

流動層内粒子混合/分離特性の化学ループプロセスへの応用

幡野 博之

Application of Segregation/Mixing in Gas-Solid Fluidized Beds for Chemical Looping Process

Hiroyuki HATANO

Abstract

Experimental studies were conducted on char mixing and separation in bubbling fluidized beds for fuel reactor of the chemical looping combustion and gasification. Good mixing promotes smooth heat transfer from the carrier particles to the char, providing the heat necessary for pyrolysis and gasification, which are endothermic reactions. In addition, the gases generated from the char come into good contact with the carrier particles, thereby promoting the reduction of the metal oxide. On the other hand, well mixed char in the fluidized bed flows out directly to downstream reactors. For example, in the chemical loop hydrogen production process, the char enters the hydrogen production column or air reaction column. The effluent char produces CO and CO₂ either by water gas shift reaction or combustion. This causes a decrease in hydrogen purity and carbon dioxide recovery. In this study, we experimentally investigated particle mixing and segregation in the incipient fluidized beds, whether coarse particles were staying or ascending in the bed, and measured the particle ascending velocity as well. Then, the forces acting on the low density coarse char particles were clarified. The results obtained in the incipient fluidized bed were extended to the development of a model for char particles to ascend or descend in an violently fluidized bubbling beds. The emulsion phase of a fluidized bed was assumed to be the same as the minimum fluidization state. A model of segregation and mixing in a fluidized bed was also developed, and the conditions were clarified that show the downward velocity faster than the upward velocity of the floating particles.

1. 研究の背景と目的

地球温暖化を抑制する二酸化炭素削減技術として、再生可能エネルギーの利用などが進められてきている。しかし、当面は化石燃料を使った発電等のエネルギー発生装置を使わなくてはならない。2022年、EUでは風力発電や太陽光発電が想定より大きく発電量を減らしたことで、ロシア-ウクライナ戦争の影響によるエネルギー価格の高騰、ロシアからの天然ガス供給停止といった要因により、生存に関わる事態も引き起こしかねない状況が生じている。このことから当面は化石エネルギー資源に依存しなくてはならないことは明らかといえる。

大規模発電の場合、高効率化に加えて、二酸化炭素を地下や海洋に貯留する CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) も技術開発の目標とされてきた。しかし、二酸化炭素の分離・回収には新たなエネルギーが必要であり、大幅な効率低下をもたらすことから CCS に資する革新的な技術が求められている。このような状況の中、1980年代に日本から発信された化学ループ燃焼法 (CLC: Chemical Looping Combustion) は、燃焼反応を多孔質粒子に担持した金属の酸化反応を行う空気反応塔 (AR: Air Reactor) と、燃料を使って酸化金属の還元反応を行う燃料反応塔 (FR: Fuel Reactor) の2工程に分けることで、二酸化炭素の分離・回収に必要な追加のエネルギーを不要としている[1, 2, 3]。FRでは酸化金属中の格子酸素が高温で還元性の炭化水素ガスと反応し、発生するガスは二酸化炭素と水だけとなる。また、還元された金属がARに移動して空気中の酸素と反応して熱エネルギーを発生する。その際、気相中には炭化水素が含まれていないため Prompt-NO_x が生成しないという特徴も有しており、二酸化炭素回収を含めても高効率とされている。純粋な水素を製造するために水素生成塔 (HR: Hydrogen Reactor) に水蒸気を供給してスチームアイアン反応を起こす。このような特徴に注目が集まり、欧米での研究が急速に増え [4-6]、EU、米国、中国、韓国などで重要な燃焼技術としての研究開発が積極的に進められてきた。これは、北米では原油増進回収用 (EOR:

Enhanced Oil Recovery) の二酸化炭素需要が元々あることや、EU 付近では北海などに膨大な地下帯水層があり、ノルウェーでは百万トン規模であるが商業的二酸化炭素隔離が行われているためである。当初、天然ガスを燃料とした化学ループ燃焼法による発電の研究が行われて来たが、ガスタービン発電の高効率化（高温化）に伴って付加的な二酸化炭素回収コストを含めても優位性を失ってきている。そのため、二酸化炭素排出原単位の大きい石炭などの固体炭化水素燃料をターゲットにしてクリーンな燃焼システムを目指した研究開発が行われている。EU では大学だけでなく、企業も独自に熱出力 3MWth クラスの実証機を建設・運用している。また、我が国でも石炭を使った CLC の開発プロジェクトが進められた。しかし、実用化のためにはプロセスの中核を為す結晶格子中に酸素原子を吸・放出する格子酸素キャリア粒子の開発・選定が重要となる。これには天然鉱物の選定や機能性多孔質セラミックス粒子の開発が含まれるが、耐久性や繰り返し反応性、さらに、製造コスト面から最終的なキャリア粒子は探索途中といえる。これについても、多くの研究機関で開発が精力的に続けられている。

我が国でも今後の日本企業の海外展開を考えると二酸化炭素回収の技術オプションを確立し国際的な競争力を維持しなければならない。このため、改めて研究開発を開始し、2010 年度には大規模発電用に石炭を使う燃焼・ガス化法を対象とした調査研究を実施し、高効率性を確認している。また、都市ガスを用いた産業用ボイラーは発電用に比べて小型であり、二酸化炭素の分離・回収は難しいが、販売数は 3 桁程度多い。そのため、二酸化炭素の回収を可能とする CLC の導入を目指して開発を行っている。

CLC で石炭等の固体燃料を使う場合、揮発分に較べて反応速度が圧倒的に遅いチャーを完全に反応させる必要がある。そのため、燃料反応塔内 (FR) に十分な時間、保持しなくてはならない。流動化とガス化を促進するために水蒸気や二酸化炭素を供給するが、格子酸素キャリアが存在する場合には水蒸気ガス化や CO₂ ガス化より反応速度が速くなることが報告されている[7]。そのため、チャー粒子を反応装置内に均一に分散させ格子酸素キャリアによる加速効果を高めたい。しかし、低コスト化のために、格子酸素キャリア粒子としてイルメナイト等の天然鉱物を使う可能性が高い。イルメナイトの粒子密度は 4600kg/m³ と非常に重たく、軽いチャー粒子は層表面付近に浮上してくる可能性がある。この場合には反応速度の加速効果が発揮されない。一方、チャーが格子酸素キャリア粒子流動層内に一様に分散する場合、チャーが格子酸素キャリア粒子と共に空気反応塔に送られてそこで燃焼し、二酸化炭素回収率が低下する可能性が高い。

Lyngfelt[8]は Table 1 に示す様な種々の石炭利用化学ループ燃焼ベンチプラントにおける試験結果をまとめている。この中で、Darmstadt 大学の 1 MW プラントの結果を見ると、微粉炭 (PC) を供給した場合、50%程度の微粉が飛び出しによって装置下流に流出していた。一方、8 mm アンダーの粗粉炭 (LC) を供給した場合、50%程度が空気反応塔で燃焼した。

微粉炭の飛び出しはサイクロンのような回収装置を付加することで対応出来るが、空気反応塔への流出を防ぐために CS (Carbon Separator) などの設置が必要となる。しかし、Darmstadt 大学のシステムでは CS が設置されていたにもかかわらず、粗粉炭では CS が機能していなかった可能性がうかがわれる。

これまで、沈降性や浮上性粒子 (Jetsam, Flotsam) の混合・分級については多くの研究が行われ、粒子混合や分級条件などが明らかになってきた[9]。一方、激しい流動化状態では微粉や粗粉の浮上性粒子に関する混合と分級については不明な点が多い。また、粉粒体を利用した健康維持装置の研究において、気泡流

Table 1 Test results from large scale bench plants for Coal combustion [2]

	Alstom	Darmstadt		Charlmers			CSIC
Plant Capacity	3 MW	1 MW*	1 MW	100 KW			50 kW
Fuel	Coal	PC	LC	PC	PC	PC	IC
Lattice Oxygen Carrier	CaSO ₄	ilmenite	ilmenite	ilmenite	ilmenite +Mn ore 1	ilmenite +Mn ore 2	ilmenite
Carbon capture η _{CO₂} [%]	96	80	44-52	98-99	99	99	90
Carbon loss by elutiration 1-η _F [%]	0.5	50	5	35	26-46	8-12	7
Oxygen demand Ω _{OD} [%]		20 (26-38)	22-28	17-25	8.5-18	11-17	10
Δ P [kPa]			7.5	14-25			9
Inventory [kg/MW]		156	105	300-500			480
T _{FR} [°C]		900	920-950	965-980	960-974	970-980	990

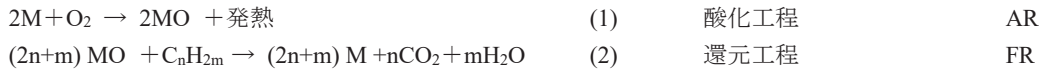
* not isothermal PC: pulverized coal < 90 μm , LC: Larger Coal <8 mm
IC: Intermediate sized coal 90 - 300 μm

動層の温浴効果と粒子の刺激効果を検討し、粒子噴流を使った刺激効果の検討も行った。その結果、粒子径が小さい場合は温浴効果が高いが刺激効果は小さく、一方、粒子径の大きな場合では刺激効果は高かったものの温浴効果が小さくなったが、これは、粒子の接触頻度の差と、個々の粒子が持つ運動量の差から説明できた [10]。温浴効果と刺激効果の両方を同時に得るために、激しく流動化する微粒子流動層中に粗粒子を良く混合させる必要がある。

本研究では地球温暖化対策から健康維持にも関係する、比重差と粒子径の差が大きな混合粒子系における粒子混合や粒子の分離特性に関わる機構を明らかにすることを目的としている。そのため、粒子の混合/分離が大きく影響する化学ループ燃焼/ガス化について概説した後、最小流動化状態における浮上性の粗大粒子や微粒子の浮上と沈降について実験的に検討を行い流動層内における浮上と沈降のメカニズムを明確にする。さらに、激しく流動化したフリーバブリング時の粒子の浮上分離や混合についても実験的に検討し、この状態におけるモデルを提案した。

2. 化学ループ燃焼と化学ループガス化反応:

化学ループ燃焼システム：金属 M と空気中の酸素が、酸化金属 MO と燃料 C_nH_{2m} がそれぞれ酸化工程と還元工程で以下のように反応する。



酸化工程では 800~1300°Cの熱を発生しながら金属酸化物粒子 MO を得る。これは還元工程に運ばれ、燃料によって金属 M に還元される。金属としてニッケルや鉄が想定されており数百°Cの熱でも還元が可能である。そして二酸化炭素 CO₂ と水蒸気 H₂O を生成する。排ガスには NO_x 等の有害物質が含まれないために露点以下まで熱回収が可能であり、水分の凝縮により純粋な二酸化炭素を回収できる。

化学ループガス化：還元工程ではガスと格子酸素のモル比によって、(3)~(9)の反応が起きる。これはある意味で、化学ループ部分燃焼ともいえる。また、空気反応塔 AR と燃料反応塔 FR に加えて水素生成塔 HR を加えると、純粋な水素を製造することができる。Fig. 1 は水素製造のために FR と AR の間に水素生成塔 (HR: Hydrogen Reactor) を加えた 3 塔式の概略図で、ここでは(7)式のスチームアイアン反応により純粋な水素を製造することを目指している [9]。

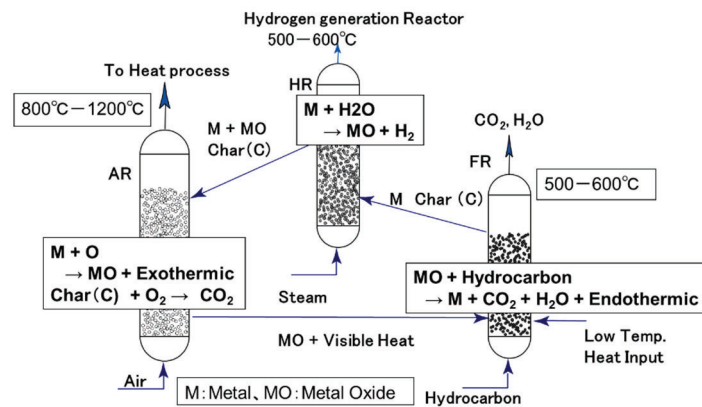
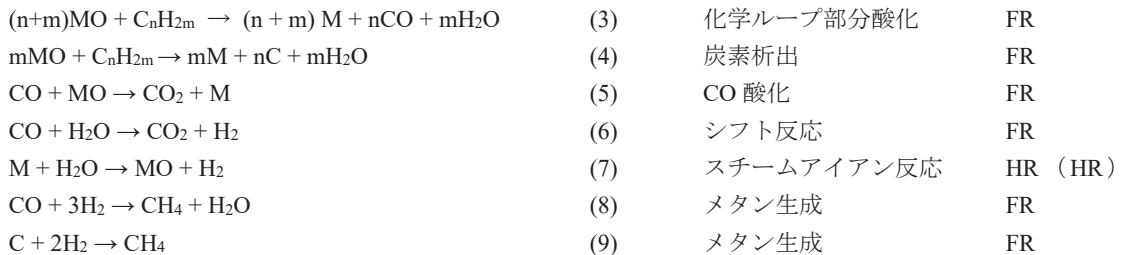


Fig. 1 Schematic diagram of Chemical Looping System



反応条件を変えることで単純な化石燃料の燃焼だけでなく、ガス化を行うことが可能となる。特に石炭等の固体燃料を使う場合、ガス化することも高効率発電のためには重要となる。しかし、揮発分に比べて反応速度が圧倒的に遅いチャーを完全に反応させるためには、燃料反応塔内に十分な時間、保持しなくてはならない。流動化とガス化を促進するために水蒸気や二酸化炭素を供給するが、格子酸素キャリアが存在する場合には水蒸気ガス化や CO₂ ガス化より反応速度が速くなることが報告されている[4]。そのため、チャー粒子を反応装置内に均一に分散させ格子酸素キャリアによる加速効果を高めたい。しかし、低コスト化のために、格子酸素キャリア担体粒子としてイルメナイト等の天然鉱物を使う場合、イルメナイトの粒子密度は 4600kg/m³ と非常に重たく、軽いチャー粒子は層表面付近に浮上してくる可能性がある。この場合には反応速度の加速効果が発揮されない。

3. 実験

3.1 実験装置および方法

本研究では流動層内における浮上性微粒子ならびに粗粒子についての混合・分離のメカニズムを明らかにするため、最小流動化状態付近での粒子浮上を左右する因子と、これを基にフリーバブリング状態での粒子浮上や混合を左右する条件を明らかにするための実験を行った。実験に使用した 5 種類の流動層の諸元と粒子 1 個を放出する粒子放出器について以下に示す。

3.1.1 流動層

混合・分離実験には 5 種類の流動層を使用した。概略図や説明は関連する部分で行うため、ここでは寸法のみ示す。

- (a) 小型 2 次元流動層：100 μm 以下の浮上性微粒子の混合・分離実験用
幅 50 mm, 奥行 5 mm, 高さ 600 mm (300 mm~600 mm : 拡大部で飛出し抑制に使用)
- (b) 2 次元流動層：浮上性粗粒子の混合・分離実験用
幅 300 mm, 奥行 10 mm, 高さ 1000 mm
- (c) 矩形流動層：浮上性粗粒子の混合・分離条件の確認用, 層表面での横方向移動速度測定用
幅 400 mm, 奥行 100 mm, 高さ 600 mm
- (d) 小型 3 次元流動層：浮上性粗粒子の最小流動化状態付近での混合・分離条件確認用
内径 40 mm, 高さ 600 mm
- (e) 2 次元流動層：浮上性粗粒子向け混合・分離促進機構の有効性確認用
幅 280 mm, 奥行 20 mm, 高さ 600 mm

3.1.2 粒子放出器

浮上性粗粒子 (cF: coarse flotsam) の放出器は Fig. 2 に示す様に 1/8 インチ管とその中通した Φ1 mm の針金から構成される。針金の先端を細く削ることでチャー模擬粒子を固定できる様にしている。最小流動化状態に保った流動層に模擬粒子を所定の深さまで沈め、針金を引くことで流動層内に浮上性粗粒子を放出する。なお、粒子放出時に模擬粒子が管に当たらないように先端部分は曲げてある。

浮上性微粒子 (fF: fine flotsam) を放出する場合は放出器の構造は粗粒子とほぼ同じであるが、1/8 インチステンレ

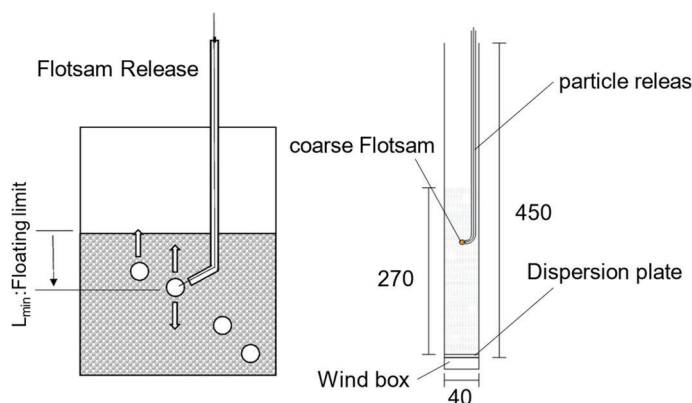


Fig. 2 Schematic diagram of coarse flotsam particle release

ス管内に先端封止テフロンチューブ (1/16 インチ) を挿入している。粒子 1 個を放出するのではなく、少量の粒子群を押し出すためである。粗粒子の場合と同様、最小流動化状態に保った 2 次元流動層内の所定の深さに放出器先端を沈める。テフロンチューブを押し出すことで浮上性粒子群を流動層内に放出する。

3.2 使用粒子と実験方法

使用粒子：

Table 2 は本実験に用いた流動媒体の性状を示したものである。プロジェクトで想定している格子酸素キャリア粒子は天然鉱物のイルメナイトで、粒子密度が 4600 kg/m^3 、粒子径が $0.1\text{-}0.2 \text{ mm}$ である。そのため主としてジルコニアボールとユニビーズを模擬流動媒体として用いた。また、ガラスビーズは粒子密度がほぼ人工格子酸素キャリアと同じ 2600 kg/m^3 であることから選定した。**Table 3** に浮上性粗粒子と微粒子の物性を示す。浮上性粗粒子, cF, は表に示す 5 種類を選んだ。粒子密度が 1000 kg/m^3 で粒子径が 6 mm と 3 mm 、また、粒子径は $3\text{-}9 \text{ mm}$ であるが、粒子密度が極端に軽い 20 kg/m^3 のポリスチレン球を選んだ。

浮上性微粒子, fF, として 3 種類選んだ。これは、粒子密度が 700 kg/m^3 の中空ガラス球で、ふるいわけにより粒度分布を調整している。

実験方法 1. (最小流動化状態付近での混合と分離)：

最小流動化状態に保った(d)の小型 3 次元流動層内に Fig. 2 に示す方法で 1 個の浮上性粗粒子を放出し、浮上するか沈降したままかを判定することで浮上性と沈降性の条件を検討した。1-2 分経過しても層表面に放出した粒子が現れない場合は、浮上限界深さより深いと判定する。

Fig. 3 は最小流動化状態の 2 次元流動層に微粒子放出器を使って微粒子を供給した時の様子を示している。放出器内の一定量の微粒子を、テフロンチューブを使って押し出し、微粒子の拡がり具合をデジタルビデオカメラの動画機能を使って観察した。

Table 2 Properties of bed materials

Name	Material	d_p [mm]	ρ_p [kg/m ³]	
Zr	Zirconia	0.1	6000	BM1
UB	Uni beads	0.1	4200	BM2
GBL	Glass beads L	0.39	2600	BM3
GBS	Glass beads S	0.18	2600	BM4

Table 3 Properties of Flotsam used

Name	Material	d_p [mm]	ρ_p [kg/m ³]	
BB	Ball Bullet	6	1000	cF1
PP	Polypropylene	3.2	1000	cF2
PSs	Polystyrene	9	20	cF4
PSm	Polystyrene	5.5	20	cF5
PSL	Polystyrene	3	20	cF6
HG5	Hollow glass beads	< 0.05	700	fF1
HG7	Hollow glass beads	0.05 _ 0.07	700	fF2
HG9	Hollow glass beads	0.07 _ 0.1	700	fF3

cF: coarse Flotsam, fF: fine Flotsam

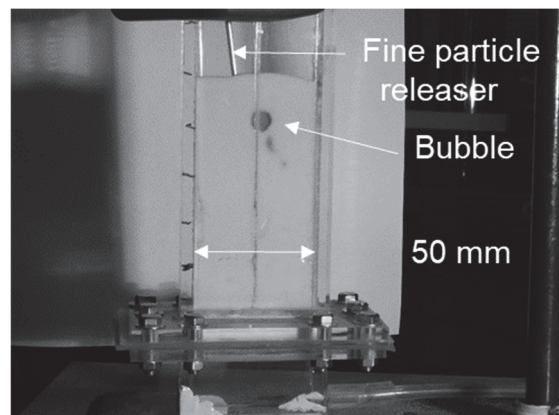


Fig. 3 Image of light fine particle release into fluidized bed

実験方法 2. (流動化状態での混合と分離) :

Fig. 4 はユニビーズを激しく流動化した(b)の2次元流動層内に浮上性粗粒子としてBB弾を投入し、混合と分離の状況を観察した時の様子を示している。ここでは、画像処理ソフトで黄色いBB弾を強調している。コマ毎の移動状況を調べることで混合していく原因を判断出来る。

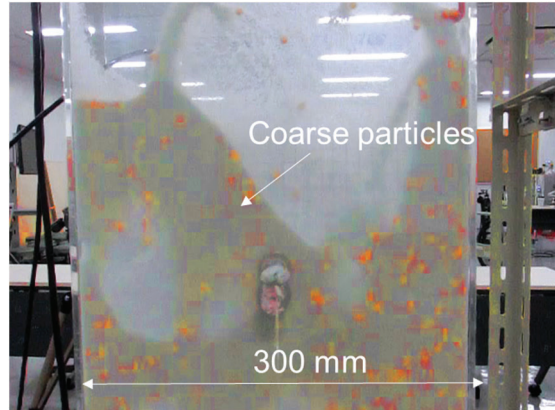
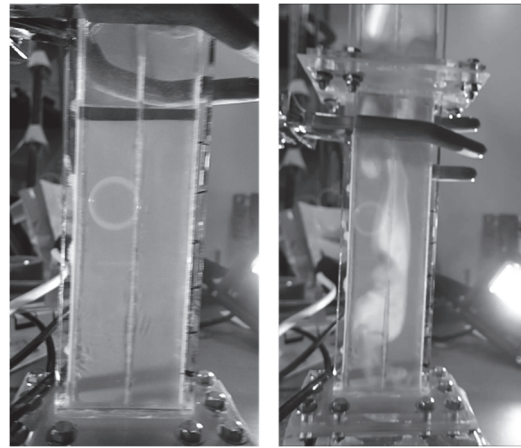


Fig. 4 Large flotsam distribution in gas-solid fluidized bed

浮上性微粒子を調べる場合、Fig. 5 の様に直径 0.1 mm のジルコニア粒子層の上部に直径が 0.1 mm 以下で黒い中空ガラスビーズをそっと充填する。急激に空気を流し 1 分以上激しく流動化した後に流動化を急停止する。その後、表面から粒子を吸引し層内軸方向微粒子濃度分布を検討する。また、全体の明度分布からも微粒子の混合状況を判断できる。



(a) Before fluidization (b) Free bubbling

Fig. 5 Fine flotsam distribution in gas-solid fluidized bed

4. 実験結果と考察

4.1 最小流動化状態付近での粒子混合と分離
3次元流動層における浮上性粗粒子の混合と分離 :

2次元流動層による観察から流動媒体粒子密度が高くなるに従って浮上性粗粒子は浮上し易くなり、一部は層表面にしばらく留まることがあった。しかし、多くの粗粒子は流動媒体粒子の流れに乗って、そのまま下降していく。特に、層表面から飛び出した流動媒体が粗粒子上に降り積もるような時は比較的スムーズに層内に沈み込んでいった。このような結果が何によって左右されるか、その因子を明らかにするため、3次元流動層の最小流動化状態付近で、粗粒子の浮上しなくなる条件を Fig. 2 に示した粒子放出器を用いて探ることにした。具体的には粒子放出器に取り付けた粗粒子を放出してから 2-3 分経過した後でも層内に留まっている場合は浮上限界以下とし、浮上するようになるギリギリの深さを「浮上限界深さ、 L_{UL} 」を種々の粒子を用いて検討した。

Fig. 6 は横軸に浮力 F_b を取り、縦軸に浮上限界深さ L_{UL} を取った図である。Fig.6 (a)はガス空塔速度を最小流動化速度に保ったときの結果で、浮力が增加するに従って深いところにある粗粒子でも浮上するようになることが分かる。Fig.6 (b)はガス空塔速

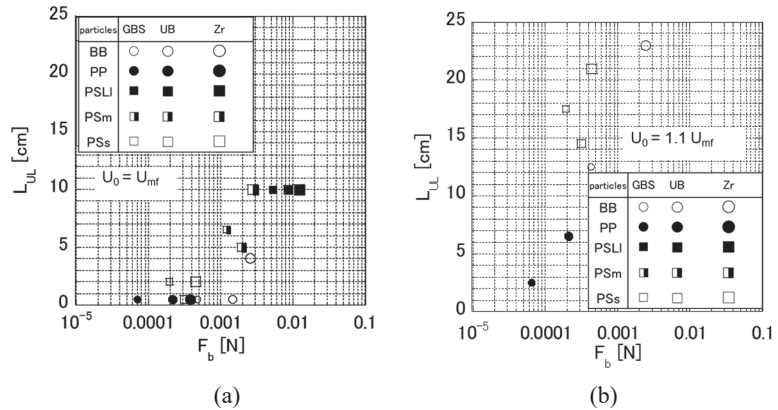


Fig. 6 Whether coarse flotsam will float or remain in the incipient fluidized bed.

度 U_0 を最小流動化速度 U_{mf} の 1.1 倍 ($U_0 = 1.1 U_{mf}$) とした時の結果である。この場合は多くの粒子は浮上するようになり、浮上限界を示す粒子が少なくなっている。

以上の結果から、エマルジョン相内における粒子の混合・分離には以下の様なメカニズムが働くと考えられる。

浮上性粗粒子の浮上限界：

エマルジョン相内の浮上性粗粒子には Fig. 7 に示す様な浮力 F_b と重力粒子層としての圧力 F_w がかかっている。この状態で粗粒子が浮上するためには、さらに、粗粒子上部の流動媒体を左右に押しのけないといけない。浮力と粗粒子の放出位置にかかる粒子層圧 F_w を使って各粒子の浮上限界を整理した結果を Fig. 8 に示す。実線は浮上限界線で、この線より右側になる粗粒子は浮上する。また、 $U_0 = 1.2 \sim 1.3 U_{mf}$ になると、ほとんど全ての粗粒子が浮上していた。

粒子層圧 F_w と浮力 F_b との関係は以下の様になっていた。

$$F_w = 10 F_b \quad U_0 = 1.0 U_{mf} \quad (10)$$

ここで

$$\text{浮力:} \quad F_b = (\rho_f - \rho_s) (\pi D^3 / 6) g \quad (11)$$

$$\text{粒子層圧:} \quad F_w = \rho_f (\pi D^2 / 4) g h \quad (12)$$

また、ガス速度が大きくなると、より小さな浮力で浮上するようになった。

$$F_w = 100 F_b \quad U_0 = 1.1 U_{mf} \quad (13)$$

ここで、 ρ_f : 粒子層密度、 ρ_s : 浮上性粒子密度、 D : 粒子径 $F_w < F_b$ にあれば粗粒子は層内を上昇するはずであるが、浮力は粒子層圧の 1/10~1/100 と釣り合っており、より小さな力で浮かび上がる。これは、空隙層内を流れるガスの抗力 (R : drag force) が働いているためと考えられ、そのため、浮力自体は小さくても粗粒子はエマルジョン相内を上昇するといえる。実験では球形粒子を使ったが、実機のように不定型な粒子を使う場合はもう少し大きな浮力を持たないと層内を上昇しないと考えられる。

Fig. 9 は深さ L の位置で浮上性粗粒子を放出した時の粗粒子上昇速度 V を示したものである。粗粒子上昇速度 V は放出時から層表面に到達するまでの所要時間から求めている。PSm については非常にばらついているが、その他の粒子は層表面付近を除いて 2-3 cm/s 以下の上昇速度となっている。このことは、エマルジョン相が全体としてこの速度以上に下降していれば浮上性粗粒子は層内を下降し、円滑な混合を促進できることを示している。

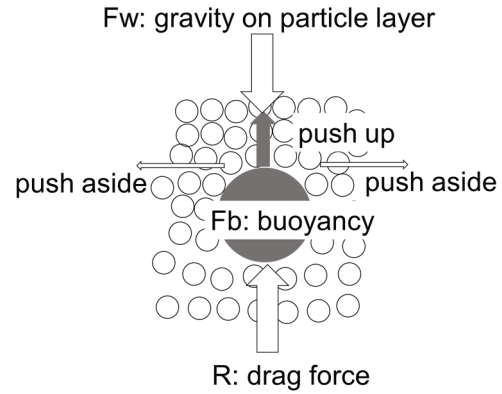


Fig. 7 Forces balance acting on coarse flotsam surface.

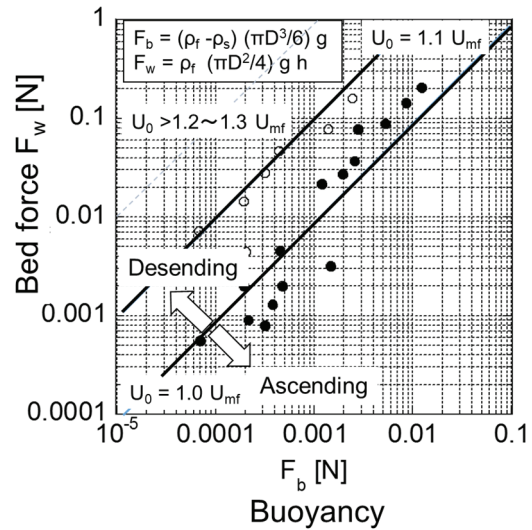


Fig. 8 Relation between bed force F_w and buoyancy F_b of coarse flotsam.

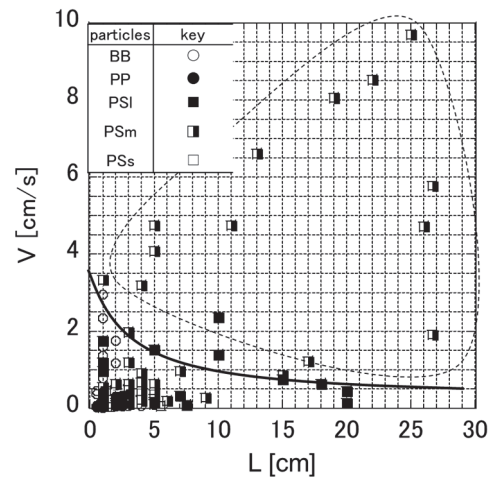


Fig. 9 Relation between the release height coarse flotsam and the ascending velocity.

浮上性微粒子の動き：

Fig. 10 に最小流動化状態に保った Zr 中に HG5 を投入した時の連続写真を示す。(a)では浮上性微粒子の放出時に、単一気泡の生成が観られ、多くの浮上性微粒子は気泡内に含まれていることが分かる。(b)になると気泡は放出器の影響で変形しながら層表面に到達し、層表面が盛り上がっている。ウェーク部の浮上性微粒子の一部は層内に残り残されている。(c)になると気泡破裂により浮上性微粒子が層表面に広がるが、層内に残り残された微粒子は層内にそのまま留まっている。(d)は微粒子放出後7秒以上経過した時の映像である。放出器を抜き取ったため少し形状が変わっているが、当初、層内に含まれた微粒子は、ほとんどそのまま層内に留まっている。層表面の直下で浮上性粗粒子が横に広がり、層内に少し潜る様子が観察されているがこれは放出器引き抜きの影響と想定される。

気泡のバルジ（頂部）とウェイク（下部）の粒子は気泡の動きで上昇するが、ウェイクの粒子は一部が **shedding** と呼ばれる粒子放出によって層内に放出され、そのまま層粒子の動きに追従するようになる。

浮上性微粒子の浮上限界：

エマルジョン相内にある浮上性微粒子も粗粒子と同様な力が働くと考えられるが、層表面近傍を除くと、どの深さでも層表面にまで浮上することが無かった。これは、軽い微粒子ということで浮力が小さいこと、さらに空気流れによる抗力も小さい。そのため、重い層粒子を押し上げる力が足りないため、微粒子の浮上には **Fig. 11** に示す様に微粒子が通り抜けられる程度の粒子間隙が必要になると考えられる[9]。

実際には付着力などが働くため、粒子層内を上昇することはさらに難しいといえる。また、仮に上昇できたとしても激しく流動化している場合は、上部の粒子層の粒子間隙が十分に広がっていないことも多く、微粒子の上昇が妨げられると考えられる。

これらのことから浮上性微粒子は一旦層内に入り込むとスムーズに上昇できないといえる。

4.2 流動化状態での浮上性微粒子の混合と分離
浮上性粗粒子の層内挙動：

Fig. 12 は GBL に浮上性粗粒子として直径 6 mm の BB 弾を混入した場合の動画から切り出した映像で、層の上半分を映したものである。下段の写真は上段の写真を Adobe Photoshop に取り込み BB 弾のオレンジ

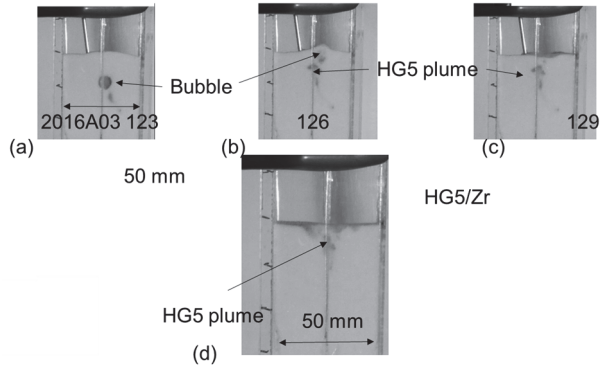


Fig. 10 Fine flotsam below single bubble were staying in the lower part of the incipiently fluidized zirconia fluidized bed.

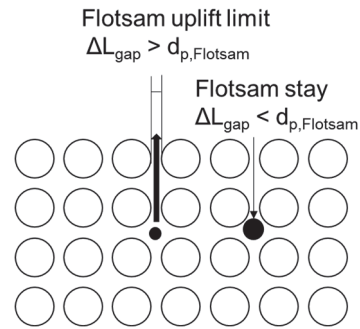


Fig. 11 Mechanism of fine flotsam staying in the fluidized bed.

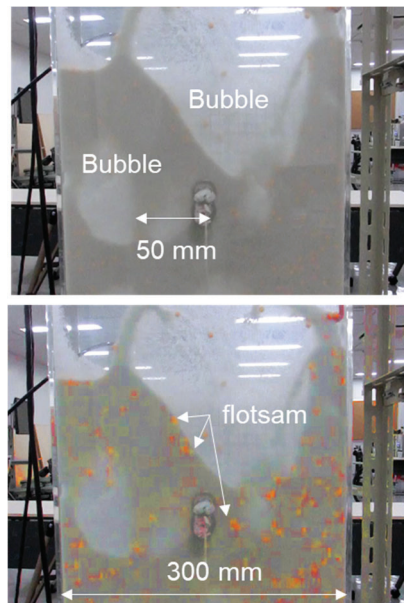


Fig. 12 Behavior of coarse flotsam in the upper section of the fluidized bed at $U_0 = 0.4$ m/s.

ジ色を強調している。層表面から層上半分までオレンジ色の粗粒子が分布しており良く混合しているといえる。

Fig. 13 は同じ条件で捉えた層下部の映像で左右の写真で 1/15 s ずつの時間差がある。确实に対応していると思われる下降している粗粒子を白い矢印で結んでいる。上昇している粗粒子の動きは速いため、肉眼では対応関係を明らかにすることは出来ない。これらはいずれも底部まで浮上性粗粒子が良く分散しているといえる。

また、映像では分かり難いが、気泡の上部(バルジ)に存在する粒子の多くは上昇し、気泡下部(ウェイク)の粒子は気泡の動きに追従するが、その位置に留まる粒子や下降する粒子も多い。

これらのことから、エマルジョン相内に入った浮上性粗粒子は周辺の流動媒体粒子の動きに追従するものが多いといえる。

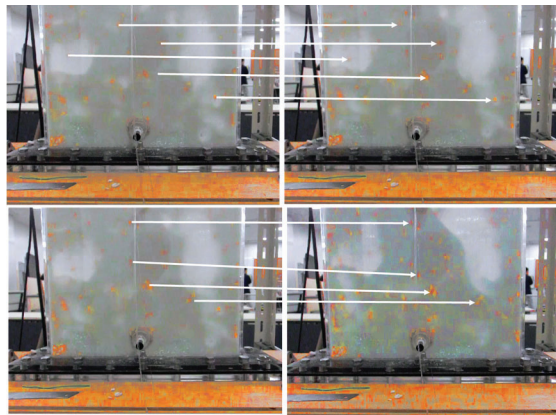


Fig. 13 Behavior of coarse flotsam in the lower section of the fluidized bed at $U_0 = 0.4$ m/s.

浮上性微粒子の層内挙動

Fig. 14 は流動媒体粒子として Zr (BM1)、浮上性微粒子として HG9 を使い、実機の FR に近いガス空塔速度である 0.4 m/s で 1 分以上流動化し後に急停止した時の流動化前後と流動化中の様子を示している。

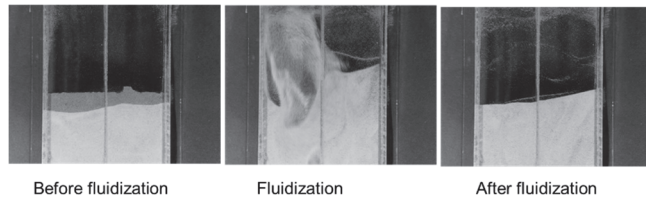


Fig. 14 Fine flotsam mixing/separation in zirconia particle fluidized bed

左から流動化前、流動化中、流動化急停止直後の様子である。流動化中

も流動化停止後も層表面にはほとんど中空ガラスビーズ層は見られないため、微粒子は層内に良く混合していることが分かる。この後、層表面から少しずつ粒子を吸引してサンプリングし、水で混合・静置することでキャリア粒子と微粒子を分離した際に撮影したサンプリング瓶の写真を **Fig. 15** に示す。サンプリング位置は、左から層表面付近、層底部からの高さが 10 - 12, 8 - 10, 6 - 8, 4 - 6, 2 - 4, 0 - 2 cm である。底部の白色部分はキャリア粒子で、その上部の灰色部分は中空ガラスビーズである。層内のサンプル位置により灰色を示す厚さは多少変わるが、ほぼ等しい。そのため、激しく流動化した場合でも層内で微粒子はほぼ均一に混合されている。

Fig. 16 は左の図が激しく流動化する前の様子で灰色部分の厚みは中空ガラスビーズの充填量を示している。右の図は、流動化急停止後、2 時間ほど最小流動化速度付近でわずかに気泡が生成する程度に空気を流

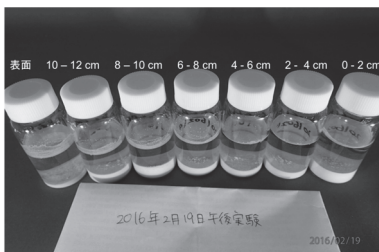


Fig. 15 Axial distribution of fine flotsam after mixing/separation. White part: Zirconia particle layer Gray part: Fine hollow glass beads layer.

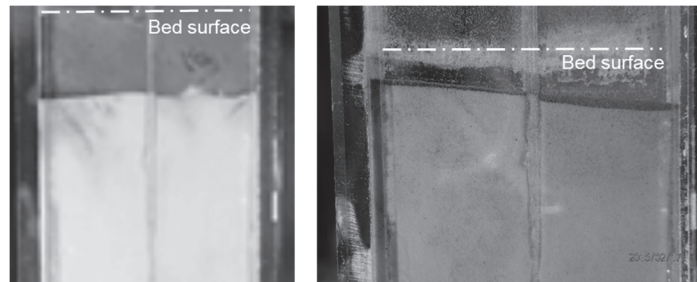


Fig. 16 More than 50 % of fine flotsam were elutriated from the fluidized bed.

し、微粒子を層上部に分離させるた後の様子を示している。混合操作を行う前後の写真で、中空ガラスビーズの残存状況を示している。この高さから微粒子は流動化前より減少しており、微粒子は系外に飛び出していった量が推測できる。写真からは1-2分の流動化時間で50 - 80 %程度の微粒子が系外に飛び出たと推測できる。ただし、層内はまだ灰色を呈しているため微粒子が残っていることがわかるが、層内の残存量はそれほど多くは無いといえる。いずれにしろ、微粒子の飛び出しを防ぐためには装置上部にサイクロンなどの微粒子回収機構が必要となる。

Fig. 17 は流動媒体として Zr (BM1)、浮上性微粒子として HG9 を使った時の映像である。ガス空塔速度は 0.4 m/s でプロセス検討における 0.6 m/s に近い激しい流動状態といえる。浮上性微粒子は非常に小さく見にくいですが、白色の Zr 中に分散している黒い微小粒子、あるいは縞模様から判断出来る。右側の図は 293 ms 後の様子であるが、左側の写真に対応する縞模様が観察出来ることから濃厚相内の浮上性微粒子は流動媒体の流れに伴ったままであると言える。

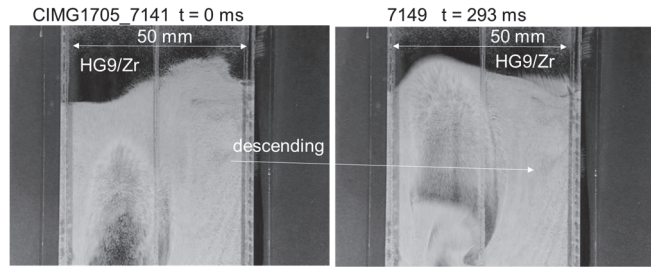


Fig. 17 Fine flotsam behavior in 2D fluidized bed, $U_0 = 0.4$ m/s.

4.3 浮上性粗粒子の混合・分離モデル

浮上性粗粒子はエマルジョン相の平均下降流速が 2~3 cm/s 以上であれば下降する。また、層内を上昇するのはほとんどが気泡上昇に伴うものである。これらを基に混合条件の評価モデルを作成した。

気泡流動層の水平断面（層表面）のイメージを **Fig. 18** に、垂直断面のイメージを **Fig. 19** に示す。この中で、層表面で破裂する気泡が 1 つだけ存在するよう領域を **Fig. 18** のように想定する。これを気泡セルとして考える。Fig. 19 の垂直断面では 1 つのセル内に層表面より小さな気泡が存在し、分散板からの高さに従って合体により気泡成長をしている。

エマルジョン相の粒子は気泡領域で上昇し、その他の領域で下降するとし、平均的な下降流速が浮上性粗粒子の上昇速度より速ければ混合が促進される。

Fig. 20 に示す様に、高さ h における気泡占有体積を考える。これはその位置における気泡上昇速度に気泡セル断面積

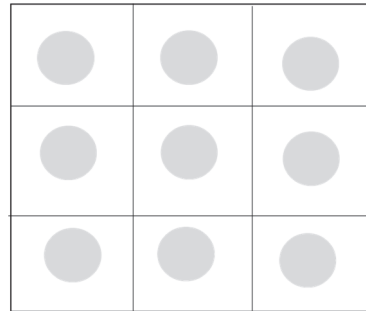


Fig. 18 Schematic of horizontal cross section in fluidized bed

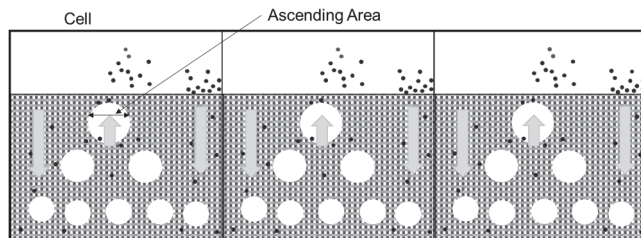


Fig. 19 Schematic image of vertical cross section in fluidized bed

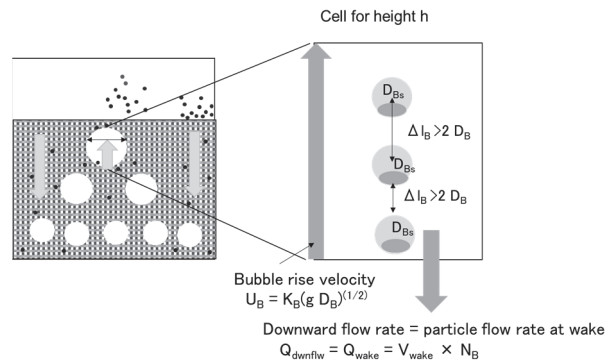


Fig. 20 Concept of bubble occupied volume at height h .

を乗じたものとなる。気泡会合は先行気泡との間に Δl_B 以下の距離があれば合体し、それ以上であれば合体しないと考える。

以上の概念を基に、気泡径推算式と気泡上昇速度から以下の様なモデルを組み立てる。

モデルの条件：

1) 気泡ウェイク部分により流動媒体粒子が上昇、それ以外は下降

2) 気泡径 D_B と気泡上昇速度 U_B は以下の式を用いる

$$D_B = 1.1(U_0 - U_{mf})^{0.6} h^{0.6} D_T^{0.1} / K_B^{0.6} g^{0.3} \quad (\text{Hirama らの式 [11]}) \quad (14)$$

$$U_B = K_B(g D_B)^{0.5} \quad (15) \quad \text{ここで, } K_B = 0.9 - 1.2$$

D_T : 塔径, h : 分散板からの高さ, $U_0 - U_{mf}$: 過剰ガス流速, K_B : (15)式で定義される定数

3) 浮上性粗粒子はエマルジョン相の下降流速 $v_{pd} = 3 \text{ cm/s}$ 以下で下降する

4) 層表面の浮上性粒子は飛出したキャリア粒子が堆積するなどエマルジョン相内に入る

5) **気泡セル** の概念を導入

流動層表面では平均的に特定の場所で気泡が破裂する、この領域を指す。

6) 気泡占有体積 Q_B : 単位時間当たりの気泡占有体積 (=気泡流量)

7) 安定気泡間距離 Δl_B : Q_B 内に複数の気泡が存在する場合の気泡間距離 $\Delta l_B > 2 D_B$ を仮定

$$\text{気泡体積流量 (気泡占有体積)}: Q_B = S_T \times (U_0 - U_{mf}) \quad (15)$$

$$\text{気泡体積 (球を仮定)}: V_B = (1/6)\pi D_B^3 \quad (16)$$

$$\text{ウェイク体積}: V_{wake} = 1/3 V_B \quad (17)$$

$$\text{全気泡数}: N_B = Q_B / V_B = S_T \times (U_0 - U_{mf}) / V_B \quad (18)$$

$$1 \text{ セル} \cdot \text{一定時間当たり気泡数}: n_B = U_B / \Delta l_B \quad (19)$$

ここで $\Delta l_B > 2 D_B$

$$1 \text{ セル当たり瞬時気泡頻度}: f_B' = S_T \times (U_0 - U_{mf}) / (V_B \times n_B) = N_{cell} \quad (20)$$

$$1 \text{ セル当たり面積}: S_{cell} = S_T / f_B' \quad (21)$$

$$\text{気泡上昇流域面積}: S_U = S_{cell} \times N_{cell} \text{ (or } f_B') \quad (22)$$

$$\text{下降流量} = \text{wake 粒子流量 } Q_{wake} \rightarrow Q_{downflow} = Q_{wake} = V_{wake} \times N_B \quad (23)$$

Wake によって持ち上げられる粒子量が下降流量に等しい (1セル当たり, 塔全体も同様)

$$\text{下降流平均速度}: v_{pd} = Q_{wake} / (S_T - S_U) \quad (24)$$

その他: 塔断面積: S_T , 全セル数: N_{cell}

Table 4 はこのモデルを使って計算した結果をまとめた表である。表の上半分は $U_0 = 0.6 \text{ m/s}$ 一定としたときの計算結果である。下半分は流動層の上下でガス空塔速度が異なる場合の計算結果で、ガス化によりガス流量が増加するような系を想定している。なお、プラントの合理化の検討で得られた条件を計算条件としている。

Fig. 9 で層表面付近では粒子上昇速度は 0.03 m/s 程度であるため、表中の最右列の平均粒子下降速度が 0.03 m/s 以下であると浮上性粗粒子は上昇し、それ以上であれば混合が進むと考えられる。流動層下部の一部を除くとほとんどの条件で平均粒子下降速度が 0.03 m/s 以上であることから、フリーバブリング状態では粒子混合は進んでいることが分かる。これらの成果を基に混合を促進しながら軽いチャーを分離する装置構造を考案した。今後、本モデルが実機において適用できることを確認していく必要がある。

5. まとめ

燃料反応塔においてガス化を円滑に進め、水素生成塔や空気反応塔にチャー流出を防ぐことや流動層を利用した混合の促進を目的として、浮上性粒子の混合・分離特性を実験的に検討した結果、以下の結論を得た。

- ・気泡流動層ではエマルジョン相 (粒子濃厚領域) の動きに浮上性粗粒子は追従している。
- ・浮上性微粒子も層内に良く混合する。

- ・ 浮上性微粒子は飛び出しによってフリーボードに飛び出すことからサイクロン等の回収機構が必要である。
- ・ 浮上性粗粒子の混合と分離に関する流動化モデルを作成し、混合状況を事前に把握することを可能にした。

Table 4 Results of calculation

・Effect of bed height on descending particle velocity

U_0 [m/s]	h_1 [m]	D_{B1} [m]	U_{B1} [m/s]	Δl_B [m]	n_B [-]	N_B [-]	N_{cell} [-]	S_{cell} [m ²]	S_{DB} [m ²]	S_u [m ²]	S_d [m ²]	V_{pd} [m/s]
0.600	0.100	0.109	1.24	0.109	11.4	76450	6727	0.0134	0.0094	63.1	26.9	0.65
0.600	0.300	0.211	1.73	0.422	4.1	10582	2589	0.0348	0.0350	90.7	-0.7	-24.84
0.600	0.500	0.287	2.01	0.574	3.5	4219	1203	0.0748	0.0647	77.8	12.2	1.43
0.600	0.800	0.381	2.32	0.761	3.0	1811	595	0.1514	0.1137	67.6	22.4	0.78
0.600	1.000	0.435	2.48	0.870	2.8	1212	425	0.2115	0.1486	63.2	26.8	0.65
0.600	1.200	0.485	2.62	0.971	2.7	873	324	0.2781	0.1849	59.8	30.2	0.58
0.600	1.500	0.555	2.80	1.110	2.5	584	232	0.3886	0.2417	56.0	34.0	0.51

・Effect of gas velocity on descending particle velocity

0.140	0.100	0.042	0.77	0.085	9.1	269636	29580	0.0030	0.0014	41.9	48.1	0.07
0.220	0.300	0.112	1.25	0.223	5.6	24802	4409	0.0204	0.0098	43.0	47.0	0.13
0.300	0.500	0.185	1.62	0.371	4.4	7555	1732	0.0520	0.0270	46.7	43.3	0.19
0.420	0.800	0.304	2.07	0.609	3.4	2437	716	0.1257	0.0728	52.1	37.9	0.32
0.500	1.000	0.388	2.34	0.777	3.0	1410	468	0.1924	0.1184	55.4	34.6	0.42
0.580	1.200	0.475	2.59	0.950	2.7	898	329	0.2732	0.1773	58.4	31.6	0.53
0.700	1.500	0.610	2.93	1.221	2.4	514	214	0.4208	0.2925	62.6	27.4	0.74

U_0 : superficial gas velocity, h_1 : height from distributor, D_{B1} : bubble diameter, Δl_B : distance between two bubbles

n_B : number of bubbles per cell, N_B : total bubble number, N_{cell} : number of cells, S_{cell} : cell area

S_{DB} : cross sectional area of bubble, S_u : ascending area, S_d : descending area, V_{pd} : descending particle velocity

謝辞

本研究の一部は中央大学理工学研究所研究プロジェクト（共同研究第1類：粉粒体利用健康維持装置の研究）によって実施された。また、別の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/CO₂分離型化学燃焼石炭利用技術開発」によって実施された。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- [1] Nakano, Y. et al., Characteristics of reduction and oxidization cyclic process by use of α Fe₂O₃ medium, Iron Steel J., Jpn. **72**, 1521-1527 (1986)
- [2] Ishida, M., D. Zheng and T. Akehata, Evaluation of a Chemical looping Combustion Power generation System by Graphic Exergy Analysis, Energy, **12**, 147-154 (1987)
- [3] Hatanaka, T., et. al.: "A new-concept gas-solid combustion system "MERIT" for high combustion efficiency and low emissions", *Intersociety Energy Conv. Eng. Conf.*, **30**, pp944-948, USA, July (1997)
- [4] Anheden M. and G. Svedberg: "Exergy analysis of chemical-looping combustion systems", *Energy Conversion and Management*, **39**, 1967-1980 (1998)
- [5] Lyngfelt, A., B. Leckner and T. Mattisson: "A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3101-3113 (2001)
- [6] Mattisson, T., Lyngfelt, A. and Cho, P., "The Use of Iron Oxide as an Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion of Methane with Inherent Separation of CO₂", *Fuel*, **80**, 1953-1962 (2001)

- [7] NEDO Research report, Study on CO₂ separation type chemical looping combustion for coal utilization technology (2014)
- [8] A, Lyngfelt. et al., “Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – What is Needed to Reach Full-scale?”, Int. Conf. on Chemical Looping, 1-17(2016)
- [9] Horio, M. J. Liu and I. Muchi, Fluidization Science and Technol., ed. By Kwauk and Kunii, P112, Gordon and Breach (1982)
- [10] Hatano, H., Fundamental study on flow characteristics of gas-solid fluidized bed with dense particle ejector to develop new sand bath to enhance warming and stimulation effects to improve human health, 25, 105-117 (2019)
- [11] Hirama, T., M. Ishida and T. Shirai, The Lateral Dispersion of Solid Particles in Fluidized Beds, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1, 272-276 (1975)
- [12] Takeda, Y., Y. Yamauchi and H. Hatano, Fuel reactor and chemical looping combustion system with fuel reactor, Patent No. 6892077 (2021)