

微小重力環境を用いた石炭のガス化現象の観察
- 圧力影響の観察 -

Gasification of coal at high temperature and elevated pressure
- observation in elevated pressure -

清水 圭祐^{1*}・高橋 絢也¹・藤田 修¹・伊藤 献一¹・神原 信志²

SHIMIZU Keisuke, TAKAHASHI Jyunya, FUJITA, Osamu, ITO, Kenichi, KANBARA Shinji

¹ 北海道大学大学院工学研究科機械科学専攻 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
Division of Mechanical Science, Hokkaido University, Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

² 出光興産株式会社産業エネルギー部石炭研究所 〒299-0267 千葉県袖ヶ浦市中柳3-1
Coal laboratory, Department of industry energy, Idemitsu kousan Corporation, 3-1, Nakasode, Sodegaura, 299-0267, Japan

1. 緒言

石炭は埋蔵量が豊富で、しかも地域偏在性が小さいという優れた特色を持ち、長期的に安定供給が可能とされている重要な資源である。しかし、天然ガス、原子力といった天然資源に比べ、石炭の燃焼は CO₂ や SO_x, NO_x の発生量が多く、適切な低減策が施されなければ、深刻な環境問題をもたらす。したがって、石炭の利用に際して環境への影響を小さくする適切な利用技術が求められている。

多種多様である石炭の新しい利用技術の一つにガス化技術がある。石炭のガス化技術とは、化学当量反応より少ない空気または酸素による化学反応で、石炭から可燃性のガスを取り出す技術である。石炭ガス化では、幅広い炭種を利用することが可能となり、また熱効率の面から見ても、従来の微粉炭燃焼が 40% だったのに対し、石炭ガス化複合発電システム (IGCC) では 45%、石炭ガス化燃料電池システム (IGFC) では 50% の熱効率が見込まれ、CO₂ や NO_x, SO_x も低減される。

そこで本研究では、石炭のガス化技術において必要なガス化現象、特に C と CO₂ により CO が発生する吸熱反応に注目し、微小重力環境を利用することで物理的現象を単純化し、石炭のガス化現象の観察を行った。具体的には熱源に CO₂ レーザを用い、加熱された石炭表面温度を IR カメラで計測することにより、各実験変数が石炭のガス化速度に及ぼす影響を調べた。

2. 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置は、加熱用の CO₂ レーザおよびその光学系部品、He-Ne レーザを用いた Mach-Zehnder 干渉計の光学部品、加熱時の試料表面温度測定用の赤外カメラおよびその制御部、そして燃焼室からなる。Fig.1 に装置概略図を示す。

CO₂ レーザ本体から発振されたレーザを、金蒸着表面平面ミラーによって光路を 90° に折り曲げ、燃焼室の窓を通して試料に照射する。微小重力実験において、落下直前までミラーシャッターでレーザを反射させ、出力測定ヘッドで出力を測定した。CO₂ レーザを透過する窓は、ZnSe を使用した。

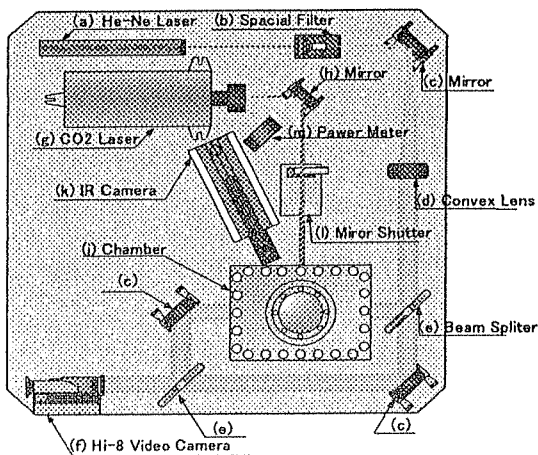


Fig.1 Schematic experimental apparatus

また、サファイアガラス窓を通して赤外カメラより試料の表面温度を測定した。気相における変化の様子は Mach-Zender 干渉計を用いて観察した。なお、微小重力実験には、(株)地下無重力実験センター(JAMIC)を利用した。

使用したサンプルは、コークスで元素分析値、灰分は Table.1 の通りである。

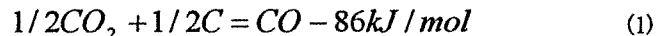
Table.1 Component of tested sample

C	H	S	Ash
86.7	0.44	0.50	12.6

CaO	SiO2	Al2O3	MgO	TiO2	P2O5	Fe2O3	K2O	Na2O
2.61	59.96	28.87	1.22	1.65	0.93	4.78	0.94	0.43

3. 実験結果

微小重力場において、レーザ出力 20W、レーザ径 6.5mm、雰囲気ガスは N₂ 10 気圧、CO₂ 1.5, 8, 10 気圧でそれぞれ実験を行った。赤外カメラにより得られた試料表面温度の変化の様子を Fig.2 に示す。雰囲気ガスが N₂ の場合と、CO₂ の場合を比較すると、表面温度は CO₂ の方が明らかに低い温度を示している。これは雰囲気ガスが CO₂ の場合、コークス表面でガス化反応が生じているためであると考えられる。通常、雰囲気ガスが CO₂ の場合、次式に示すような吸熱反応が生じる。



この吸熱反応により、コークス表面は熱を奪われ、温度が下がると考えられる。次に CO₂ の圧力が 1 気圧と 10 気圧の場合を比較すると、明らかに 10 気圧の方が低い温度を示している。CO₂ の圧力が増加すると、試料表面近傍に存在する CO₂ 分子数も増加し、吸熱反応が促進され、表面温度が下がる。つまり、圧力が増加するにつれて表面温度が減少すると考えられる。また、圧力 1.5 気圧の場合と 8, 10 気圧では大きく温度差があり、高圧領域で吸熱反応がより促進されていることがわかる。

4. ガス化反応速度の検討

4.1 熱伝導計算

実験結果から反応速度を求めるためにコークスの熱伝導計算を行った。2次元円筒座標を用い、コークスと気相の境界面で、レーザによる受熱量、ふく射損失、気相への熱伝達を考慮して計算を行った。なお、レーザの中心軸を円筒座標系の中心軸とした。

N₂ 10 気圧、t=5.6s でのコークス表面温度分布の実験結果と計算値結果を Fig.3 に示す。実験結果と計算結果を比較すると、よく一致しており、N₂ のようにガス化反応が生じないような場合は簡単な熱伝導計算で温度分布を適切推定できることがわかる。なお、実験結果が 200℃前後でほぼ一定となっているのは、IR カメラの測定レンジが 1300℃~300℃であり、200℃以下の温度を測定できないためである。

次に CO₂ 1 気圧、t=5.71s におけるコークスの表面温度分布を Fig.4 に示す。雰囲気ガスが CO₂ の場合、中心近傍の実験結果と計算結果の温度差が大きいことがわかる。これは、計算の熱伝導方程式に吸熱反応による熱損失の項を加えていないためである。つまり、この温度差は吸熱反応により奪われた熱量と考えられる。

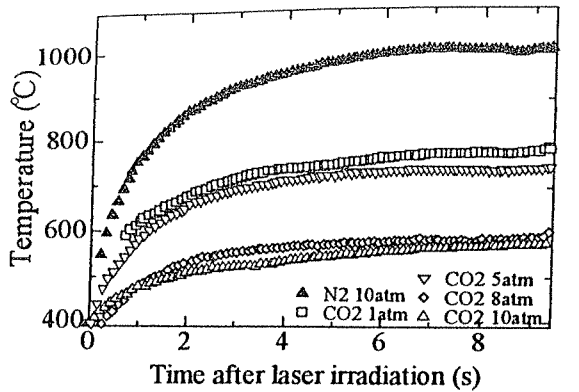
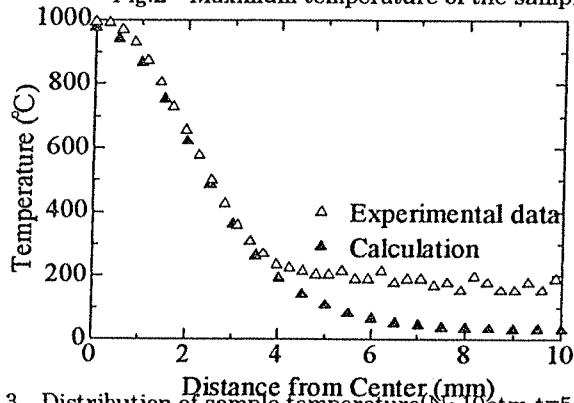
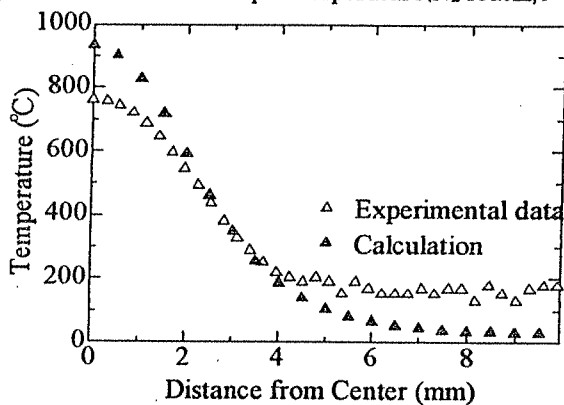


Fig. 2 Maximum temperature of the sample

Fig. 3 Distribution of sample temperature(N₂ 10atm, t=5.6s)Fig. 4 Distribution of sample temperature(CO₂ 1atm, t=7.51s)

4.2 反応速度定数

計算結果と実験結果の温度差 ΔT から、各条件での炭素消費率 \dot{m}_c (kg/m²・s)を次式より求めた。

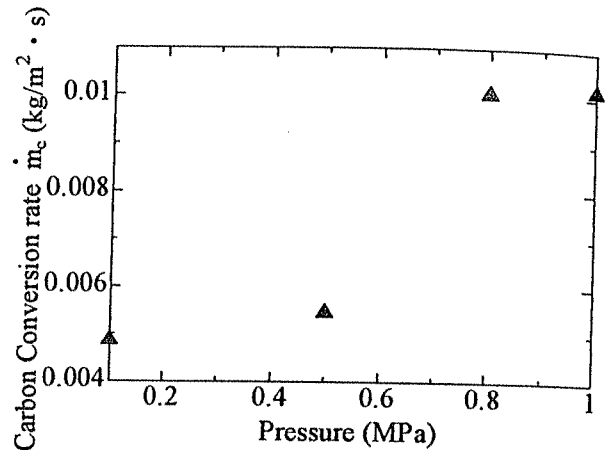
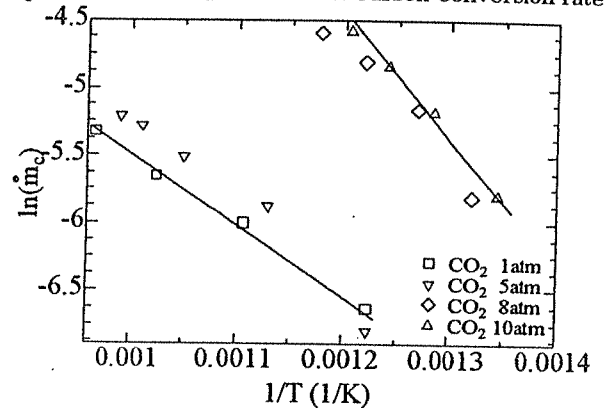
$$\dot{m}_c = \frac{\rho_c C_p dz \Delta T}{Q} \quad (2)$$

ここで、 ρ_c はコークスの密度(kg/m³)、 C_p はコークスの比熱(kJ/kgK)、 Q は(1)式の反応熱である。

圧力の影響を調べるため、(2)式より求められた反応速度(t=3.0s~t=9.0sの平均値)を縦軸、CO₂の圧力を横軸としたグラフをFig.5に示す。圧力の増加に伴い、反応速度も増加しており、0.5Mpa~0.8Mpaで大きく反応速度が上昇している。これは、0.1,0.5Mpa(低圧領域)では、表面温度が高くなるため拡散律速であり、0.8,1.0Mpa(高圧領域)では、温度低下や拡散速度増加により反応律速になっていると考えられる。言い換えると、低圧領域ではコークス表面でCOが十分発生しているため、反応速度はバルクからコークス表面へのCO₂の拡散速度に依存しているのに対して、高圧領域ではコークス表面にCO₂が十分存在するの、反応速度はコークスの表面温度に依存していると考えられる。

次に、反応速度の対数値を縦軸、1/T(1/K)を横軸としたグラフをFig.6に示す。これは、反応速度を圧力の0次と仮定したときのアウレニウスプロットに相当する。Fig.6の直線はCO₂

0.1Mpaと1.0Mpaの近似直線である。低圧領域より、高圧領域の方が大きい傾きであることがわかる。各圧力の近似直線の傾きから、活性化エネルギーE(kJ/mol)を求めたところ、低圧領域ではおよそ40~50kJ/mol、高圧領域では約70kJ/molという値が得られた。活性化エネルギーEが高圧領域の方が大きいことから、低圧領域では拡散律速、高圧領域では反応律速であると考えられる。

Fig. 5 Effect of CO₂ Pressure on Carbon Conversion rateFig. 6 Effect of CO₂ Pressure on Carbon Conversion rate vs. 1/T

5. まとめ

本研究では、微小重力場と通常重力場で石炭のガス化現象の観察を行った。その結果微小重力場ではガス化反応である吸熱反応が確認され、圧力が大きくなるにつれて反応が進み、特に8,10atmで反応が大きく促進されることがわかった。

反応速度を求めるために熱伝導計算を行い、N₂雰囲気では計算結果と実験結果がよく一致した。この計算結果から反応速度を求め、圧力の影響を調べた結果、高圧領域の方が低圧領域よりも活性化エネルギーが大きい値となった。これより、低圧領域では拡散律速、高圧領域では反応律速となっていることが予測された。

本研究で採用した微小重力場でのレーザ照射ガス化試験では、石炭チャーの表面温度が二次的に得られることから、一実験で複数の温度条件に対する反応速度が求められることから効率的に反応速度式を与える手段になる可能性がある。

本研究は「微小重力下揮発化速度データの取得」の一環として、出光興産(株)、宇宙環境利用センター(JSUP)が、新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)から委託を受けて実施したものである。

参考文献

- 1.水谷 幸夫, 燃焼工学: 173-184 (1977)