超臨界水改質燃料の拡散燃焼実験

日大生産工(院) ○小山 勇気 日大生産工 野村 浩司日大生産工 山﨑 博司 日大生産工 氏家 康成

1. 緒言

廃有機物から超臨界水処理技術を用いて得 られる燃料の燃焼技術は,化石燃料の枯渇問 題および廃棄物による環境破壊の問題を解決 する技術の一つと考えられる.超臨界水処理 で廃有機物を分解すると,排出物として水素, 一酸化炭素,二酸化炭素および低炭素数のハ イドロカーボンなどが得られる.本研究の目 的は,これら廃有機物の超臨界水処理により 生成される可燃性物質に残留する水蒸気によ び処理後の可燃性物質に残留する水蒸気によ る燃焼改善である.本報では,開発した連続 超臨界水改質装置を用いた模擬廃有機物の改 質実験,改質ガスの成分分析および拡散燃焼 実験について報告する.連続処理実験におけ る模擬廃有機物として正デカンを使用した.

2. 実験装置および方法

連続超臨界水改質装置の概略を Fig.1 に示 す.実験装置は、反応管、2本の予備加熱管、 電気炉,2台の高圧ポンプ,冷却管および計 測装置から構成されている.反応管には外直 径 6.4 mm のステンレス管を用い,実験装置全 体を小さくするためにスパイラル状に巻いた. 予備加熱管には直径 3.2 mm のステンレス管 を,冷却管には直径 1.6 mm のステンレス管を 用い、反応管と同じようにスパイラル状にし た. 燃料および水を圧送するポンプには水の 臨界点(646 K, 22.1 MPa)を考慮し、最大吐出 圧力 35 MPa の高圧ポンプを用いた.反応管 内圧力は 5, 10, 15, 20, 25 および 30 MPa と変化させた. 高圧ポンプから一定流量で水 およびデカンをそれぞれの予備加熱管に送る. 予備加熱管は、水およびデカンの温度が反応 管の設定温度に達するまで加熱するために設 置した.本報では、電気炉内の温度を 573 K, 598 K, 623 K, および 673 K に設定して反応 管および予備加熱管の加熱を行い、反応管の 5 点の温度履歴を測定・記録した. 冷却管は 循環水で冷却されており、反応管を通過した 混合気を373 K以下に冷却できるようになっ





Heater

fuel

ている.処理後の混合気を冷却することで、 水および高沸点炭化水素の液化、および耐熱 373 K である圧力センサの保護を行う. 圧 力・流量調整には微少流量制御ニードルバル ブを用いた. 計測装置は K 種熱電対および圧 カセンサから構成されている. K 種熱電対は 水およびデカンの予備加熱管出口,混合部(反 応管入り口),反応管3箇所,反応管出口, 冷却管出口温度、および電気炉内温度の計測 に用いた. 混合部から反応管出口までの熱電 対の設置位置は,混合部から測定位置#1 まで は233 mm, 測定位置#1 から#2, および#2 か ら#3 は482 mm, 測定位置#3 から反応管出口 まで 322 mm である. 実験パラメータは総体 積流量 Q_T,水体積流量 Q_W,デカン体積流量 Q_D, 電気炉内温度 T₀, および反応管内圧力 P とした.

Experimental study on Non-Premixed Combustion of Supercritical Water Reformed Fuel Yuki KOYAMA, Hiroshi NOMURA, Hiroshi YAMAZAKI, Yasushige UJIIE 燃焼実験の実験装置を Fig.2 に示す.連続 超臨界水改質装置から出てくる気体・液体を 加熱する加熱部,直管バーナおよび計測装置 から構成されている.ノズルの出口内直径は 1.8 mm である.実験は全て大気圧で行った. 改質ガスー水蒸気混合気の気体燃焼実験では, デカンの沸点を考慮し,ノズル出口温度を 473 K に保った.計測装置は,K 種熱電対, ガス分析器および CCD カメラから構成され ている.K 種熱電対はノズル出口の温度計測 に用いた.ノズル出口に設置した熱電対は, 点火を行う前に待避させた.CCD カメラで撮 影した火炎の画像より,火炎長 h を計測した.

3. 実験結果および考察

3.1 連続超臨界水処理実験

水とデカンの種々の割合において, T₀およ びPを変化させ、反応管の温度測定を行った. 水のみを流したときの温度分布を基準の温度 とし, デカンおよび水を流したときの温度分 布との差をとることで, 化学反応の進行を推 察した. P の大きい条件において、混合部に おける大きな温度低下が確認され、吸熱反応 が活発に起こっていると推察された. $Q_{\rm W}, Q_{\rm D}$, T₀ および P を変化させて混合部における温 度降下ΔTを測定した結果を Fig.3 に示す. 混 合部において吸熱反応が活発に起こると考え られる温度および圧力範囲は、デカンおよび 水の混合割合によって異なる. 全ての条件に おいて温度低下が起こっている温度および圧 力の範囲は、T₀が630K以上かつPが28~30 MPa の範囲であると図から推察される. (b) の T₀ = 673 K, P = 30 MPa の条件において 13.9 Kの温度降下が起こり、本実験で最大の温度 降下であった. (a)の条件において図より大き な温度降下は見られなかったが、後述するガ ス分析結果より最も効率よく反応が起こって いると考えられるのはデカンの体積割合が低 い条件のときであった. 温度降下は水-デカ ン反応および内部を流れるデカンの体積流量 に依存すると考えられる.最大の温度降下が 確認された温度 673 K, 圧力 30 MPa の条件で 水は超臨界状態である. イオン積が最大とな る温度 573 K においてはイオン積の圧力依存 性は少ない. 温度 673 K 付近における水のイ オン積は、圧力 28 MPa 以上で前述の最大値 との差が少なくなり、大きな値を示す.水が 超臨界状態となって疎水性のデカンとの混合 が促進され、さらにイオン積が大きくなった ため、加水分解が活発になったと考えられる. 3.2 超臨界水処理後排出ガス分析





Fig.4 に改質後の気体の成分分析結果を示す. 改質ガスの主成分は,最も残留油成分割合が小 さかったデカン体積割合 10 vol%の条件で,メ タン 35 vol%およびエタンで 40 vol%であった. デカン体積割合の増大に伴い,メタンは若干な がら減少する傾向が見られる.エタンは,デカ ン体積割合 40 vol%の条件で最大となり,その 後減少する傾向が見られた.本実験のガス分析 装置ではエタン以上の炭素数のハイドロカー ボン測定ができない.加水分解反応が起こりに くくなり,エタンより炭素数の多いハイドロカ ーボンが増加したと考えられる.その他の成分 としてメチルアルコール,二酸化炭素および一酸化炭素などの測定を行った結果を示す.濃度は最も大きかったメチルアルコールで 5.7 vol% であった.Fig.5 に,デカン体積割合と反応処理後に残留した液体油成分量の関係を示す.残留油成分割合は排出された液体の油の体積をデカン吐出量で除した値である.デカン体積割合が10 vol%のときに最も残留油成分割合が低い.デカン体積割合を減少させることで,デカンの加水分解反応を促進できると考えられる. 今後,残留油成分を無くしていく必要がある.

3.3 燃焼実験

T = 673 K, P = 30 MPa および $Q_D = 0.03$ cc/min で一定とし、反応管に投入する水の体 積流量を変化させて拡散燃焼実験を行った. Fig.6 に火炎の直接写真を示す. (a)はデカン のみを気化させて燃焼させたときの火炎であ る. h は 8.1 mm で輝炎が強く現れているのが 確認された. (b)はデカンに水を Q_W = 0.03 cc/min で混合し,超臨界水改質物を気化・燃 焼させたときの火炎である. この $Q_{\rm W}$ は, 超 臨界水処理せずに水蒸気とデカン蒸気を混合 して燃焼させた場合には保炎不可能な水体積 流量である. h は 3.7 mm であり, (a)より火炎 長の減少および輝炎の縮小が観察された.(c) は(b)よりもさらに水量を増やし、 $Q_W = 0.05$ cc/min の条件で, 超臨界水改質物を気化・燃 焼させたときの火炎である.火炎長は(b)にく らべて短くなり, hは 2.8 mm であった. 輝炎 は見られず,青炎のみが確認された.水の投 入体積流量を増加させたことによる超臨界水 処理反応の促進および残留水の蒸気による火 炎温度の低下が原因で輝炎が消失したと考え られる. すすおよび NOx の排出は減少してい ると考えられる. 超臨界水処理をすることで, 水を添加しただけの場合より多くの水を添加 しても火炎を保炎することができた. デカン に対して水を多く投入することで超臨界水反 応は促進とすす・NO_xの低減が期待されるが, 火炎温度の低下により、未燃ハイドロカーボ ンの増加が懸念される. 超臨界水処理におい て、水と液体油成分の残留量を低減する必要 がある. 今後, 触媒などを用いて反応の促進 を図る予定である.

デカン一水蒸気混合気の燃焼実験を行い, 水添加による火炎および排気ガスへの影響を 調べた. $Q_D = 0.03 \text{ cc/min}$ を一定として Q_W に よる火炎長の変化を測定した結果を Fig.7 に 示す.水モル分率の増加に伴い,火炎長の減 少が見られた. Fig.8 火炎の直接写真を示す. 火炎長の減少に伴い,輝炎が減少していき,



of decane and residual liquid fuel fraction.







Fig.7 Relationship between water mole fraction and flame height.

Q_p = 0.03 cc/min

(a) $r_w = 0 \mod 6$ (b) $r_w = 27 \mod 6$ (c) $r_w = 44 \mod 6$ Fig.8 Direct images of diffusion flame of water vapor-decane mixture.

(c)の水モル分率が 44 mol%のときには輝炎は 見られず青炎のみが観察された. (c)の条件よ りも水モル分率を増加させると、浮き上がり 火炎が観察された. 排気ガスの分析を行った 結果を Fig.9, 10, 11 および 12 に示す.水モ ル分率の増加に伴い、NOxおよびCO2の排出 量は減少し、CO およびハイドロカーボンの 排出量は増加した.火炎長の減少は水を投入 したことにより火炎温度が低下し、CO およ び未燃ハイドロカーボンの増加が原因である と考えられる.

4. 結言

連続超臨界水処理装置を用いたデカンの超 臨界水処理実験および拡散燃焼実験より、以 下の知見を得た.

- 連続処理装置の混合部において強い吸熱 反応が確認された.吸熱反応は水の超臨 界温度・圧力である 673 K, 30 MPa の条 件で最も活発に起こった.
- 2) 超臨界水処理で生成される気体の成分分 析を行った結果、メタンおよびエタンが 主成分であることがわかった.また,処 理装置に投入する水体積割合を増やすこ とで加水分解反応を促進できることがわ かった.
- 3) デカンの超臨界水改質物の拡散火炎の観 察を行った、超臨界水処理を施すことに より、すすおよび NOx の低減が期待でき る.
- 4) デカン一水蒸気混合気の拡散火炎の観察 を行った.水モル分率の増加に伴い、火 炎長が減少した. 排気ガスの分析を行っ た結果,水モル分率の増加に伴い CO2お よび NO_xの排出量は減少し, CO および 未燃ハイドロカーボンの排出は増加した.

謝辞

本研究は,学術フロンティア推進事業共同 研究プロジェクトの一部として行われた. こ こに感謝の意を表す.

参考文献

- 1) Y. Arai, Fundamentals and Applications of Supercritical Fluids, techno system (2002)
- 2) 熊谷耕一・小山勇気・野村浩司・氏家康 成,第15 回微粒化シンポジウム講演論文 集, (2006), pp.199-204
- 3) 今村邦彦・樋口浩一・宗綱洋人,広島県 西部工業技術センター研究報告 No.48, (2005), pp.44-47



