— 一 般 論 文 —

カリウムを含む燃焼生成ガスの化学平衡および諸物性値^{*1,*2}

(昭和 46 年 2 月 9 日 受理)

小 杉 哲 夫・政 井 忠 久^{*3}

すでに報告した炭酸カリウムおよび水酸化カリウムの熱解離反応式および熱解離定数をもとに天然ガスを燃焼させた場合の電磁流体学発電 (以後 MHD 発電と略す) 用作働流体について化学平衡計算を行なった。そして回収の対象となるカリウム化合物 (以後シード物質と略称する) の種類および析出開始温度を推定した。この結果、ほぼ次の諸点を明らかにすることができた。

(i) 回収の対象となるシード物質は、炭酸カリウムおよび水酸化カリウムである。

(ii) 上記両物質の、ガス系からの析出開始温度は、今回の計算条件では、炭酸塩がほぼ 1600°K、水酸化物が 800°K 付近と推定された。

なお、平衡計算と併せて燃焼ガスの諸性物質も推算した。

1 緒 言

高温気体の利用については最近多くの分野で関心を集めており、例えば MHD 発電のように高温気体の持つ特徴を積極的に利用しようとする試みもなされている。しかし装置材料の耐熱性などに問題が多く、実験操作はガス温度の上昇とともに加速度的に困難になる。したがってこの種の実験を行なうには、あらかじめ対象とする高温気体の諸性質を正しくとらえ、これらの情報に立脚した実験計画の立案、適切な実験手段の選定がきわめて重要な意味を持つことになる。

ある一つの反応系を考える場合、必要な状態量は実験の目的により変わるの当然であるが、基本となるものはその系の化学平衡および熱力学的諸定数と見てよいであろう。

今回は、開放型 MHD 発電におけるシード物質の回収に関する知見を得るために、天然ガスを空気で燃焼させた高温気体の化学平衡状態を調べた。そしてガス温度の低下と共に析出してくるシード物質の種類および析出温度を推定した。さらに平衡計算結果をもとに燃焼ガスの熱力学的諸定数を推定した。以下に詳細を報告する。

2 平衡計算の方法

質量平衡の式および解離定数を用い、Newton-Raphson 法¹⁾により数値計算を行なった。以下に計算法の詳細を示す。

2.1 平衡計算の前提

(i) 考慮すべき成分：正、負イオンおよび電子 (以後 E^- と表示する) を含め、O, H, N, A, O_2 , N_2 , H_2 , OH, NO, H_2O , K, CO, KO, CO_2 , K_2O , KOH, K_2CO_3 , K^+ , OH^- , O^- , E^- の 21 成分を考えることにした。

(ii) 燃料の組成：天然ガスといってもその組成、各成分の含有率などは産地により大幅に変わる²⁾。今回は問題を単純化する意

味で表 1 に示す組成の天然ガス (米国アラスカ産) を用いることにした。

表 1 天然ガスの組成

含有成分	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
含有率 (容量%)	97.57	1.386	0.784	0.260

(iii) 助燃剤の組成：すでにのべたとおりここでは助燃剤は空気とした。これまでに行なわれている計算では、窒素、酸素、アルゴンを含有成分とする乾燥空気を用いた例が多く、中には窒素、酸素の 2 成分しか考慮していないものもある。空気に対する以上のような扱いは、各成分の熱解離が無視できる程度の温度範囲には適用できるが、燃焼ガスパラマのような高温域では熱力学的諸関数への影響が大きく適用はむずかしい。そこで本計算では、空気組成を窒素、酸素、アルゴン、炭酸ガスの四成分とし、さらに水蒸気の影響をも加味して相対湿度 50% の湿り空気とした。すなわち、空気の各成分の容積分率は表 2 のとおりとした。

表 2 湿り空気成分の容積分率

含有成分	容積分率
N_2	0.771875
O_2	0.207079
A	0.009216
CO_2	0.000297
H_2O	0.011533

なお MHD 発電では、燃焼ガス温度は高いほど有効なので、上記空気は十分予熱して使用するのが普通である。ここでは、従来の空気加熱器の性能から推して可能と考えられる 2000°K 以上の予熱を前提に、燃焼ガス温度は 3500°K 以上に上げられると想定し計算を行なうことにした。

(iv) シード物質の添加方法：シード物質としては炭酸カリウムを選び、これを高濃度水溶液の形で添加することにした。

2.2 計算式の誘導

上でのべた計算の前提条件に従って燃焼反応式を次のように定めた。すなわち、

ここで $a_1 \sim a_5$: 燃料 1 mol 当りの助燃剤成分のモル数

$a_6 \sim a_7$: 燃料 1 mol 中の成分元素のグラム原子数

a_8 : 燃料 1 mol の燃焼に対してシードとして添加した炭酸カリウムのモル数

*1 この論文を「高温におけるアルカリ化合物の性質 (第 7 報)」とする。

*2 前報 (第 6 報), 小杉哲夫, 工化, 74, 810 (1971)。

*3 Tetsuo KOSUGI, Tadahisa MASAI (株) 日立製作所・日立研究所: 茨城県日立市久慈町大甕。

1) 例えば, J. ウォルシュ編, 高須 達訳, “数値解析概論”, 日立評論社 (1970)。

2) 日本動力協会編, “ガス—原料・製造・利用—” (1962) p. 7,

a_9 : 燃料 1 mol の燃焼に対してシードとともに添加した水のモル数

(1) 式より各元素について反応前後の質量平衡をとり、炭素を基準にして他の元素とのグラム原子比 (R) を求める。この場合、燃焼ガスの各成分 ((1) 式の右辺) のモル数 (n_i) はモル分率 (η_i) で置きかえられるから、各元素に対する R は η を用いて次のように表現できる。

$$R_K = \frac{\eta_{(K)} + \eta_{(KO)} + 2\eta_{(K_2O)} + \eta_{(KOH)} + 2\eta_{(K_2CO_3)} + \eta_{(K^+)}}{\eta_{(CO)} + \eta_{(CO_2)} + \eta_{(K_2CO_3)}} \quad (2)$$

$$R_N = \frac{\eta_{(N)} + 2\eta_{(N_2)} + \eta_{(NO)}}{\eta_{(CO)} + \eta_{(CO_2)} + \eta_{(K_2CO_3)}} \quad (3)$$

$$R_O = \frac{A_1 + A_2}{\eta_{(CO)} + \eta_{(CO_2)} + \eta_{(K_2CO_3)}} \quad (4)$$

ここで $A_1 = \eta_{(O)} + 2\eta_{(O_2)} + \eta_{(OH)} + \eta_{(NO)} + \eta_{(H_2O)} + \eta_{(CO)} + \eta_{(KO)}$

$A_2 = 2\eta_{(CO_2)} + \eta_{(K_2O)} + \eta_{(KOH)} + 3\eta_{(K_2CO_3)} + \eta_{(OH^-)} + \eta_{(O^-)}$

$$R_A = \frac{\eta_{(A)}}{\eta_{(CO)} + \eta_{(CO_2)} + \eta_{(K_2CO_3)}} \quad (5)$$

$$R_H = \frac{\eta_{(H)} + 2\eta_{(H_2)} + \eta_{(OH)} + 2\eta_{(H_2O)} + \eta_{(KOH)} + \eta_{(OH^-)}}{\eta_{(CO)} + \eta_{(CO_2)} + \eta_{(K_2CO_3)}} \quad (6)$$

各 R の値は燃焼条件を決すればおのずからきまる。今回は次のような条件を採用した。

なお、シード剤とした炭酸カリウム水溶液中の K_2CO_3 濃度は重量百分率で 50, 60, 70, 80 とした。

これらの条件より、炭酸カリウム濃度 50 wt% の場合、(2)~(6) 式に示した各成分のグラム原子比は表 4 のとおりである。

表 4 燃焼反応前の各成分のグラム原子比

R_x	グラム原子比	対象元素
R_C	1.000000	炭素
R_H	4.125964	水素
R_N	14.193315	窒素
R_O	4.099662	酸素
R_K	0.073360	カリウム
R_A	0.084737	アルゴン
R_S	0.000000	イオウ

すなわち、燃焼条件がきまれば (2)~(6) 式は η のみの式となる。

一方、上式の η は定義より、(1) 式の $n_1 \sim n_{21}$ に対応する η_i の和は 1 でなければいけない。すなわち、

$$\sum_{i=1}^{21} \eta_i = 1 \quad (7)$$

さらに η は解離定数とも関連する。例えば、炭酸カリウムを考えれば、解離反応はすでに報告した⁹⁾ ように

であるから解離定数 (K_p) は、

$$K_p = \frac{P_{(K_2O)} \cdot P_{(CO_2)}}{P_{(K_2CO_3)}} = \frac{\eta_{(K_2O)} \cdot \eta_{(CO_2)} \cdot P_t^2}{\eta_{(K_2CO_3)} \cdot P_t} \quad (9)$$

ここで $P_{(x)}$: 化学種 x のもつ分圧

P_t : 反応系の全圧

3) 小杉, 工化, 71, 1581 (1968).

のように、 η と P_t を用いて表現できる。したがって K_p を温度の関数で与え、 P_t をきめてやれば、 η と温度の関係式が得られる。

本計算では、(2)~(7) 式と (9) 式で代表される解離定数の式 15 個を連立させて解くことにした。

上記の計算には多くの解離定数が必要である。しかしこれらを全て実測することは困難なので、炭酸カリウム、水酸化カリウムについては著者の実測値³⁻⁵⁾ を用い、他は既報のデータ⁶⁻⁷⁾ を使用することにした。

上記 2 種類のカリウム化合物の解離反応式、解離定数、飽和蒸気圧、解離圧は次の通りである。すなわち、

炭酸カリウム

$$\text{解離定数} \quad \log K_p = -1.38 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 9.80 \text{ (atm)}$$

$$\text{飽和蒸気圧}^{8)} \quad \log P = -8.92 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 2.33 \text{ (atm)}$$

$$\text{解離圧} \quad \log P_D = -1.135 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 6.376 \text{ (atm)}$$

水酸化カリウム

$$\text{解離定数} \quad \log K_p = -3.80 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 4.54 \text{ (atm)}$$

$$\text{飽和蒸気圧}^{9)} \quad \log P = -7.103 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 4.849 \text{ (atm)}$$

以上のようにして 500~3700°K の範囲を 100° ぎざみに計算し、(1) 式の右辺の各成分に対するモル分率を求めた。生成するカリウム化合物については、計算値から分圧を求め、飽和蒸気圧と比較した。そして

$$(\text{分圧}) - (\text{飽和蒸気圧}) > 0 \quad (10)$$

となる場合は、その差分は液状あるいは固体としてガス系から分離されるものと考えた。

2.3 燃焼ガスの熱力学的諸定数の計算

燃焼ガスの熱力学的諸定数の計算は、森ら⁹⁾ の方法により、上で計算した各化学種のモル分率を用いて次の各式により行なった。

(i) 燃焼ガスの分子量 (M)

$$M = \sum_i \eta_i \cdot M_i \quad (11)$$

ここで M_i : 第 i 番目の化学種の分子量

(ii) 燃焼ガスの工学的ガス定数 (R^*)

$$R^* = \frac{R}{\sum_i \eta_i \cdot M_i} = \frac{R}{M} \quad (12)$$

ここで R : 普遍ガス定数 (1.9872 cal/mol·°K)

(iii) 燃焼ガスのエンタルピー (H)

$$H = \frac{1}{M} \sum_i \eta_i \{ (H^0_T - H^0_{273}) + E^0_i \} \quad (13)$$

ここで $\{ \}$: 第 i 番目の化学種に関する値

4) 小杉, 工化, 73, 148 (1970).

5) 小杉, 工化, 74, 810 (1971).

6) 森, 大竹, 山本, 今仁, 日本機械学会論文集 (第 2 部), 33(252), 1239 (1967).

7) JANAF Thermochemical Tables (1965).

8) C. Kröger, J. Stratmann, *Glastech. Ber.*, 34, 311 (1961).

9) H. von Wartenberg, Ph. Albrecht, *Z. Elektrochem.*, 27, 162 (1921).

H^0_T ：無解離状態での $T^\circ\text{K}$ におけるエンタルピー

E^0_f ：273°K における生成熱，ただし計算した全温度範囲におけるエンタルピー値を正の値にするため，273°K における CO_2 ， H_2O ， N_2 ， O_2 の生成熱は 0 とした。

(iv) 燃焼ガスのエントロピー (S)

$$S = -\frac{1}{M} \sum_i \{ \eta_i S^0_{Ti} - R \eta_i \ln \eta_i - R \ln P_i \} \quad (14)$$

ここで S^0_{Ti} ： $T^\circ\text{K}$ における熱解離がない状態のエントロピーエントロピー，エンタルピーの計算式中， H^0_{Ti} ， H^0_{273i} ， E^0_{fi} ， S^0_{Ti} などの値は主として JANAF の表⁷⁾ から求めた。

(v) 燃焼ガスの比熱および比熱比

定圧比熱は，定義により

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

としてこのまま使うことにした。

一方定容比熱は，熱力学的関係式より

$$C_V = C_P - \frac{R}{M} (1 - \alpha)^2 (1 + \beta)^{-1} \quad (16)$$

$$\text{ここで } \alpha = \frac{T}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_P, \quad \beta = \frac{P}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T$$

(15)，(16) 式より比熱比 (γ) は，

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (17)$$

として算出した。

(vi) 燃焼ガスの断熱指数 (n)

高温では熱解離反応が起こるため，各成分のモル分率は温度とともに変化する。このために次式に示す断熱指数は，比熱比とは異なってくる。平衡状態もしくは平衡に近い場合には断熱指数の方が流れの解析に当って有効であるといわれている⁶⁾ のでここで採り上げた。そして

$$n = C_P \left\{ C_P (1 + \beta) - \frac{R}{M} (1 - \alpha)^2 \right\}^{-1} = \frac{\gamma}{1 + \beta} \quad (18)$$

により計算した。

なお MHD 発電用の作働流体に関する物性値としては，音速，粘性係数，プラントル数，電気伝導度などがあるが，今回は主たる目的を化学平衡計算においたため省略した。

3 計算結果と考察

3.1 燃焼ガス中に存在する化学種のモル分率と温度の関係

燃焼ガスに添加するシード水溶液中の K_2CO_3 濃度を 50 wt% にして表 3 の条件で計算した場合について，燃焼ガス中に存在する化学種のモル分率と温度の関係を図 1 に示す。図中 Separated K_2CO_3 および Separated KOH で示した曲線は，(10) 式の操作により求めたそれぞれの化学種の気相からの析出量を示す。図より次のことが推定された。すなわち，

(i) シード剤として炭酸塩の形で燃焼ガス中に添加されたカリウムは，ガス温度の低下につれて K_2CO_3 ， K_2O および KOH を形成する。これらのモル分率はいずれも 1,500~1,600°K で最大値を示し，量的には KOH が最も多く，以下 K_2O ， K_2CO_3 の順になっていた。

図 1 燃焼ガス中の化学種のモル分率と温度の関係

(ii) ガス温度が低下し，1,600°K になると気相から K_2CO_3 が析出しはじめ，析出量は 1,300°K 付近で飽和する。さらにガス温度が低下し，800°K 付近に達すると，KOH の析出がはじまる。KOH の析出量は 650°K 付近で飽和してしまう。

(iii) 天然ガスを用いた燃焼ガスにカリウムをシードした場合，析出してくるのは，炭酸カリウムと水酸化カリウムの 2 種類である。図 2 に燃焼ガスプラズマの電気伝導度を支配する電子のモル分率と温度の関係を示す。弱電離気体の電気伝導度 (σ_L) と電子のモル分率 (η_{E-}) の間には，

$$\sigma_L = 3.85 \times 10^{-8} \eta_{E-} / \sqrt{T} \cdot Q \quad (19)$$

ここで T ：ガス温度 (°K)

$$Q = \sum_i \eta_i Q_i$$

Q_i ：第 i 番目の化学種の電子との運動量衝突断面積の関係があるから， η_{E-} が大きいほど，電気伝導度は大きくなる。本計算の結果では，3000°K で $\eta_{E-} = 2.2 \times 10^{-4}$ であるが既報の計算例⁶⁾ に見られるガス組成などから推して同程度の電気伝導度を

図 2 電子のモル分率と温度の関係

持つと思われる。すなわち、数十 mho/m と推定される。

3・2 炭酸カリウムと共に添加される水の量とカリウム系化学種のモル分率の関係

MHD 発電のシードに関係するカリウム系の化学種としては、 K^+ , K , KO , KOH , K_2O および K_2CO_3 を考えた。燃焼ガス中におけるこれ 6 種類の化学種のモル分率が、シードとともに添加される水の量によりどのような変化をもたらすか調べておくことはシード回収の立場から興味あることである。

図 3～図 8 に上記 6 種類の化学種の 3700°K および 1600°K におけるモル分率とシード水溶液中の K_2CO_3 濃度の関係を示し

図 3 K^+ のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

図 4 K のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

図 5 KO のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

た。これらの結果から、シード水溶液中の K_2CO_3 濃度の増大とともに、換言すれば、シードと共に注入される水の量が減少するにつれて、 KOH のモル分率は減少し、他は次第に増加する傾向を示した。また炭酸カリウムについては、1600°K では水の量に

図 6 KOH のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

図 7 K_2O のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

図 8 K_2CO_3 のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

図 9 カリウム系化学種のモル分率の変化率

図 10 カリウム系化学種のモル分率の変化率

図 11 電子のモル分率と K_2CO_3 濃度の関係

図 12 燃焼ガスの物性値と温度の関係

よらずモル分率は一定値を示した。

K_2CO_3 濃度 50 wt% の時のモル分率を基準にし、 K_2CO_3 濃度 80 wt% の時のモル分率の変化割合を各化学種について示す図 9, 図 10 の通りで、変化率は高々 5% 以内であると推定された。すなわち、シードとともに注入される水の量を 75% も減少させたのに上記化学種のモル分率に与える影響はかなり小さいものであった。なお電子のモル分率変化は図 11 のとおりで、注入される水の量によらず、ガス温度により一定の値を示した。

3.3 熱力学的諸定数と温度の関係

すでにのべた方法で算出した熱力学的諸定数のうち、 K_2CO_3 濃度 50 wt% の場合を図 12 に示す。図より次の諸点が推定された。

(i) エンタルピーは全計算温度域で 61.8~2700(cal/g) の値を示し、ガス温度 1500~1600°K を境にしてそれ以下の温度で急激に減少する。

(ii) エントロピーは、1.86~3.02(cal/g・°K) の範囲にあり、あまり大きな変化は認められなかった。

(iii) 比熱は 3500°K 付近にガスの主成分の熱解離によると見られるピークを、1600°K 付近に炭酸カリウムの熱解離によると見られるピークを持ち、計算温度域で C_p は 0.27~2.05(cal/g・°K), C_v は 0.20~1.68(cal/g・°K) の値を示した。

(iv) 比熱比は温度とともに次第に減少し、約 2700°K で極小値を示したが、全般的に変化は小さく、1.16~1.35 の範囲の値を示した。

(v) 断熱指数は 2000°K 付近を境にして、それ以上の温度範囲で比熱比とは異なる値を示し、両者の差は温度と共に増大した。しかし 3700°K における両者の差異はただか 6% 強である。比熱比および断熱指数の比較から、本報で対象とした天然ガスを空気と燃焼させた高温ガス流体に成分化学種の熱解離の影響があらわれ始めるのは、ほぼ 2000°K と推定された。

(vi) 分子量はほぼ 20.7~27.8(g/mol) であり、空気の数値にほぼ近かった。そしてガス温度が 2000°K を越す付近から減少しはじめ、その割合は温度と共に次第に大きくなる傾向を示した。

(vii) 工学的気体定数は 1600°K で極小値を示したが、2300°K 付近までは実質的にはほとんど差はないと見てよさそうである。しかしこれ以上の温度になると分子量とは逆に温度とともに次第

図 13 燃焼ガスのエンタルピーと K_2CO_3 濃度の関係 図 14 燃焼ガスのエントロピーと K_2CO_3 濃度の関係 図 15 燃焼ガスの比熱と K_2CO_3 濃度の関係

に増加する傾向を示した。本計算では R^* は $30.7 \sim 41.0$ (g-m/ $g \cdot ^\circ K$) であった。

次にシードとともに添加される水の量が上記の各値に対してどのような影響をもたらすかしらべた。結果を図 13～図 17 に示す。図より、 K_2CO_3 濃度いかにえれば K_2CO_3 とともに添加される水の量により上記の諸量は大きな影響を受けないと推定された。これをより明確にするため、 K_2CO_3 濃度 50% の場合の値を基準にして 80% の時の比をとり整理すると表 5 のとおりであった。

すなわち、もっとも大きな影響を受けるのは比熱であるが、変

図 16 燃焼ガスの比熱比と K_2CO_3 濃度の関係 図 17 燃焼ガスの断熱指数、分子量、工学的気体定数と K_2CO_3 濃度の関係

表 5 計算した各物性値の変化状況*

定数 温度	H	S	C_p	C_v	C_p/C_v	n	M	R^*
1600	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.01	0.99
3000	0.98	0.99	0.97	0.97	1.00	1.00	1.01	0.99

化率はほぼ 3% と小さかった。他はいずれも $\pm 1\%$ 程度の変化しかなかった。

4 MHD 発電におけるシード物質の回収と添加に関する考察

4.1 MHD 発電におけるシード物質の回収に対する考察

図 1 に示したように、シード物質として燃焼ガスに添加したカリウムは、炭酸塩および水酸化物の形で気相から分離析出すると推定された。MHD 発電プラントにおいては、この分離、析出の状況を十分に把握することが、シードの回収方法、シードによる

*4 $(K_2CO_3$ 濃度 80 wt% の時の値) $\div$ (K_2CO_3 濃度 50 wt% の時の値) で表現した。

各種の障害を予測するために必要である。ここでは、燃焼ガス中に生成するカリウム化合物の分圧と飽和蒸気圧の関係をより明確にし回収すべき温度、回収物の取扱いを議論する。

K_2CO_3 , KOH および K_2O の燃焼ガス中における分圧と飽和蒸気圧の関係を図 18 に示す。図中 $P_{(x)}$ は化学種 x の分圧, $P_{s(x)}$ は化学種 x の飽和蒸気圧である。図より, K_2CO_3 は 1600°K で, KOH は 800°K 付近で $P=P_s$ になることがわかる。一方, K_2O は計算の全温度範囲にわたって $P < P_s$ であり, 析出の可能性はない。なお各分圧の値はいずれも理想気体であると仮定してモル分率から換算した。

析出物のうち K_2CO_3 は, 図 8 に示したように 1600°K では, シードとともに注入される水の影響を受けない。しかし KOH は $P=P_s$ となる 800°K 付近において図 19 のような変化を示した。すなわち, シードとともに添加される水の量が減ると KOH の分

図 18 燃焼ガス中の分圧と飽和蒸気圧の関係

図 19 800°K 付近の KOH の分圧と飽和蒸気圧の関係

圧も減少し, K_2CO_3 濃度 50% の場合と 80% の場合で $P=P_s$ となる P の値には約 9% の差があった。これは温度変化にして約 5°K に相当した。なお本計算は 100°C きざみに行なっているので, 図 19 はより広い範囲でプロットしたグラフから, 800~830°K の範囲の各値を読みとり作図した。

図から明らかなように, KOH 分圧は添加するシード水溶液中の水の量で異なり, したがって析出温度も異なる結果となった。しかし工学的には 5° 程度の温度変化は問題ないと見てよからう。

KOH 分圧のもっとも高い場合について, K_2CO_3 と KOH の析出量の比を見ると図 20 のとおりで, KOH はほぼ 0.38 mol% であった。これは重量比に換算すると約 0.15% に相当する。したがって天然ガスを燃料とする開放型 MHD 発電プラントで回収されるシード物質は炭酸カリウムとして取扱っても問題はないと推論された。

次に回収すべき温度域を推定する。すでにのべたように, 燃焼ガスから析出する K_2CO_3 と KOH の析出開始温度は, 平衡状態を考えると 1600°K 付近, 800°K 付近となり, いずれも液状でガス系から析出してくると思われる。

MHD 発電プラントは周知のとおり, 図 21 のとおり MHD 発電機と従来の火力発電機を組合せることになる。したがって理想としては MHD 発電機を出た燃焼ガスがボイラーに入っている以前にシード物質を回収除去することが望ましい。しかしここで対象とした場合には, K_2CO_3 と KOH の析出開始温度に大きな差があるため, 一ヶ所で確実な回収を行なうことは不可能である。

以上の観点からすれば, K_2CO_3 の融点以上 1600°K 以下の所に第一段の回収装置を設け, 800°K 以下の所に第 2 段の回収装置を設け, 前者で炭酸カリウムを, 後者で炭酸カリウムと水酸化カリウムの混合物を回収するのが妥当と考えられる。

4.2 シードを水溶液の形で添加することに対する考察

上でのべた計算結果によれば, KOH の生成量, 析出開始温度は図 19 に示したとおりシードと共に注入される水の影響を多少

図 20 析出する K_2CO_3 と KOH とのモル比と温度の関係

図 21 MHD 発電プラント系統図

受ける。しかしこの程度の影響は、工学的な見地からすれば、無視し得ると考えられる。一方、燃焼ガスの諸物性値に対する水の影響は、表5に示したとおりで、比熱が高温側で3%程度の変化を示す以外はあまり大きな影響は受けないと推定された。

さらに MHD 発電でもっとも重要な因子の一つである燃焼ガスプラズマ内の電子のモル分率も図11に示したように水の影響はほとんど受けないと推定された。

以上のべたことからすれば、シードと共に注入される水の影響は無視できるかに見えるが、これはガス温度を一定にして論を進めたためである。実際には、燃焼条件を一定とし議論する必要がある。よく知られているように水の蒸発の潜熱は大きいから、注入される水の量と共にガス温度は低下すると見なければならぬ。したがって図2から想像されるように電気伝導度への影響は大きく、注入される水の量と共に、電気伝導度は次第に減少すると見るべきである。同様なことは燃焼ガスの物性値についてもいえることで、これらの値は、図12に従って変化するはずである。

これらの水の影響は、厳密には蒸発の潜熱および解離熱によるので、MHD 発電プラントの規模、各機器の構成などが定まれば具体的に数値化できるが、本報ではシード物質の析出状況の検討を主眼としたため、この問題に関する詳細な検討は行なわなかった。ただ一般論としては、シードと共に注入される水の量は少ないほど有利であるから、できれば粉体のままシード添加をするのが理想的である。現状では粉体でシードすることは、常に一定の電気伝導度を得るという観点から困難なようである¹⁰⁾。

5 結 言

これまでに報告したカリウム化合物の諸物性値をもとに、天然ガスをを用いたカリウムを含む燃焼ガスの化学平衡状態および熱力学的諸定数の計算を行ない、ほぼ次のような推論を得た。

(i) 上記燃焼ガスから析出するカリウム化合物は、炭酸塩および水酸化物であり、前者はガス温度 1600°K、後者は 800°K 付近で、燃焼ガス中の分圧と飽和蒸気圧が等しくなる。

したがって上記温度付近において、それぞれの物質のガス系から分離析出が起こるものと推定された。

(ii) 水酸化カリウムの生成量は、シードとともに注入される水の量の増減にしたがって増減するが、本計算の条件では生成析出する炭酸塩に対する水酸化物の割合は最高 0.38 mol% である。すなわち析出物はすべて炭酸塩として取扱っても工学的には問題はないと推定された。

(iii) 物性値の計算結果より、比熱比と断熱指数は 2000°K 付近から異なり始め、その差は温度と共に大きくなる傾向を示した。この事実より 2000°K を越す付近から、ガス組成の解離の影響が現われはじめるものと推論された。

なお本計算に用いた炭酸カリウムおよび水酸化カリウムに関するデータは昭和 43, 44 年度大型工業技術研究開発委託費により行なった研究の結果得られたものである。

10) 日本原子力産業会議編, “MHD 発電調査団報告書”(昭 44 -3)。

異なる方法で還元増感された臭化銀粒子の写真作用の比較と還元増感の機構の考察^{*1,*2}

(昭和 45 年 10 月 15 日 受 理)

谷 忠 昭^{*3}

0.7~0.8 μ の八面体臭化銀粒子を用いて銀熟成を行ない、既報の塩化スズによる還元増感の結果と併せて、還元増感の機構を考察した。塩化スズの還元増感の場合には、増感がまだ認められない弱い熟成段階でも金補力で著しくかぶり、すでに荷電を持たない銀核 (Ag_n) が形成されていることを示唆していた。銀熟成の場合には、弱い熟成ですでに著しい増感を示したが、金補力でかぶらずプラス荷電の銀核 (Ag_m^+) の形成を示唆していた。フェノサフランの減感は、塩化スズの弱い熟成では抑制され、強い熟成では促進された。一方銀熟成では、減感熟成の弱いとき促進され、強い熟成で抑制された。この結果は、塩化スズの強い熟成と弱い銀熟成の場合に Ag_m^+ が形成され、エレクトロン・トラップとして作用して増感すると説明された。一方、塩化スズの弱い熟成と強い銀熟成では、 Ag_n が形成され、ホール・トラップとして作用する。低照度露光でみられるフェノサフランの著しい減感、塩化スズの弱い熟成で抑制されたが、弱い銀熟成では抑制されなかった。これは上記の考察を支持している。

1 緒 言

既報においては、八面体純臭化銀粒子を含む乳剤を用い、塩化スズによる還元増感の機構を検討した¹⁾。本研究では、同じ乳剤を用い、銀熟成により還元増感し、塩化スズによる還元増感の挙

動と比較し、還元増感の機構を考察した。

一般に、銀核は次の過程で形成されると考えられる。

したがって、銀核の形成を促進するためには、 Ag^+ と e^- のいずれか一方または両方を過剰に供給し、乳剤を熟成してやればよい。銀イオンを過剰に乳剤に供給して熟成し、乳剤中に小さい銀核を形成させる方法を銀熟成という。塩化スズのような強い還元性物質を加えて乳剤を熟成する方法は、乳剤に電子を過剰に供給して銀核の形成を促進する方法に該当すると考えられる。

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究(第48報)」とする。

*2 前報(第47報)、谷 忠昭、日写、34, 9 (1971)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フイルム(株)足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) 谷 忠昭、工化、73, 2574 (1970)。