石炭地下ガス化で生産されるガス組成の コンピュータ・シミュレーション*

井上 雅弘¹ 海保 守² 宮野 隆典³

Computer Simulation of Gas Composition Produced by Underground Coal Gasification

by Masahiro INOUE^a, Mamoru KAIHO^b and Takanori MIYANO^c

- a. Department of Earth Resources Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan (Corresponding author, E-mail: inoue@mine.kyushu-u.ac.jp)
- b. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Energy Technology Research Institute, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 302-8569, Japan
- c. Graduate School of Engineering, Kyushu University

A computer simulation program which calculates chemical equilibrium state of CO, CO₂, O₂, H₂O, H₂, CH₄ and N₂ under arbitral temperature and pressure was made. It shows that CH₄ component is large when the temperature is low. On the contrary CO and H₂ components are large when the temperature is high. Pressure also gives a certain effect on the gas composition, but it is not so significant compared to the temperature. Then another computer simulation program which calculates the change of the gas components of the flow through the cavity of underground coal gasification (UCG) was made. It shows that the component of the produced gas changes widely according to the thermal condition of UCG cavity. The calculated product gas showed almost same calorific value with the reported calorific value of actual UCG product gas.

KEY WORDS: Underground Coal Gasification, Coal Combustion, Simulation, UCG

1. はじめに

石炭の地下ガス化 (UCG) は地下に存在する石炭を、地下で採炭することなく原位置でガス化し、一酸化炭素、水素、メタン等の有用ガスを採取する技術である。UCG プラントではガス化空洞として天然の地層を利用する。このため、空洞内部および周辺ではガス化に関する反応の他、石炭の燃焼・消費による火源の移動と空洞の拡大、灰分の形成、気流の変化、熱の周囲への散逸、周囲の石炭の乾燥と熱分解、地下水の流れ込み、空洞周囲の岩盤の崩落と堆積などがかわる複雑な現象が生じる。これに影響を与える要因としては、炭層条件、注入・生産井の位置や熱的特性、注入するガス化剤の組成や量、石炭の性質、温度、圧力、地下水、石炭と岩盤の力学的挙動など様々のものが考えられる^{1,2)}。石炭の性質としては酸素、水蒸気、二酸化炭素などのガスとの反応ばかりでなく、燃えた後の灰の性質、天井部分の崩落特性なども考えられる。空洞内のガス温度、石炭表面の温度は反応を左右する重要な値であるが、空洞周辺の温度分布も石炭の熱分解や乾燥に影響する。地下水は水蒸気としてのガス化剤の役割の他に、その

流入により温度が低下し、場合によっては燃焼が継続できなくなることや、汚染物質の拡散を防止するための制御も検討対象となる。燃焼による空洞の成長と崩落も大きな課題と考えられる。

UCG に関しては過去に少なからぬ実例があるが、地下深部の現象であるので、どのような温度条件で石炭がガス化しているのかなどに関しては不明なことが多い。このため、地表で得られるガス組成のデータなどから、地下空洞で生じているガス化プロセスを推定することとされている。従って、実施した UCG プロセスの制御が最適かどうかについての判断も難しい。そこで、本研究ではコンピュータ・シミュレーションにより、この石炭ガス化プロセスを検討することとした。

UCG に関する全ての影響を詳細に正確にあるがままにシミュレーションできるプログラムを作成することは UCG シミュレーション研究の目標の 1 つではあるが、これは対象地域や設備・操業方法などが具体的になった場合に威力を発揮するものと考えられる。UCG の望ましい運転条件を検討するために必要な、生産ガスの組成と温度との関係、あるいは注入ガス化剤の組成との関係のような、特定の関係に着目する場合には、温度は条件として設定して検討する方が便利である。

本研究では着目する要因を限定して UCG のシミュレーション・プログラムを作成し、UCG で生産されるガスの組成が、温度・圧力、あるいは、注入するガスの組成によりどのような影響を受けるのかについて調べた。実際の燃焼では様々な種類のガスが生産されることは容易に推定されるが、ここでは現場実験により示

*2011 年 5 月 2 日受付 2012 年 2 月 8 日受理
1. 正会員 工博 九州大学大学院 工学研究院 地球資源システム工学部門
2. 正会員 工博 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門
3. 九州大学大学院
【著者連絡先】FAX: 092-802-3327(九州大学大学院 工学研究院 地球資源システム工学部門)
E-mail: inoue@mine.kyushu-u.ac.jp
キーワード: 石炭地下ガス化, 石炭燃焼, シミュレーション, UCG

Fig. 1 A schematic diagram of initial condition and expansion of a UCG cavity.

されている主要なガスへのみの反応に限定した。

2. 解析内容

Fig. 1 は UCG の空洞の変化の概念図を示したもので、同図左の黒い中央の細長い部分が初期の UCG 空洞であり、同図右の大きくなった黒い部分が燃焼により拡大した空洞を表している。UCG では空洞が拡大するので、あるがままの正確なシミュレーションのためには外部境界条件のほかに、石炭などの燃焼による空洞形状の変化も考慮しなければならないと考えられる。このことが地上のガス化炉のシミュレーションをそのままでは UCG に適用できないものとしている 1 つの大きな要因である。

本研究では、UCG シミュレーションの第一歩としてガス組成のシミュレーションを目的とし、温度・圧力、あるいは、注入するガスの組成を条件として解析した。このため、空洞形状変化などは特に考慮していない。このとき、主なガスのソースは Fig. 2 に示すように、注入井から入る酸素、水蒸気、窒素など各種のガス、石炭の熱分解、乾燥により発生するガス、地層から湧出するメタンや地下水などと考えられる。UCG 空洞内では注入井から供給された酸素、水蒸気が高温の石炭と反応して一酸化炭素、二酸化炭素、水素などを生成する。また、これらのガスが相互に反応して変化し、最終的に生産ガスの組成となる。これらの組成は温度、圧力によって大きく異なる。

一般に石炭を燃焼させるためのガス化剤としては、空気、富酸素の空気、酸素が使用される。ここでは空気を使用する場合を空気吹き、酸素を用いる場合を酸素吹きと呼ぶことにする。空気と水蒸気を交互に吹き込む場合もある。例えば UCG が空気吹きで行われるとすると、注入されるガス化剤は酸素、水蒸気である。地下水が流入する場合には水蒸気は注入しない場合もある。窒素は反応には関与しないが組成としては多い。空洞内の石炭が既に着火し高温である場合、ガス化剤が空洞内に入ると石炭と反応して次のような反応が生じる（固-気反応）。

このため、ガスの組成は変化するが、さらにガス相互の反応により組成が変化する。これらのガスが空洞内を生産井側に進行するに従い、さらに石炭との反応、ガス相互の反応によりガスの組成は変化し、最終的に生産ガスの組成となる。

上記の反応を検討するために、本研究では、以下の 2 つのシミュレーション・プログラムを作成した。

- 1) ガスの化学平衡反応
- 2) 空洞内を流れるガスの組成変化

Fig. 2 Conceptual explanation of chemical reactions of gases in a UCG cavity.

ガスの化学平衡反応のプログラムは、前述の空洞内のガス相互の反応の結果を知るためのものであり、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、水素、水蒸気、メタン、窒素の 7 種のガスを対象とし、任意の温度と圧力における化学平衡反応を求めることができるようにした。これは次の「空洞内を流れるガスの組成変化」のサブプログラムとなる。

空洞内を流れるガスの組成変化のプログラムは、UCG 空洞内や生産ガスの組成を求めるものである。空洞内をガスが流れる際の石炭壁面とガス化剤との反応から発生するガスを求め（式 (1) ~ (3)）、そのガス相互の反応を 1) のガスの化学平衡反応プログラムで求める。これを注入井から生産井まで繰り返す。なお、ガスの流れは注入井から生産井に向かう 1 次元流れであり、石炭の熱分解・乾燥によるガス、地層から湧出するメタンや地下水（H₂O）は数値データとして与えることとし、解析対象にはしていない。また、前述の通り温度・圧力は条件として設定することとした。

3. ガスの化学平衡計算

3・1 計算方法

化学平衡反応プログラムによる C-H-O-N 系燃料の反応（燃焼）では以下のような関係を考慮した。

未知数はそれぞれのガスの分圧、PCO、PCO₂、PO₂、PH₂、PH₂O、PCH₄ である。Patm を全圧とすれば次式が成立する。

$$Patm = PCO + PCO_2 + PO_2 + PH_2 + PH_2O + PCH_4 + PN_2 \quad \text{..... (7)}$$

各ガスの原子数（グラム原子数）の総和は不変ということから次式が得られる。ここで、nC、nO および nH はそれぞれ炭素、酸素および水素の原子数を表す。

$$nC \propto PCO + PCO_2 + PCH_4 \quad \text{..... (8)}$$

Table 1 Initial gas compositions used in the calculation which are same atomic composition but different molecule composition.

Case	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	phi
1	0	1	0	0	2	0	7.52	1.0
2	0	1	1	2	0	0	7.52	1.0
3	1	0	0.5	0	2	0	7.52	1.0
4	1	0	1.5	2	0	0	7.52	1.0
5	0	0	2	0	0	1	7.52	1.0

Fig. 3 The result of chemical equilibrium calculation (Case 1, phi=1.0).

$$nO \propto PCO + 2PCO_2 + 2PO_2 + PH_2O \quad (9)$$

$$nH \propto 2PH_2 + 2PH_2O + 4PCH_4 \quad (10)$$

平衡定数は温度の関数であり熱化学性質表から得られる。

$$K1 = PCO \cdot PO_2^{1/2} / PCO_2 \quad (11)$$

$$K2 = PH_2 \cdot PO_2^{1/2} / PH_2O \quad (12)$$

$$K3 = PCH_4 \cdot PH_2O / (PCO \cdot PH_2^3) \quad (13)$$

これらの関係を連立して解けばそれぞれのガスの分圧を得ることができる。

水谷³⁾はC-H-O-N系燃料が燃焼する場合の平衡組成の計算では、上記の(6)式は考慮しないで、(4)、(5)式に加えて以下の4つの反応を考慮している。従ってメタンは考慮していない。

地表での最適なガス化温度は約1,000℃とされており⁴⁾、また、中国のUCGではガス化炉の運転を850℃から1200℃程度で行っている⁵⁾。従って、本シミュレーションで考慮すべきガスの温度は最高で2000℃程度で十分ではないかと判断した。(14)～(17)式を考慮した化学平衡計算の結果は、2000℃以下であれば、OH、NOはモル分率で 10^{-3} 以下、H、Oは 10^{-4} 以下であり、この値は温度低下とともに更に急激に少なくなることが示された。従ってUCGの観点からはOH、NO、H、Oは考慮する必要はないと判断し、窒素は化学的な反応には関与しないものとした。メタンについてはこれまで行われたUCG実験において10%程度以上の値を示す

Table 2 Initial gas compositions used in the calculation which are different air/fuel ratio.

Case	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	phi
6	0	1	2	0	2	0	15.05	2.0
7	0	1	0	0	2	0	7.52	1.0
8	0	1	0	1	1	0	5.64	0.75
9	0	1	0	2	0	0	3.76	0.50
10	1	0	0	2	0	0	1.88	0.25

ことがあるので考慮することとした。これらの関係式の解法はほぼ水谷の方法によった。

3・2 同じ原子比で分子組成は異なる場合

作成したプログラムの動作を確認するために、まず水谷が示した燃焼ガスの平衡組成の例と全く同じ値が計算できるプログラムを作成した。次にこれを、計算対象のガスを上述の7種とするプログラムに変更した。そのプログラムを用いてTable 1に示す、同じ原子比で分子組成は異なるガスの組み合わせ(空気比phi=1.0の完全燃焼の条件)で、300Kから2300K(10気圧)の各場合における平衡組成を求めた。これらの結果、いずれの分子組成から平衡計算をはじめても、最終的にほとんど同じ組成(1300KではCO₂:10%、H₂O:19%、N₂:71%の割合)になることを確かめた。従って、計算方法に問題がないことを確認できた。代表例としてFig. 3にCase 1の計算結果を示す。

3・3 空気が異なる場合

Table 2に示すような、燃料に対する空気比が異なる初期組成の場合の平衡組成の計算結果をFig. 4から7に示す。圧力はいずれも10気圧の場合である。ただし、空気比が1であるCase7の条件はCase 1と同じであり、その結果はFig3に示している。

空気比が2(case6)の場合、10気圧、100気圧ともに1300Kでの平衡組成は、ほぼCO₂:5%、O₂:10%、H₂O:10%、N₂:75%の割合であり、この4種類のガスでほとんど100%を占める。この割合は、10から100気圧、300Kから2300Kまでの広い範囲で、温度、圧力によらず同じである。CO、H₂、CH₄は極く少量存在するのみである。CO、H₂は温度が高い方が割合が多いが、10気圧、100気圧ともに2000Kの高温でも0.1%未満であり、CH₄は0.001%以下である。

空気比が1(case7)の場合、平衡状態ではO₂がほぼなくなり、10気圧(Fig. 3)、100気圧ともに1300KではCO₂:10%、H₂O:19%、N₂:71%の分子組成となり、この3種類のガスでほとんど100%を占める。この割合は空気比が2の場合と同様に、10気圧～100気圧、300Kから2300Kまでの広い範囲で、温度、圧力によらずほとんど同じである。CO、H₂、CH₄は空気比2の場合に比べて若干増加するものの、極く少量存在するのみである。CO、H₂は空気比2の場合とほぼ同じである。

空気比が0.75の場合(case8)、平衡状態の組成が温度により明らかに変化する。10気圧の場合Fig. 5に示すように、COは低温側ではほとんど見られないが、800Kで1%程度となり、その割合は温度とともに増加し、2000Kで6%程度になる。H₂も同様に低温側ではほとんど見られないが、600Kで1%程度となり、その割合は温度とともに増加する。H₂は1000Kで8%のピークを示し、これ以上では2000Kの5%まで徐々に低下する。CH₄は逆に低温側で多く見られ、600Kで3%、800Kで2%程度であるが、900K以上ではほとんど見られない。

圧力が100気圧の場合、COは900Kで1%程度見られ、その割合は温度とともに増加し、2000Kで6%程度になる。H₂は700Kで1%程度見られ、その割合は温度とともに増加し、1200K

Fig.4 Result of calculation (Case 6, phi=2.0).

Fig.6 Result of calculation (Case 9, phi=0.5).

Fig.5 Result of calculation (Case 8, phi=0.75).

Fig.7 Result of calculation (Case 10, phi=0.25).

で7%程度のピークを示し、2000Kの5%程度まで徐々に低下する。CH₄は600Kで3%、1000Kで1%程度になる。

このようにCOの割合は高温側で多く、H₂は1000～1200K付近で最大値を示し、CH₄は逆に低温側が多い。この傾向は成書⁶⁾のガス化計算結果と同様である。CO₂とH₂Oはいずれの温度でもそれぞれ5～10%および15～18%程度存在するが、CO₂は温度が上昇すると徐々に少なくなるのに対し、H₂Oは900K付近で極小を示す。

空気比が0.5になるとその組成が温度により一層明らかに変化する。10気圧の場合、COは800Kで約1%程度見られ、その割合は温度とともに増加し、2000Kで13%となる。H₂は600Kで約1%程度見られ、その割合は温度とともに大きく増加し、1100Kで19%のピークを示し、2000Kの17%まで徐々に低下する。CH₄は600Kで8%程度、1000Kで1%程度になる。

このように、中・高温側でCO、H₂の割合が多く、低温側でCH₄が多くなること、H₂は中温付近で最大値を示し、高温側にいくに従い緩やかに減少することなどの傾向は空気比が0.75の場合と同じである。CO₂とH₂Oはいずれの温度でもそれぞれ2～9%および10～17%程度存在するが、CO₂は温度が上昇すると徐々に少なくなるのに対し、H₂Oは1100K付近で極小を示す。なお、10気圧300Kの場合、ならびに100気圧300K、400Kの場合のみ解析が予め定めた解析精度(反復計算における水素濃度の差が10⁻⁴以下)に達しなかった。

空気比が0.25では10、100気圧の場合ともに、1100K以下では所定の精度を達成できなかった。所定の精度が得られた1200K以上での結果から、1200Kではメタンは2%しか見られないが、水素は37%、COは19%と大量である。2000KではCH₄は見られないが、H₂は41%、COは20%と増加する。

Fig.8 The result of calculation (Case 9, phi=0.5, 1000K).

これらの結果からは発熱量の大きなガスを生産するためには、小さな空気比でガス化を行うことが望ましいように見える。しかしながら、UCGにおいては空気比は任意に設定できるものではなく、ガス化プロセスの結果である。すなわち、UCGでは(1)式の石炭の酸化反応で発生した熱により、式(2)および(3)の還元反応(吸熱反応)を生じさせるものである。COやH₂が発生するほど温度は低下し、還元反応はおこななくなる。この計算では温度は条件として与えており、石炭の燃焼により達成される温度ではないことに注意する必要がある。これらの図は得られるガス組成の可能性を示していることになる。このため、中国のUCGでは一定時間は酸化反応を続けてUCG空洞を高温にし、その後還元反応を優勢にして発熱量の大きなガスを得ている。

Fig. 8はCase9(空気比が0.5)の条件で、温度1000Kにおける、

Table 3 Initial gas compositions used in the calculation.

Case	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	備考
11	1	0	0	2	1	0	1.88	phi=0.25 で水添加
12	1	0	0	2	0	0	0	phi=0.25 で窒素なし酸素吹き
13	1	0	0	2	1	0	0	phi=0.25 で窒素なし水添加

Fig.9 Result of calculation (Case 11).

Fig.10 Result of calculation (Case 12).

圧力と組成の変化を示したものである。圧力が増加すると、CO および H₂ の割合は減少し、逆に CO₂, H₂O および CH₄ の割合が増加することがわかる。これは高压になれば体積が減少する方向に反応が進むということであり、ルシャトリエの法則に合致している⁷⁾。UCG キャビティの圧力は地下水の圧力、すなわち、ほとんどの場合炭層の深さにより決定されるので、生産の条件として制御することはできないが、どのような組成のガスが得られるかということを含め把握する情報となる。

3・4 水添加および酸素吹きの場合

UCG のより実的な操業条件として、Table 3 に示すような以下の条件で計算を行った。

- 1) 空気比が 0.25 の混合気に CO と同体積の水蒸気を添加した場合 (Case11),
- 2) 空気吹きではなく、酸素吹きによる燃焼を考慮して、空気比が 0.25 で窒素がない場合 (Case12),
- 3) 酸素吹きの状態に CO と同体積の水蒸気を添加した場合 (Case13)

なお、2) および 3) は空気吹きではないので空気比という言葉は適当でない恐れがあるが、これを、燃料を完全燃焼するために必要な酸素に対する実際の酸素の比という意味と解釈すれば、数値は同じになるのでここでは空気比という言葉をもそのまま用いた。これらの平衡計算結果を Fig. 9 から 11 に示す。

3・2 に記したように、空気比が 0.25 の場合 (Case10) では 1100K 以下では解析精度が不足したが、これに水蒸気を添加した場合 (Case11) では精度が不足したのは 10 気圧の 400K 以下のみである。Fig. 9 において、400K 以下の部分のガス組成割合の傾向が若干不自然なのはこれが原因と思われる。10 気圧では解析に問題はなかった。この場合には、CO は 800K で約 1% 程度見られ、その割合は温度とともに増加し、2000K で 16% となる。H₂ は 600K で約 1% 程度見られ、その割合は温度とともに大きく増加し、1200K で 37% のピークを示し、2000K の 36% まで少し低下する。CH₄ は 1100K で 1%、600K で 17% 程度になる。いずれの温度でも 14 ~ 33% の H₂O が存在し、CO₂ も 1 ~ 6% 存在する。水蒸気を添加していない場合には 1200K 以上ではこれらはほとんど見られなかった。

Fig.11 Result of calculation (Case 13).

2) の酸素燃焼を想定した条件 (case12) では Case10 の場合と同様に、10 (Fig10), 100 気圧の場合ともに、1100K 以下では所定の精度を達成できなかった。高温では H₂ と CO のみが見られる。

3) のようにさらに水蒸気を添加すると (case13), 精度良く解が得られた。Case11 の場合と同様に H₂O と CO₂ が高温でも見られるようになる。

また、1) および 3) では生産ガスに水蒸気が含まれている。水を液体の状態から水蒸気にするために相当の熱量を必要とし、これが生産ガスに含まれても利用できない。水蒸気はガス化剤として必要ではあるが、生産ガス中の水蒸気の割合ができるだけ少なくなるような制御が必要と考えられる。

以上のように、ガスの平衡組成計算により、燃焼後のガス組成がどのような割合になるかが示された。概略を言えば、高温では H₂ と CO が増加し、CH₄ がほとんどなくなる。低温では CH₄ が増加するが H₂ と CO は見られない。

4. 空洞内のガス組成変化

4・1 計算方法

本解析では UCG 空洞を Fig. 2 に示すように、立方体のセルが 1 列に並んだ直線状の空洞と考える。空洞の一方の端 (注入井) から酸素や水蒸気などのガス化剤が注入され、他端 (生産井) に

Fig.12 Gas composition in the cavity (1300K).

Fig.14 Gas composition in the cavity (1700K).

Fig.13 Gas composition in the cavity (1500K).

Fig.15 Gas composition in the cavity (1900K).

向かって空洞中を流れて出て行く。このとき空洞壁面は石炭であり、表面温度に応じ空洞内の各種のガスと反応をする。また、空洞内のガス相互の反応も生じる。ガス相互の反応は高温ではごく短時間で達成されるとされており³⁾。空洞内のガスも短時間で3節で述べた平衡組成になるものとする。

石炭表面では石炭と O_2 , CO_2 , H_2O の反応を考慮した。これらの反応に関しては多くの実験結果が示されているが⁸⁻¹¹⁾、それらの具体的な数値にはかなりの開きがある。本シミュレーションではこれらのなかで、平均的な反応速度を与える以下の式を用いた¹¹⁾。同式の計算に必要なパラメータの値も同文献 A 炭チャーの値を用いた。

$$\frac{dx}{dt} = A_0 \cdot P_A^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-x) \sqrt{1-\Psi \cdot \ln(1-x)} \quad \cdots \cdots (18)$$

ここで、 x ；反応率[-]、 t ；時間[s]、 A_0 ；頻度因子、 P_A ；ガス化剤分圧[MPa]、 n ；反応次数、 E ；活性化エネルギー[kJ/mol]、 R ；気体定数[kJ/(mol K)]、 T ；温度[K]、 Ψ ；細孔構造係数。

セルサイズは1辺1m、風速は0.5m/s、圧力は10気圧とした。石炭には表面の凹凸や亀裂があり、反応に関与する面積は単なる平らな面積より相当大きいと考えられる。どの程度大きいかは不明であるが、ここでは平らな面積の場合の4倍とした。

4・2 空洞内温度が一定の場合

UCG 空洞内の石炭表面温度は空洞内のガス温度ばかりでなく、石炭層内部への熱伝導、地下水の浸透と蒸発など様々な要因に左右されるので、ガス温度と必ずしも同じではないことは容易に想像されるが、ここでは同じものとして UCG 空洞内でのガス組成を検討する。Fig. 12 から 15 に空洞温度が 1300K, 1500K, 1700K, 1900K で一定の場合の空洞内のガス組成を示す。UCG 空

洞内に注入されるガス化剤の組成はグラフの距離 0 の位置に示すもので、通常の空気にその酸素の体積の半分の水蒸気を加えたものとした。

空洞内温度が 1300K の場合、酸素は次第に消費されて二酸化炭素になるものの、酸素が消費されたあとはほとんど組成に変化はない。CO は 0.2%、 H_2 は 0.01% 以下であり、 CH_4 はさらに少なくほぼ 0 である。これは式 (4) ~ (6) に示すような CO, H_2 , CH_4 を生成する反応が生じていないことを意味し、この条件では UCG において有用なガスが生産できない。

空洞内温度が 1500K に上昇すると、酸素が急速に消費された後、CO, H_2 が増加し、それぞれ 10 セル目で 7% および 1% 存在する。しかし、 CH_4 は存在しない。これは、3 のガスの化学平衡計算において CH_4 は 1500K 以下の低温でなければ存在しなかったことから当然と考えられる。

空洞内温度が 1700K に上昇すると酸素は 1 セルで消費される。その後 CO, H_2 が増加し、それぞれ 10 セル目で 36% および 7% 存在するようになる。空洞内温度が更に上昇して 1900K になると、 O_2 , CO_2 , H_2O は消費され、もはや反応するものがなくなり、CO, H_2 がそれぞれ 37% および 7% でほぼ一定となる。この時の発熱量は 5.6 MJ/m^3 程度であり、実際のデータ^{5, 12)}と同等である。

この空洞内のガス組成変化の計算において気相の化学平衡計算を行わない場合は、1300K, 1500K ではこれを行った場合より若干多い CO と H_2 が見られ、10 セル目での CO の差は 3% 程度である。しかし、1700K, 1900K の場合には 10 セル目でもその差は 0.5% 以下である。つまり、温度が一定の場合、石炭表面の反応でガス組成がほとんど決まり、平衡反応はほとんど影響していないことになる。

また、1300K で水蒸気を増加しても CO, H_2 の量はほとんど変

Fig. 16 Gas composition in the cavity (1500-1300K).

Fig. 19 Gas composition in the cavity (1700-300K).

Fig. 17 Gas composition in the cavity (1700-1300K).

Fig. 20 Gas composition in the cavity (1900-300K).

Fig. 18 Gas composition in the cavity (1900-1300K).

わらない。一方、1700Kと温度が高い場合には水蒸気を増加するとCO, H₂がそれぞれ2%および5%程度増加する。

空洞温度が一定という条件でも1700K程度以上の高温では迅速なガス化反応により、大きな発熱量の生産ガスが得られるが、COの割合がH₂に比べて大きいこと、CH₄が全くないという点で実際のUCG空洞で起きている状況とは異なるのではないかと考えられる。

4・3 セル内温度が変化する場合

Fig. 16に1セル目と10セル目の温度がそれぞれ1500K, 1300Kで、これら間のセルの温度は直線的に変化するとした場合の空洞内のガス組成変化を示す。これはガスと空洞壁面との熱交換や吸熱反応による温度低下を考慮した、空洞内のガス組成変化をシミュレートするために行った。Fig. 17, 18は同様に1700K

から1300Kに低下した場合、および1900Kから1300Kに低下した場合の空洞内のガス組成変化を示す。なお、1300Kという温度は、文献⁴⁾で、地表でのガス化に最適な温度とされた値である。

セル内温度が1500-1300Kに変化する場合、最終的なCO, H₂は0.8%および0.2%であり、1500Kで一定の場合より少ない。1700-1300Kに変化する場合、最終的なCO, H₂は12%および3%であり、1700Kで一定の場合より遙かに少ない。いずれの場合でもCH₄は見られない。

1900-1300Kに変化する場合、最終的なCO, H₂は34%および7%であり、わずかであるがCH₄が見られる。多くの実験例ではより多くのCH₄が見られるので、空洞内温度はもっと低下していると考えられる。

Fig. 19, 20は空洞内温度が1700Kから300Kに低下した場合、および1900Kから300Kに低下した場合の空洞内のガス組成変化を示す。温度が1700-300Kに低下する場合、COは最大で6%、H₂は最大1%、CH₄は最大で0.4%、発熱量はほぼ1MJ/m³であり、実際のUCGによる発熱量には遠く及ばない値である。

温度が1900Kから300Kに低下する場合(Fig. 20)、6セル目でCOが18%、H₂が5%、CH₄が0.3%程度となった。このときのガスの発熱量はほぼ3MJ/m³であり、実際の結果として報告されている生産ガスの発熱量よりもやや小さい程度である。これ以降は化学平衡の結果、CO, H₂は低下して、10セル目では0になり、CH₄は1.6%程度まで増加する。このときのガスの発熱量はほぼ0.6MJ/m³である。これは温度低下とともに生成されたCOやH₂が再度反応し、ガスの発熱量が低くなったことを意味する。この結果からは、UCGでは適切な位置に生産井をもうけ、ガスの発熱量が低くなる前に生産ガスを取り出す必要があると考えられる。

Fig.21 Production gas compositions by the UCG experiments in US.
Air injection(1-9), Oxygen injection(11-17).

本シミュレーションでは化学平衡計算は反応速度を全く考慮していない。300Kのような低い温度では化学平衡に達するまでに相当な時間が必要であり、実際にこのようなガス組成になることはないと考えられる。UCGでは1100K程度で平衡反応は終了するという記述⁵⁾もある。これによれば、本条件では6セル目(1011K)の組成当たりで、平衡反応が終了すると考えられ、生産ガス組成もこのセルの組成のようになると考えられる。

米国のUCG実験で得られた生産ガスの組成をFig. 21に示す。なお、同図は文献⁵⁾のデータをもとに作成した。同図のように組成は様々であるが、空気吹きの場合、概略CO, H₂, CH₄の合計で25から30%であり、いくつか35%程度のものもある。本シミュレーションでも空洞温度が1900から300Kに変化する場合に、これに近い値を得ることができることを示した。なお、本シミュレーションでは地層にもともと含まれているメタンや石炭の熱分解により発生したメタンは考慮していない。35%のような場合には、還元反応で生成されたガスばかりでなく、このような他の起源によるガスも含まれているのではないかと考えられる。また、実験結果ではCOよりH₂の割合が多いが、シミュレーションでは逆になっている。この点も更に検討が必要と考えられる。

5. ま と め

本研究では、温度と圧力を条件として与える、ガスの化学平衡反応のコンピュータ・プログラムを作成し、UCGで生産されるガスの組成がどのように変化するかについて検討した。この結果、温度が高いと一酸化炭素、水素が多くなり、温度が低いとメタンの割合が多くなること、また、圧力の影響は温度の影響に比べると相対的に小さいが、圧力が増加すると、COおよびH₂の割合は減少し、逆にCO₂, H₂OおよびCH₄の割合が増加することがわかった。

空洞内のガスと石炭の反応、およびガスの化学平衡反応を組み合わせ、UCGによる生産ガスの組成を求めた。この結果、空洞温度は1700K以上であれば高い発熱量のガスが得られることがわかった。また、温度は1900K程度の温度で石炭が燃焼し、その後1000K程度まで温度が低下するシナリオで生産ガス中の一酸化炭素、水素およびメタンの合計が25%程度になり、実際のUCGによる生産ガスに近い発熱量を示すことも分かった。

本計算ではUCG空洞内の熱収支を考慮していない。今後は熱収支を考慮すること、ならびに空洞形状の変化を考慮し、より実際に即したシミュレーションに近づける予定である。

References

- 1) J. Topper: *Underground Coal Gasification*, (IEA Clean Coal Center, 2009) .
- 2) Nihon Douryoku Kyoukai, *Sekitan Tika Gasuka*, (Nihon Douryoku Kyoukai, 1960) .
- 3) S. Mizutani: *Nenshou Kougaku* (3rd edition) , (Morikita Shuppan, 2006) .
- 4) E. Burton: *Best Practices in Underground Coal Gasification*, Lawrence Livermore National Laboratory, (Draft) .
- 5) NEDO Report, *Miriyoku Tankasuisosigenn no Kaishuugjutu ni Kansuru Kisochoosa*, (NEDO, 2003) .
- 6) H. Tagaya: *Yauki Sigen Kagaku*, (Asakura Shoten, 2002) .
- 7) T. Ito: *Kogyo Netsurikigaku* (2) , (Koronasha, 1994) .
- 8) Smith, I. W.: The Intrinsic Reactivity of Carbons to Oxygen, *Fuel*, **57**, (1978) 409-14.
- 9) Smith, I. W. and Tyler, R. J.: The Reactivity Of A Porous Brown Coal Char To Oxygen Between 630 And 1812K, *Comb. Sci. and Tech.*, **9**, (1974) 87-94.
- 10) Wall, T. F. et al.: *Ignition Of Low Volatile And Low Rank Coals*, Report 875, (Australia, NERDDP, Dept. of Primary Industries and Energy, 1988) .
- 11) J. Inumaru et al.: *Denryoku Chuukun review*, **44**, (2001) , 39-58.
- 12) B. Sukahfa: *Sekitan Tika Gasuka*, (Sangyou Tosho, 1965) .