

石炭に吸着したCH₄とCO₂-N₂混合ガスの置換挙動に関する研究

環境システムコース エネルギー環境学分野

36638 安達和英

1. 緒言

クリーンなエネルギー源であるCH₄を含む石炭層、そしてCO₂固定場所としての石炭層。この二つのメリットを持つ石炭層を有効活用する技術が現在注目されているCO₂炭層固定である。また、石炭層が世界の多くの国々に広く分布しているという点においても注目されており、各国で活発に調査と研究が行われている。

しかしながら石炭に吸着したCH₄がCO₂やCO₂-N₂混合ガスによって置換される量、CO₂が固定される量といった置換挙動のデータは殆ど無い。より正確なシミュレーションや現場試験を行うには、石炭に吸着したCH₄とCO₂-N₂混合ガスの置換挙動の実験を行うことが必要不可欠である。

2. 目的

石炭に吸着したCH₄とCO₂-N₂混合ガスの置換実験をさまざまな条件の下で行い、そのデータを作成する。

実験条件の違いと吸着量変化の関係を明らかにする。

炭層固定シミュレーションの基礎式として現在使われている拡張型Langmuir式(EL式)やその他のモデルを用いて置換実験の結果を計算し、実際に実験で得た値と比較する事により、今後CH₄回収量やCO₂固定量をシミュレーションしていく上でどのモデルを用いるべきかを模索する。

3. 単体ガス吸着実験

3.1 実験装置

吸着実験装置の概略図を Figure 1 に示す。

3.2 実験方法

referenceセル及びsampleセルの容積測定

実験を始めるにあたり、reference及びsampleセルの容積(V_r, V_s)をHeを用いて測定した。sampleセルに何も入れない空の状態、及び体積既知のガラスビーズを入れた状態の二つの状態での物質収支式を導き、それを解くことによって両セルの容積を求めた。 $V_r = 16.84\text{cm}^3$, $V_s = 10.79\text{cm}^3$ であった。

試料の準備

まず赤平炭を粉碎し篩にかけ、粒径を 45 ~ 63 μm にそろえた。その石炭試料を適量(2.7g 程度)量りとり、定温乾燥機を用いて 107 で 1.5 時間真空に引きながら乾燥させた。さらに乾燥した試料を sample セルに入れて実験装置に取り付け、約 12 時間真空に引くことで試料孔隙内に残存している揮発分を除去した。

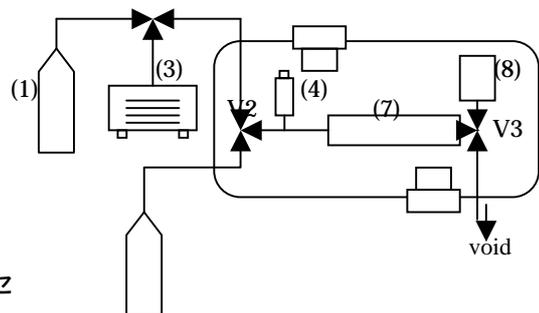
実験手順

前処理した石炭を入れた sample セルが真空になっている事を確認

石炭に吸着されないHeを用いて、void容積を測定

referenceセルに吸着ガス(CO₂, CH₄, N₂)を注入し、圧力を測定

referenceセルとsampleセルの間のバルブを開放し、吸着ガスをsampleセルに注入
吸着平衡に達し圧力が安定したら、その圧力を測定



(1)Heポンペ (2)CO₂, CH₄, N₂ポンペ (3)真空ポンプ (4)圧力トランスミッタ (5)温度制御装置 (6)攪拌器 (7)referenceセル (8)sampleセル (9)恒温水槽

Figure 1 実験装置概略図

容積内の圧力変化から吸着前後のガス分子数を計算し、その差から吸着量を計算
 ~ の操作を、段階的に圧力を高めていきながら繰り返し、圧力範囲 0.0 ~ 6.0MPa
 における吸着等温線を作成

3.3 実験結果

赤平炭に対する 35 での単体ガス (CO₂, CH₄, N₂) 吸着等温線を Figure 2 に示す。吸着等温線は実測できる表面過剰量を絶対吸着量に換算し、0.0 ~ 6.0MPa の範囲で作成した。Figure 2 からわかるように、CO₂、CH₄、N₂ の順に絶対吸着量が多く、その割合は N₂ の絶対吸着量を 1 とすると 1.2MPa までの低圧域では CO₂ が約 8.5、CH₄ が約 3.5、6.0MPa 付近では CO₂ が約 5.5、CH₄ が約 2 となった。

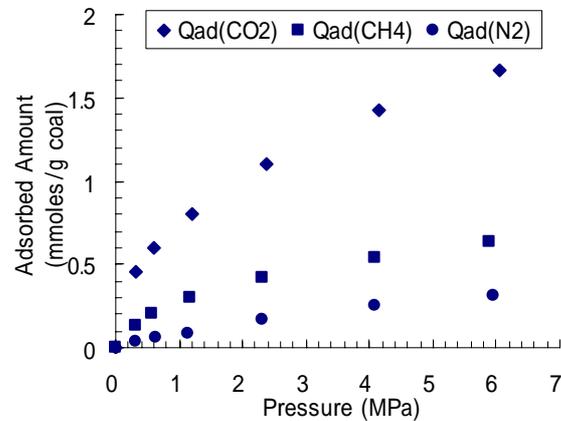


Figure 2 単体ガス吸着等温線(35)

絶対吸着量推算方法

吸着相密度 ρ_{ad} を標準沸点での流体の密度に等しいと仮定する方法を用いて絶対吸着量を推算した。絶対吸着量 Q_{ad} と表面過剰量 Q_s の関係式は式(1)である。各吸着ガスの吸着層密度は、CO₂=1.18g/cm³, CH₄=0.421 g/cm³, N₂=0.808 g/cm³ である。ただし、CO₂ は標準沸点が無いので、三重点の密度を代用している。

飽和吸着量 Q_{max} 及び Langmuir 係数 K

一般的に、石炭へのガスの吸着は Langmuir 型吸着等温線になるとされている。飽和吸着量 Q_{max} 及び Langmuir 係数 K の値は、 P/Q_{ad} を Q に対してプロットし、その直線の切片と傾きから求めた。Table 1 に各ガスの赤平炭に対する Q_{max} 及び K を示す。

$$Q_{ad} = \frac{Q_s}{1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}}} \quad \dots \text{式(1)}$$

Table 1 各ガスの Q_{max} 及び K

	CO ₂	CH ₄	N ₂
Q_{max}	1.99	0.80	0.64
K	0.67	0.55	0.16

4. 置換実験

4.1 実験装置

置換実験においてガス成分の分析までは Figure 1 に示した実験装置をそのまま用いて実験を行った。ガス成分の分析は Figure 1 の V2 からガスボンベへの接続を外し、そこに六方コックを介してガスクロマトグラフにつないで行った。

4.2 実験手順

前処理した石炭を入れた sample セルが真空になっている事を確認

石炭に吸着されない He を用いて、void 体積を測定

CH₄ が 2.4MPa で吸着平衡になるまで、吸着等温線作成時と同様の手順で段階的に圧力を高める

reference セルと sample セルの間のバルブを閉め、reference セルを真空に引く

reference セルに所定の圧力で注入ガス (CO₂, N₂, CO₂-N₂ 混合ガス) を圧入後、reference セルと sample セルの間のバルブを開放

24 時間経過後、圧力計の数値を記録し reference セルと sample セルの間のバルブを閉める

reference セル内の気体の一部をガスクロマトグラフにかけ、その成分を分析し各気体の吸着量を計算

4.3 実験結果

実験はCH₄を2.4MPaで吸着平衡させた石炭に、CO₂を3.0,4.0,5.0,6.0MPaで注入する実験、CO₂(35%)-N₂(65%),CO₂(10%)-N₂(90%),N₂の3種のガスを3.0,6.0MPaで注入する実験、を行った。置換実験後のCH₄, CO₂吸着量をまとめたグラフをFigure3,4に示す。

Figure3から、注入ガスがN₂の時は、CH₄吸着量はCH₄単体ガス吸着等温線付近に位置したが、CO₂-N₂混合ガスを注入する場合、最終的な気相CO₂モル濃度が5%程度でもCH₄吸着量は大きく減少し、吸着等温線からは離れることがわかった。このことから、実際の炭層固定において、10%程度という少量のCO₂を含む排ガス注入は、N₂注入よりも効率よくCH₄を回収できると考えられる。

またFigure4からわかるように、置換後CO₂吸着量の分圧表示は気相のCO₂モル分率に関係なく、CO₂単体ガス吸着等温線付近になった。

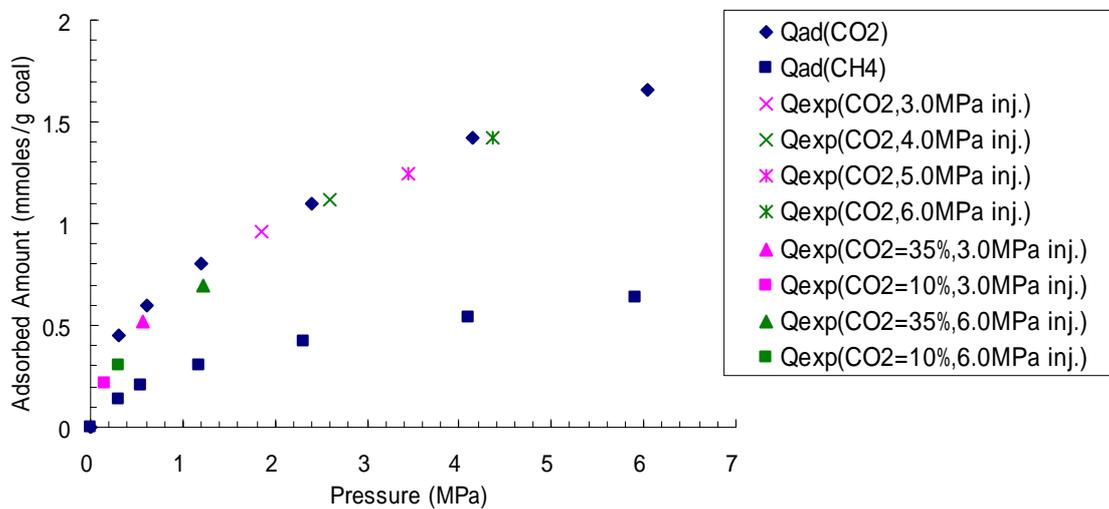


Figure 3 置換後CO₂吸着量(分圧表示)

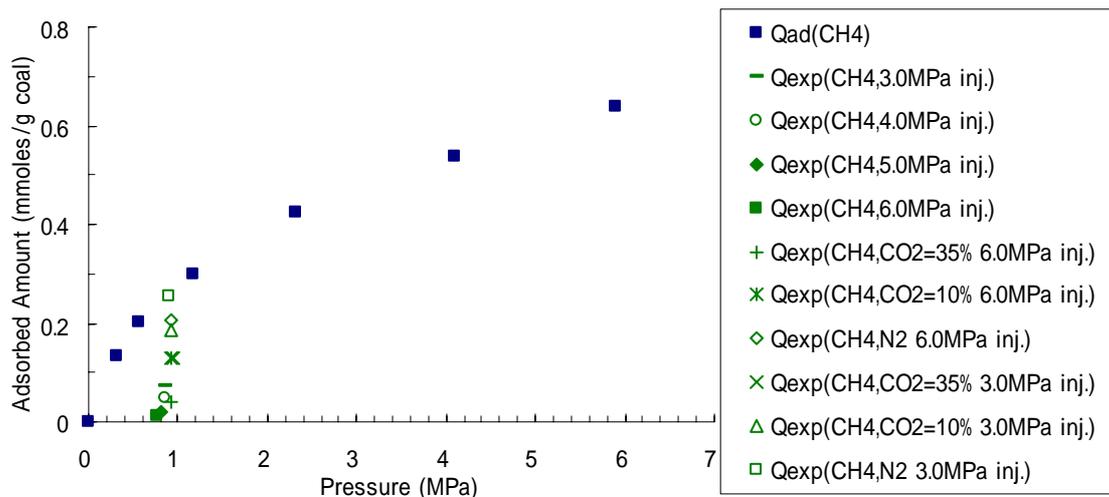


Figure 4 置換後CH₄吸着量(分圧表示)

理論式による実験結果の推定

炭層固定シミュレーションの基礎式として現在使われている拡張型Langmuir式(EL式)及びEL式に吸着サイトの挙動を考慮したLRC model(式 2)を用いて置換実験の結果を計算し、実際に実験で得た値と比較した。LRC modelのnは、CO₂=0.5、CH₄=0.7、N₂=0.9とした。Langmuir式及びLRC modelによるCO₂吸着等温線をFigure5に、置換後CO₂及びCH₄吸着量の比較結果をFigure6に示す。

$$Q = \frac{Q_{\max}(KP)^n}{1+(KP)^n} \quad \dots \text{式(2)}$$

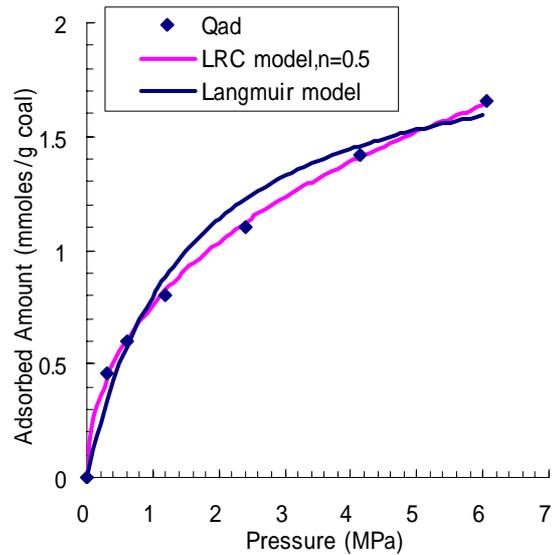


Figure 5 CO₂吸着等温線

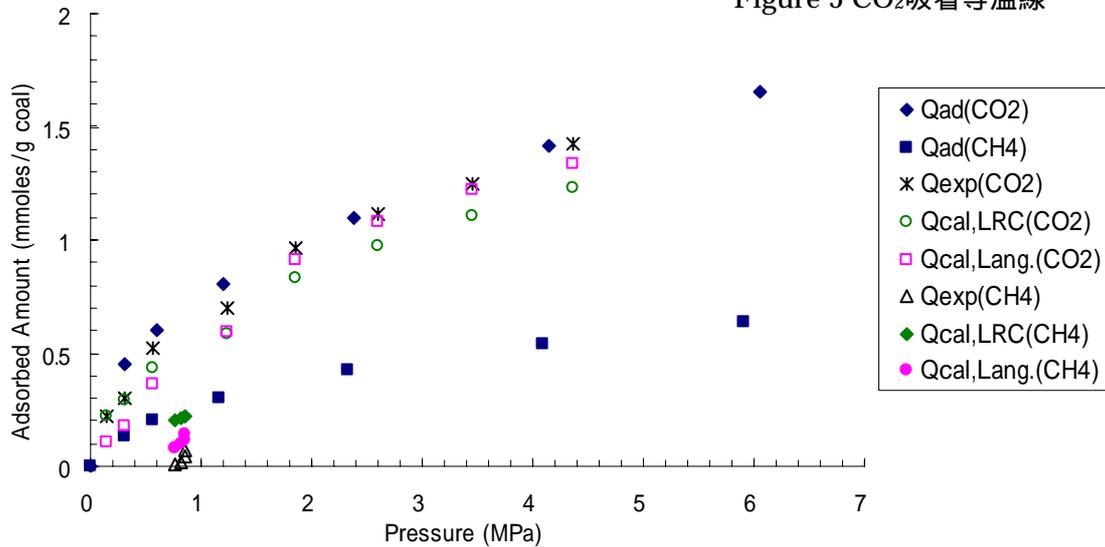


Figure 6 置換後吸着量の実験値と推定値

全ての実験において、LRC modelを用いるとCO₂吸着量は実験値の 83 ~ 102%の範囲で推定することができた。Langmuir modelによるCO₂吸着量の推定は各実験においてバラつきがあった。また、CH₄及びN₂の吸着量推定は二つのmodelともあまりうまくいかなかった。石炭への吸着は、細孔構造の影響を始めとして未解明な部分が多い。今後は光学顕微鏡で実際に吸着現象を見るなどして、未解明な部分を明らかにしていくことが課題である。

5. 参考文献

- [1]B.K.Prusty and S.Harpalani.(2004). "A Laboratory Study of Methane/CO₂ Exchange in an Enhanced CBM Recovery Scenario."International Coalbed Methane Symposium.
- [2]田村正篤,修士論文(2004) "超臨界 CO₂ の吸着特性と石炭の細孔構造に関する実験的研究"