

石炭のガス吸着現象に関する実験的研究

環境システム学専攻

(指導教官 島田荘平准教授) キーワード: 石炭、吸着
66895 曽根 敏裕 修了年月 2008年3月31日

1. 背景

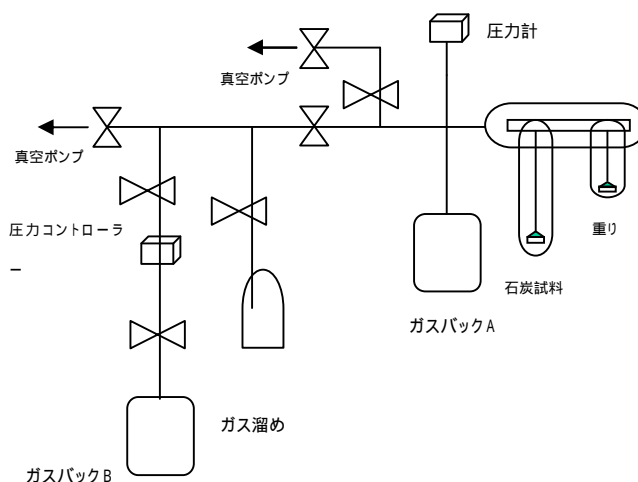
地球温暖化対策として、CO₂を地中に存在する石炭層に圧入・固定し、なおかつコールベットメタン(CBM)を回収するというECBMR(コールベッドメタン増進回収法)が注目を集めている。今後、温暖化対策として ECBMR を実施していくにはシミュレーションモデルの精度をより向上させる必要があり、その一つとして石炭とCO₂・CH₄の吸着速度を基礎実験で測定しモデル式に反映させることが求められている。特に、吸着速度に関する基礎実験は吸着量測定に比べると少なく、またわが国で今後 ECBMR を実施していく際、日本に存在する石炭で吸着速度の測定を行い、その詳細を検討していくことは意義があると考えられる。

また、シミュレーションモデルに組み込めるようなパラメータを実験データから算出することも必要である。以上を踏まえ、実験では石炭の吸着実験を圧力0.1MPa、温度25、40の条件下で行う。石炭は赤平炭(瀝青炭)、太平洋炭(亜瀝青炭)を使用する。また、実験装置には高感度電子天秤を使用し、(独)産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門クリーンガスグループにて実験を行った。

3. 実験

3.1 実験装置

実験で使用した、重量法による装置の概念図を以下に示す。高感度電子天秤はCAHN社製であり、高精度の重量変化が測定可能である。(精度±0.2μg)



3.2 実験試料:

測定には太平洋炭(亜瀝青炭)、赤平炭(瀝青炭)約0.4gを用いた。そしてガス供給後8時間の石炭サンプル重量の経時変化を測定した。石炭サンプルは粒径2.36~3.35mm、0.35~0.50mmに分別し吸着ガスはCO₂、CH₄を用いた。Table1は実験条件一覧を示す。

Table 1 実験条件一覧

圧力 /MPa	炭種	粒径 /mm	温度 /	ガス
0.1	赤平炭	2.36 ~ 3.35	25	CO ₂
			25	CH ₄
		40	CO ₂	
			CH ₄	
		0.35 ~ 0.50	25	CO ₂
			25	CH ₄
	40	CO ₂		
		CH ₄		
	太平洋炭	2.36 ~ 3.35	25	CO ₂
			25	CH ₄
		40	CO ₂	
			CH ₄	
0.35 ~ 0.50		25	CO ₂	
		25	CH ₄	
40	CO ₂			
	CH ₄			

4. 実験結果

今回の実験で得られた結果を以下に示す。吸着速度の図は、吸着量の時間微分値を取り算出した。

太平洋炭への CO₂ 吸着:

4-1 温度の違いによる比較:

図1 吸着量経時変化の、温度による違い

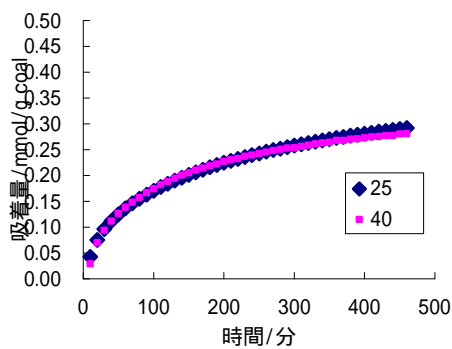
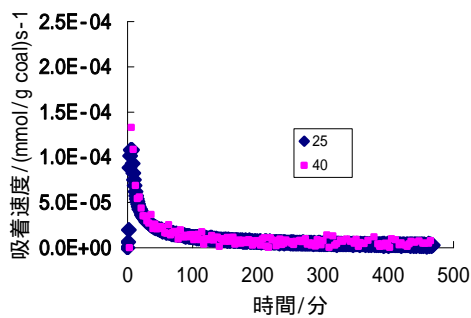


図2 吸着速度の温度による違い、-5 ~ +7mesh



4-2 粒径の違いによる比較

図3 吸着量経時変化の粒径による違い、
25

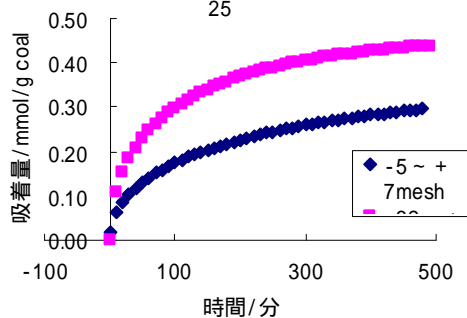
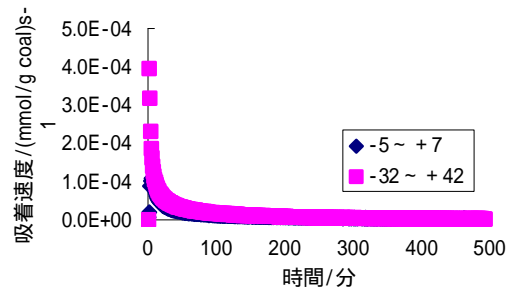


図4 吸着速度の粒径による違い、25



赤平炭への CO₂ 吸着:

4-3 温度の違いによる比較:

図5 吸着量経時変化の温度による違い、-5 ~ +7mesh

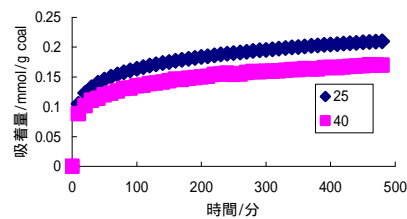
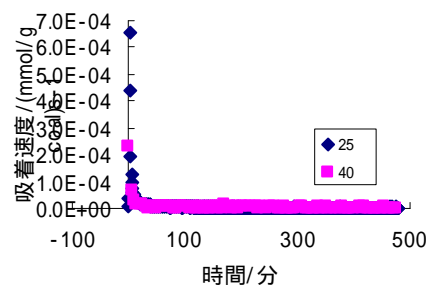


図6 吸着速度の温度による違い、-5 ~ +7mesh、赤平炭



4-4 粒径の違いによる比較:

図7 吸着量経時変化の粒径による違い、
25

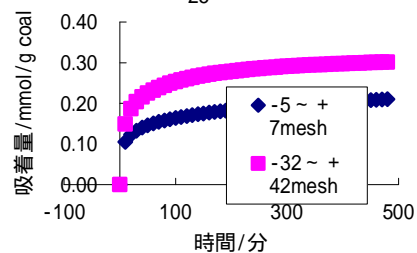
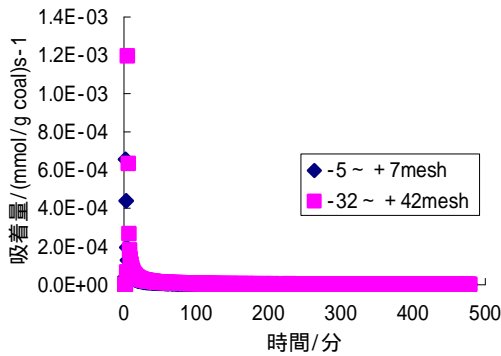


図8 吸着速度の粒径による違い、25、赤平炭



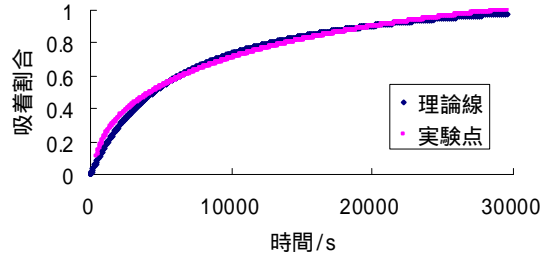
パラメータは次のように計算される。

$$k = 1/92.473 = 0.010814$$

$$m = 1/10.8462 = 1.1817$$

得られたパラメータ k と m から作成した理論線を図 10 に示した。

図10 理論線と実験点を比較したもの



5. 考察

5.1 解析方法

CO₂の石炭に対する吸着データより、速度式のパラメータ k 、 m を最小二乗法で決定する。さらに決定した k 、 m の値を用いて吸着量経時変化線を計算し、理論線として図に示す。速度式は以下の式である。

$$\frac{dy}{dt} = k \left(\frac{m-y}{m} \right)^2$$

初期条件 $t=0$ 、 $y=0$ で解けば

$$y = m \frac{kt}{m + kt}$$

となる。この式を変形すると、次式となる。

$$\frac{t}{y} = \frac{t}{m} + \frac{1}{k}$$

この式より、 t/y と t の関係のグラフプロットは傾き $1/m$ 、切片 $1/k$ の直線関係を与えることを示している。 t/y と t の関係、及び最小二乗法によって傾きと切片を決定した図を図 9 (太平洋炭) に示す。

図9 Fig5.3に最小二乗法を適用した図

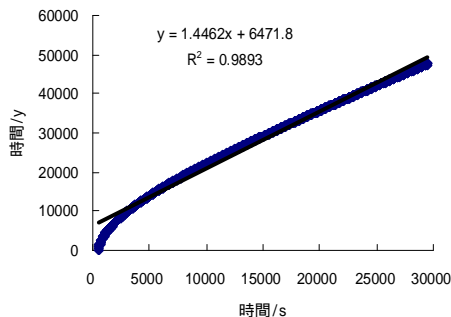


図 10 より、今回検討した吸着速度式が太平洋炭実験データを良く表すことがわかる。同様にして赤平炭にも速度式の適用可能性を試みた。その図を図 11、12 に示す。

Fig11 t と t/y をプロットしたもの

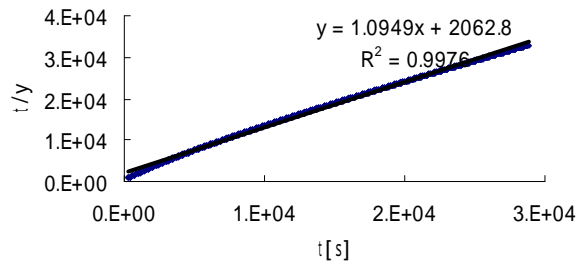
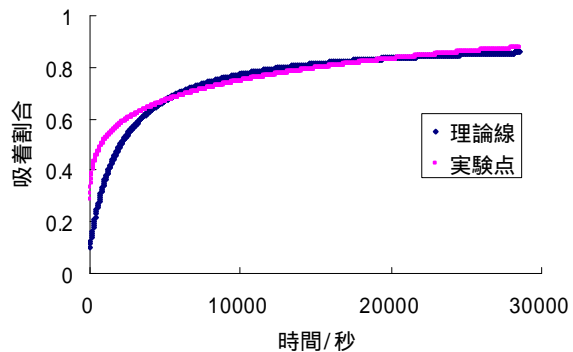


図12 理論線と実験点を比較したもの、赤平炭、CO₂、25、2.36 ~ 3.35mm



赤平炭に対しても精度良く理論線が引けることが分かった。

5.2 拡散係数の計算

吸着データから拡散係数を計算するための式は次式で与えられる。

$$2.303 \log\left(1 - \left(\frac{y_{time}}{y_{max}}\right)^2\right) = -kt$$

ただし Ytime はその時間での吸着量、Ymax は平衡吸着量である。また、k は拡散係数と以下のような関係がある。

$$k = \frac{\pi^2 \cdot D}{R^2}$$

ただしDは拡散係数、Rは平均粒子半径である。この式をグラフ上にプロットすれば、直線の傾きがkとなり、Dを求めることができる。今回、太平洋炭におけるCO₂吸着、25における粒径2.36~3.35mmと0.35~0.50mmの実験データに適用したので図13、14に示す。

図13 拡散係数を求めるための、粒径2.36~3.35mmのプロット

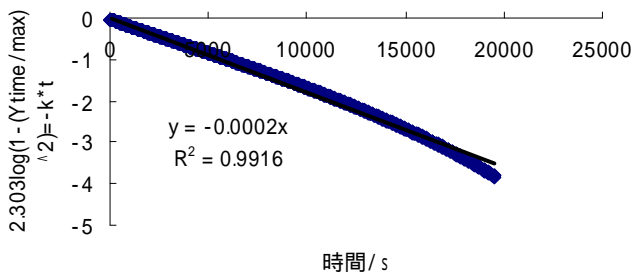
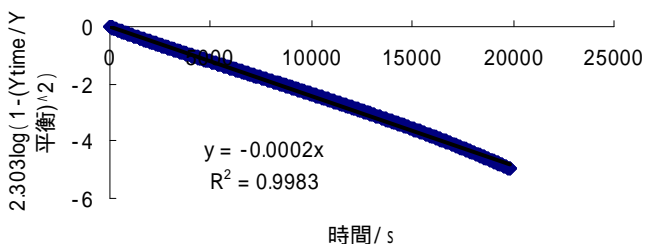


図14 拡散係数を求めるための、粒径0.35~0.50mmのプロット



関係式 $k = \pi^2 \cdot D / R^2$

からそれぞれ拡散係数を求めた。計算結果を以下に示す。

粒径 2.36~3.35mm : 2.48861×10^{-6} [mm²/s]

粒径 0.35~0.50mm : 1.1×10^{-4} [mm²/s]

求められた拡散係数はシミュレーションモデル内で時定数と関連付けられているので、組み込める可能性が示唆された。

6 . 結論

- ・本研究で検討した吸着速度式を太平洋炭・赤平炭という2種類の異なった炭種に適用可能かどうか検討したところ、どちらでも吸着速度のデータを精度良く近似する理論線を引くことができた。

- ・拡散係数を含むモデル式をプロットすることにより、その傾きから拡散係数を計算することができ、シミュレーションモデルに時定数として関連付けることができることが示唆された。

7 . 参考文献

[1] C.R.Clarkson,R.M.Bustin,“The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal:a laboratory and modeling study. 2.Adsorption rate modeling ” Fuel,78(1999)1345-1362

[2] 崎元 尚土,吸着熱測定による石炭へのCO₂溶解可能性の検討とその定量化,東京大学大学院新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 修士論文 (2006)