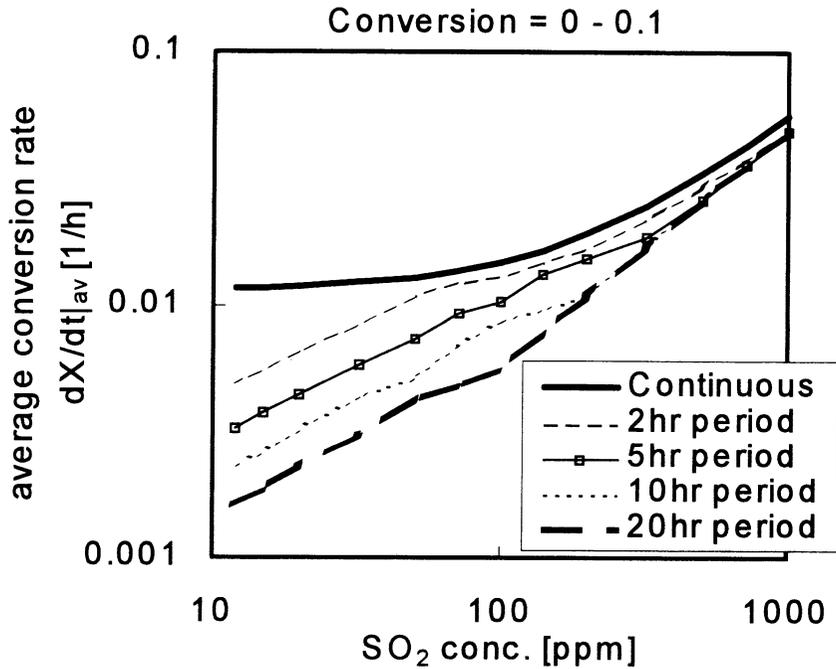


Fig. 5 Effect of attrition mode on the dependency of initial reaction rate on SO_2 concentration

成される生成物層厚みの経時変化から考察する。まず、最終反応率に及ぼす摩耗モードの影響について考察する。Fig. 6に連続摩耗モードと段階的摩耗モード ($\tau = 10\text{hr}$)での粒子半径 R_0 と未反応核半径 R_c の経時変化を示す。図中で R_0 より上の領域は摩耗で失われた部分、 R_0 と R_c の間の部分は生成物 (CaSO_4) 層、 R_c より下の部分は未反応 CaCO_3 層を示す。連続摩耗モードでは、 SO_2 分率に依存せず常に $R_0 > R_c$ となる事がわかる。このことは、摩耗して粒子から除かれる外表面部分はすべて CaSO_4 であり、その結果、利用されない石灰石は粒子未反応核だけになり、 SO_2 分率に依存せず高い最終反応率が得られることになる。一方、段階的摩耗モードにおいては、 SO_2 分率が高い場合 (例えば $1,000\text{ppm}$) では、摩耗によって除かれる表面は CaSO_4 であるが、 SO_2 分率が低くなるにつれて摩耗の瞬間に $R_0 < R_c$ となることがおき、その結果未反応核の一部までが摩耗で除かれることになる。これにより、未反応部分までもが層から微粉として飛び出して、最終反応率 (石灰石利用率) が連続摩耗に比べて低くなる。

次に反応速度に摩耗モードが及ぼす影響について考察する。反応生成物層厚みは拡散抵抗になり見かけの

反応速度に大きく影響するので、反応生成物層厚みの経時変化について考察する。Fig. 7は SO_2 分率を変えたときの生成物層厚みの経時変化が摩耗モードによってどのように変化するかを計算で求めたものである。 SO_2 分率が高い場合 ($1,000\text{ppm}$) には、連続摩耗、段階的摩耗によらず生成物層厚みはほぼ同じ程度の値をとった。これは SO_2 分率が高くなると摩耗モードが見かけの反応速度にあまり影響しないという Fig. 5の結果と一致する。それに対して、 SO_2 分率が低くなると、段階的摩耗モードの生成物層厚みが連続摩耗の生成物層厚みより厚くなる時間割合が増える。このことは、段階的摩耗の方で拡散抵抗が大きくなり見かけの反応速度が低下することを示している。Fig. 5において SO_2 分率が低い場合に摩耗モードが見かけの反応速度に影響した原因は、生成物層厚みが τ が大きくなるほど厚くなるからである。

Fig. 5に見られるように、連続摩耗モードの場合に SO_2 分率 100ppm 以下で反応速度が SO_2 分率に依存しなかった理由は次のように説明できる。Fig. 7に見られるように、連続摩耗モードの場合での生成物層厚みは、ある時間が経過するとほぼ一定になる。これは、生成物層厚みが大きくなると反応界面での SO_2 濃度

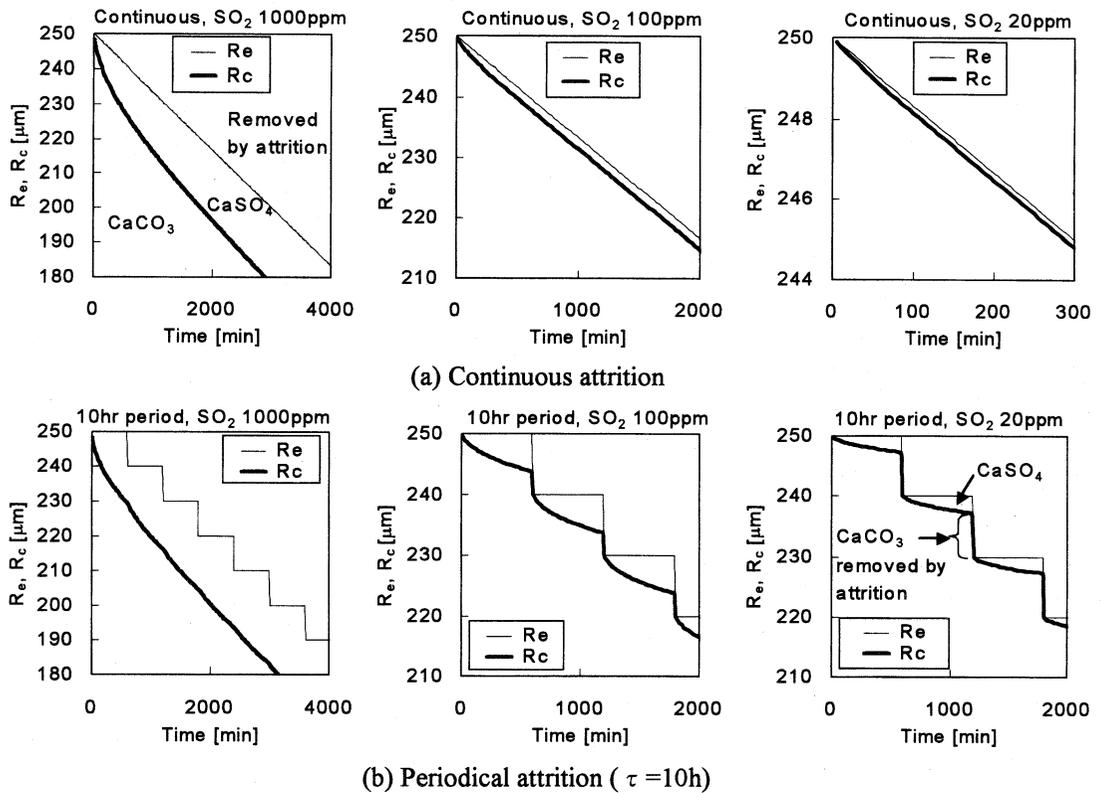


Fig. 6 Effect of attrition mode on the change in R_e and R_c with time

C_c が低下し、それとともに未反応核表面の移動速度 dR_c/dt も低下し、やがて摩耗速度と未反応核表面が等しくなるからである。このバランスする厚みは次のようにして得られる。式(1)を解いて式(3)の左辺に代入し、直径に対して極めて薄い生成物層、すなわち $R_e/R_c=1$ を仮定すると、次式を得る。

$$\begin{aligned} kC_c^n &= D_e (R_c/R_c) (C_e - C_c) / (R_e - R_c) \\ &= D_e (C_e - C_c) / (R_e - R_c) \end{aligned} \quad (11)$$

これを解いて C_c を得て式(7)に代入して dR_c/dt を求めると、Fig. 8の結果が得られる。すなわちある程度生成物層厚み $R_e - R_c$ が大きくなると、未反応核表面移動速度が摩耗速度に等しくなる。この厚み (Steady thickness) より生成物層が薄い場合は、摩耗より速く未反応核表面が移動し生成物層厚みが時間とともに増加するが、Steady thickness より生成物層が厚い場合は摩耗の方が速く進行するので生成物層厚みが減少する。したがって、生成物厚みが Steady thickness に達すれば、その後の dR_c/dt は摩耗速度と等しくなり、総括の反応速度も摩耗速度によって支配されるように

なる。よって、総括の反応速度が SO_2 濃度に対して依存しなくなる。 SO_2 濃度が 1,000ppm と高い場合には、Fig. 7に示すように、Steady thickness に達せずに時間とともに生成物厚みが増加したために、 SO_2 濃度依存性が見られたものと考えられる。なお、Fig. 8の Steady thickness は Fig. 7で連続摩耗で一定になった厚みと等しい。

段階的摩耗モードの場合で反応速度の SO_2 濃度依存性がいずれの濃度領域でも見られた原因について考察する。低濃度領域では摩耗の際にフレッシュな表面が露出して、新たに反応が起こることを繰り返す。この1サイクルの間、粒径は変化しない。外表面が移動しない場合には、反応律速、生成物層拡散律速のいずれで反応が起きても、反応速度は外部 SO_2 濃度の影響を受ける。したがって、低濃度で反応速度は SO_2 濃度に依存すると考えられる。一方、高濃度では、Fig. 7に示すように、生成物層厚みは連続摩耗の場合とさほど違いはなく、時間とともに増加していき Steady thickness に達していないので、連続摩耗の場合

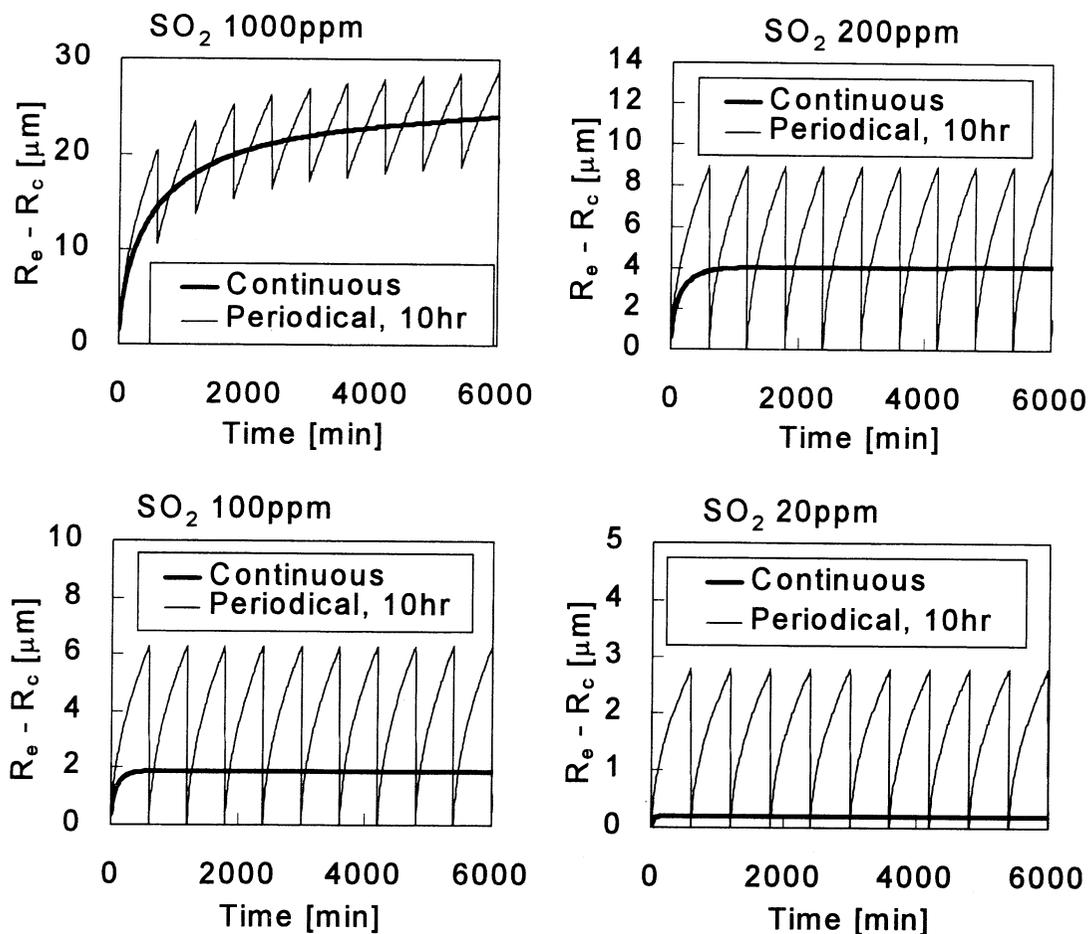


Fig. 7 Effect of attrition mode on the product layer thickness

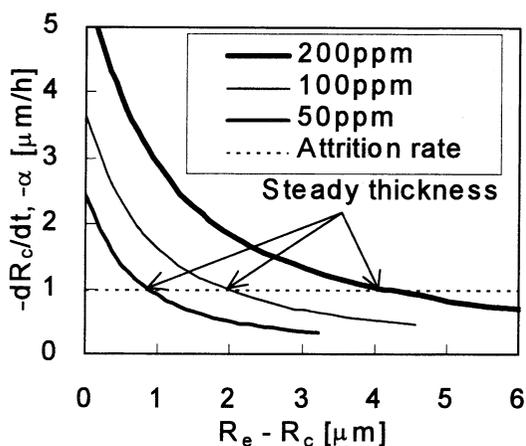


Fig. 8 Effect of product layer thickness on dR_c/dt compared with attrition rate (parameter: SO_2 concentration)

合と同様に SO_2 濃度依存性がみられたものと考えられる。

なお、本研究では D_e は生成物層厚に依存しないものとして取り扱った。先に Fig. 2 にて示したように、生成物層厚みが $13 \mu m$ 位までは、 D_e を一定に近似しても TGA による文献値とモデルが一致した。本計算で得られた生成物層厚みは Fig. 7 に示すように、 SO_2 濃度 200ppm までが、この厚み $13 \mu m$ 以下の範囲に入った。実際の PFBC で燃焼された代表的石炭である BA 炭 (S 含有率 0.3%)⁶⁾ では、脱硫をしない条件での排ガス SO_2 濃度の計算値が約 200ppm となる。したがって、脱硫条件での炉内 SO_2 濃度はこれよりかなり低くなり、生成物層厚みもこの厚み $13 \mu m$ 以下の範囲に入ると考えられる。したがって、実用上は、 D_e が生成物層厚みに依存しないものとして取り扱うことができると考えられる。

剥離して生成した微粉について考察する。 $\alpha \tau$ が剥がれ落ちる粒子のサイズの大まかな目安となる。本計算では、 τ は最大20hとして与えているが、これに代表的な摩耗速度である $\alpha = 1 \mu \text{ m/h}$ を乗ずると、剥がれ落ちる粒子サイズは $20 \mu \text{ m}$ 程度になる。これは作野ら⁶⁾の報告したPFBCから飛び出したフライアッシュの最大粒径(約 $75 \mu \text{ m}$)よりきわめて小さく、このような粒子はガスとともに装置から飛び出して炉内での脱硫反応には寄与しないと考えられる。また、供給する粒子サイズ(最大で直径が数mm)から見ると、この摩耗厚みは粒径に対して十分小さい。したがって、仮に炉内での粒子サイズの経時変化を測定できたとしても、粒径変化が連続摩耗で起きているか、不連続摩耗で起きているかを粒子サイズから明らかにすることは、ほぼ不可能であると考えられる。

以上の結果から、摩耗モードは脱硫挙動に大きな影響を与えることが数値計算で明らかになった。すなわち、摩耗の平均速度 α だけでは、脱硫のモデル化を行うには不十分であることがわかった。既往の研究では、同じ石灰石を用いても炭種によって石灰石表面の摩耗形態が異なり、石灰石表面が剥がれ落ちるようなもの(段階的摩耗)もあれば、表面が滑らかなものも観察されている⁷⁾。したがって、脱硫挙動を予測するにはそれぞれの炭種での石灰石摩耗挙動、特に、段階的摩耗の場合は、摩耗の時間間隔 τ を正確に把握する必要があると考えられる。段階的摩耗の場合、摩耗で生成した微粉の厚みは $\alpha \tau$ で与えられるので、摩耗平均速度 α が与えられれば、摩耗の時間間隔 τ は摩耗して生成した微粉石灰石の粒子径から、ある程度は推定することができると考えられる。この摩耗で生成した石灰石微粉の粒子径分布測定については、CC-SEMなどを用いて測定が可能であると考えられるが、これについては今後の検討課題である。

4. 結論

加圧流動層燃焼条件下での単一石灰石粒子の脱硫挙動を表すモデルを立てて、石灰石表面が摩耗するときの脱硫挙動の数値計算を行った。その結果、同一の平均摩耗速度でも連続的に摩耗するか段階的に摩耗するかの摩耗モードによって、見かけの反応速度、見かけの反応次数、最終的反応率が大幅に異なることがわかった。加圧流動層燃焼装置内での脱硫挙動を予測するには、摩耗の形態について定量的な評価をする必要があることがわかった。

謝 辞

清水忠明は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究(B)領域番号737「環境調和石炭利用」課題番号11218204の補助金を得た。記して感謝する。

Nomenclature

| | |
|----------------|---|
| C | concentration of SO ₂ |
| C _c | concentration of SO ₂ at the surface of unreacted core |
| C _e | concentration of SO ₂ in bulk gas |
| D _e | effective diffusivity |
| k | reaction rate constant |
| M | molecular weight of CaCO ₃ |
| n | reaction order |
| R | distance from the center of sorbent particle |
| R _c | radius of unreacted core |
| R _e | radius of particle |
| R ₀ | initial radius |
| t | time |
| X | conversion |
| α | attrition rate |
| ρ | density of limestone |

文 献

- 1) Ljungstrom, E., Lindqvist, O., Proc. 7th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Philadelphia, U.S.A), p.465 (1982)
- 2) Hokari, N., Miyamoto, T., Ito, O., Mizumoto, M., Tomuro, J., Iwase, T., Yoshioka, S., Ootani, Y., Proc. 16th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Reno, NV, USA), paper No.107 (2001)
- 3) Iisa, K., Tullin, C. and Hupa, M., Proc. 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion (Montreal, Canada), p.83 (1991)
- 4) Iisa, K., Hupa, M., *J. Inst. Energy*, 65, 201 - 205 (1992)
- 5) Qui, K., Lindqvist, O., *Chem. Eng. Sci.*, 55, 3091-3100 (2000)
- 6) 作野 慎一, 清水 忠明, 三沢 信博, 鈴木 伸行, 上田 八郎, 笹津 浩司, 後藤 秀樹, 日本エネルギー学会誌, 第80巻, 第8号, pp.747-757 (2001)
- 7) 三沢 信博, 作野 慎一, 松本 雅治, 上田 八郎, 笹津 浩司, 第9回日本エネルギー学会講演要旨集(東京, 2000), 305-308 (2000)

A Model of SO₂ Removal by Single Limestone Particle under Pressurized Fluidized Bed Combustion Conditions with Solid Attrition

Tadaaki SHIMIZU, Mirko PEGLOW, Kazuaki YAMAGIWA, and Masato TANAKA

(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Niigata University)

SYNOPSIS :— A mathematical model of SO₂ capture by single limestone particle under pressurized fluidized bed combustion conditions was proposed. In the present model, particle attrition was taken into consideration. Effect attrition mode, i.e. continuous attrition or intermittent attrition, on overall reaction rate, overall reaction order with respect to SO₂ concentration, and maximum utilization of solid were evaluated. Attrition mode had a great influence on sulfur capture behavior even if the average attrition rate was the same. Attrition mode was found to be very important to make a model of SO₂ capture in pressurized fluidized bed.

.....
Key Words

Pressurized fluidized bed combustor, Limestone, Sulfur dioxide, Attrition
