

■ 研究論文 ■

CA貯蔵システムにおける炭素燃料燃焼装置の開発

Development of a Carbon Fuel Combustor in a Controlled Atmosphere Storage System

保坂 正人*・鈴木 次郎**・武田 純***

Masato Hosaka Jiro Suzuki Jun Takeda

1. 緒言

CAとはCONTROLLED ATMOSPHEREの略称で、青果物を貯蔵する雰囲気中のガス組成を人工的に調整して、青果物の鮮度を長期間維持する貯蔵方法である。具体的には、従来の冷蔵の外に貯蔵庫の酸素濃度を減少し、二酸化炭素濃度を増加するものである。近年、生活水準の向上により、食生活の多様化や本物指向が求められ、その貯蔵品質の高さが注目されている貯蔵法の一つである。

従来のシステムは、青果物自体の呼吸作用を利用する普通CA方式と天然ガスやプロパンガス（LPG）の燃焼を利用するジェネレーター方式とがあり、現在ではLPG燃焼方式が主流である¹⁾。わが国でも青森県を中心にリンゴのCA貯蔵が広く行われている²⁾。しかし、従来のCA貯蔵システムは燃料としてLPGを使用しているために、燃料中に含まれるエチレン（老化促進ホルモン）が燃焼ガス中に存在し、葉菜類の貯蔵には不向きであること、凝縮器が必要となりシステムが大型化することなどの問題があった。特にCAガス雰囲気中にエチレンが微量でも存在すると、レタスのラセット・スポッティングの発生、ニンジンの苦味物質の生成、ジャガイモの発芽などが起こり³⁾、貯蔵効果が阻害され、貯蔵品目が大幅に限定されていることが現状である。

本論文では、固体燃料の有効利用、ならびに多品種の青果物の貯蔵が可能なCA貯蔵システムの開発という観点に立ち、CA貯蔵システムのジェネレーターとして炭素燃料燃焼装置を検討した。

2. 実験装置・方法

CA貯蔵システムは、図-1に示す構成である。冷蔵庫内の空気を循環用送風機で燃焼装置に供給し、燃焼ガスを触媒、空気予熱器、空冷器、スクラバ、冷却器を通して再び冷蔵庫に戻すという循環サイクルにより燃焼を行っている。冷蔵庫内の酸素濃度は燃焼により減少し、過剰に発生した二酸化炭素は、活性炭を充填したスクラバにより除去することにより冷蔵庫内の空気組成をコントロールする。

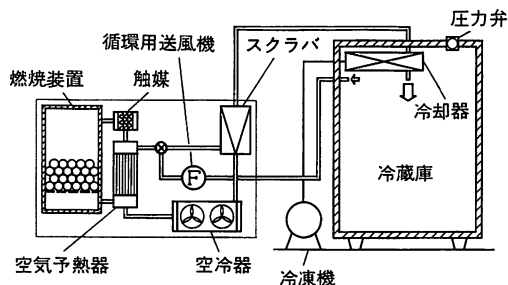


図-1 CA貯蔵システムの構成図

炭素燃料の原料の工業分析を表-1に、元素分析を表-2に示す。このような高純度炭素を断面20mm角、長さ45mmの直方体に成形したものを燃料として使用

表-1 炭素燃料の工業分析 (wt%)

揮発分	0.00
灰分	0.000
固定炭素	99.997

表-2 炭素燃料の元素分析 (wt%)

C	99.981
N	0.005
S	0.004

* 松下電器産業(株)生活システム研究センター
住環境システム研究所 燃焼応用開発室 技師

** 松下電器産業(株)生活システム研究センター
住環境システム研究所 燃焼応用開発室 室長

***松下冷機(株)技術センター 新規事業開発室 技師

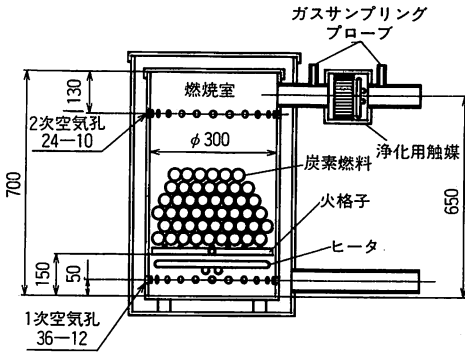


図-2 燃焼装置の構成図

した。

燃焼装置の構成を図-2に示す。火格子の上に一定量の炭素燃料を置き、始動時に火格子下方に設けた着火用ヒータで炭素燃料を一定時間予熱した後、送風機から燃焼用空気を1次空気、2次空気として燃焼室に供給することにより燃焼を開始させる。燃焼ガスは浄化用触媒で浄化された後に排出される。燃焼ガスの組成は浄化用触媒の前後に設けたサンプリングプローブで測定し、二酸化炭素濃度および一酸化炭素濃度は非分散赤外線吸収式、酸素濃度は磁気圧力式で分析した。燃焼室内の温度分布は燃焼室中央に設けたシース型JIS-K熱電対で測定した。

3. 検討内容

3.1 正常酸素濃度下での燃焼特性

炭素燃料の燃焼現象を化学反応論的に考えると、炭素の反応速度 k (cm/s)は式(1)¹⁾で示すように、反応界面における化学反応速度 kc とガス境膜中の酸素の拡散速度 kf によって決まる。

$$1/k = 1/kc + 1/kf \quad (1)$$

図-3に炭素燃料へ供給する1次空気量をパラメータにして、炭素燃料温度と燃料消費量の関係を示す。図-3より、炭素燃料温度が600°C以下の場合、燃料消費量は炭素燃料に供給する空気量によらずに、炭素燃料温度によってのみ決まる化学反応律速であることがわかる。これに対して、炭素燃料温度が1000°C以上の場合、燃料消費量は炭素燃料温度によらず、炭素燃料に供給する空気量によってのみ決まる拡散律速であることがわかる。

システムを効率的に運転する上で、燃料消費量の一定化をはかるために、化学反応律速領域で燃焼すると、炭素燃料温度のわずかな違いが燃料消費量の大きな違

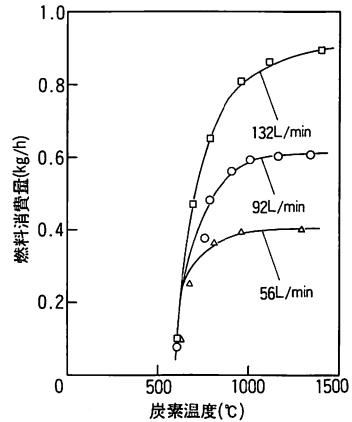


図-3 炭素温度と燃料消費量の関係

いになり、炭素燃料温度の精度よい制御が必要という難しい問題が生じる。これに対して、拡散律速領域で燃焼すると、燃料消費量は炭素燃料温度に依存せず、炭素燃料へ供給される空気量にのみ依存するために、炭素燃料温度の変動が燃料消費量に影響しない。

燃焼器として燃焼の制御性を考慮すると、燃料消費量が炭素燃料の温度変化の影響を受けず、 $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ の反応が起きやすい高温の拡散律速領域で燃焼を行うことにする。

大気中の空気を燃焼させた場合の本燃焼装置の排ガス特性を図-4に示す。この図は浄化用触媒前の CO 濃度と、浄化用触媒後の CO_2 濃度の時間変化を示したものである。図-4より、 CO_2 濃度に勾配の急に変わる飽和開始点があり、 CO 濃度に2つのピークがあることがわかる。なお、燃焼用空気はトータルの空気過剰率が1以上になるように2次空気を供給しているので、排ガス中の CO は浄化用触媒を通過する際に全量 CO_2 に変換される。

図-4から以下のことが考えられる。実験で使用した炭素燃料の着火温度は、示差熱分析(以下、DTAと呼ぶ)により660°Cであることが確認されており、

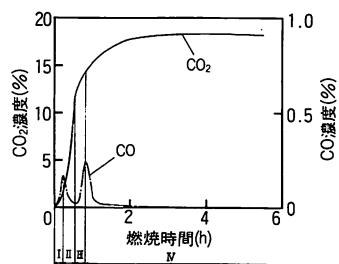


図-4 排ガス特性

非常に着火しづらい燃料である。このために、Iの領域では、燃料層が低温であるために、反応表面で発生したCOが気相反応で酸化されずに、そのまま排出される。IIの領域では、温度が上昇し、気相反応が盛んになって、表面反応で発生したCOが気相で酸化される。IIIの領域では、表面反応が反応律速から拡散律速に移り、炭素燃料表面で酸素が不足するか、上流部で酸素が消費され、下流部が還元領域となってCOが発生する。IVの領域では、燃料全体が高温になって、2次空気が空気孔でCOを酸化する速度がCOの発生速度を上回る。

本燃焼装置では炭素燃料層内に、酸化層と還元層が形成されることが予想される。そこで炭素燃料層において酸化層と還元層の位置を調べるために、燃焼室内の温度を測定した。

酸化反応は式(2)、式(3)で表されるように発熱反応であり、還元反応は式(4)で表されるように吸熱反応であるから、酸化層と還元層の境界には温度のピークが存在するはずである。

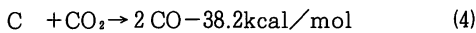
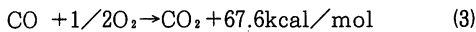
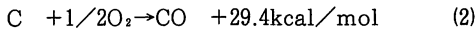


図-5に火格子を基準にした燃焼室中央における温度分布を示す。この図より、燃焼室高さが5cmのところに温度のピークがあり、燃焼室高さ5cmのところ、酸化層と還元層の境界であり、還元反応を行うことができる高温部分は還元層の下部の一部であることがわかる。なお、燃焼室高さ42cmのところにも温度のピークがあるが、これは2次炎の影響によるものである。

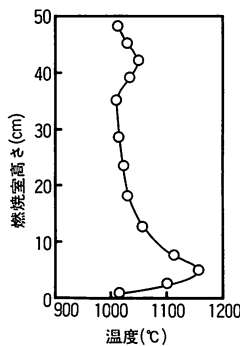


図-5 燃焼室内の温度分布

3.2 低酸素濃度下での燃焼特性

CA貯蔵システムは冷蔵庫内の空気を循環して燃焼

を行うために、燃焼経過とともに冷蔵庫内の酸素濃度は低下し、炭素燃料に供給される酸素の絶対量が減少する。燃焼反応は拡散律速領域で行っているために、供給酸素量の減少は燃料消費量の低下を意味する。そこで、冷蔵庫内の酸素濃度の低下に応じて、循環空気量を増加することにより、炭素燃料に供給する酸素量の一定化をはかった。ところが、冷蔵庫内の酸素濃度が非常に低くなると、循環空気量が非常に多くなり、炭素燃料の燃焼温度の低下を引き起こし、燃焼を維持することが困難になる。

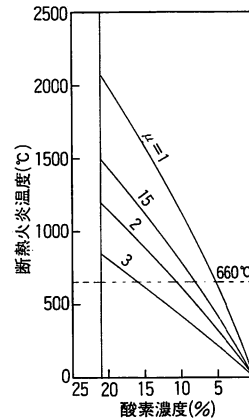


図-6 酸素濃度と断熱火炎温度の関係

いま、酸素濃度に対する炭素燃料の断熱火炎温度を図-6に示す。この図は酸素過剰率 μ をパラメータにして、断熱火炎温度と送入空気中の酸素濃度の関係を表したものである。ここで、酸素過剰率は式(5)で定義した値であり、酸素の余裕度を示している。

$$\mu = (\text{供給酸素量}) / (\text{理論酸素量}) \quad (5)$$

ここで、

$$(\text{理論酸素量}) = (\text{燃料消費量}) \times (\text{量論酸素量}) \quad (6)$$

図-6において点線はDTAにより求めた炭素燃料の着火温度660°Cを示している。この図より低酸素濃度下の状態では炭素燃料の断熱火炎温度は、着火温度を下まわってしまい、もはや炭素燃料の自己発熱だけでは燃焼を維持できないことがわかる。

そこで、循環経路内に空気予熱器を設けるとともに、着火用ヒータを燃焼中にも通電することにより空気予熱を行い、燃焼温度の低下を防ぎ、燃焼の維持をはかった。その際、燃焼の継続性を判断する上で熱バランスの評価法として次の2式で表される熱量の比較を行った。式(7)は入熱量で、これは燃焼ガス中の二酸化炭素濃度の増分より求めた炭素燃料の発熱量、ヒータの加

熱量、予熱空気の温度上昇より求めた空気予熱量を合わせたものであり、式(8)は燃焼ガスのエンタルピより求めた燃焼ガスによる出熱量である。この2式の熱量から、入熱量が出熱量を上回っているときは、燃焼が継続していると判断した。

$$\begin{aligned}
 (\text{入熱量}) &= (\text{炭素燃料の燃焼熱量}) + (\text{ヒータの加熱量}) + (\text{空気予熱量}) \\
 &= qM\Delta M(\text{CO}_2) + H \\
 &\quad + \{C_{pO_2}(\text{O}_2) + C_{pN_2}(\text{N}_2) \\
 &\quad + C_{pCO_2}(\text{CO}_2)\}M\Delta T_1 \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{出熱量}) &= (\text{燃焼ガスの持ち出し顕熱量}) \\
 &= \{C_{pO_2}(\text{O}_2) + C_{pN_2}(\text{N}_2) \\
 &\quad + C_{pCO_2}(\text{CO}_2)\}M\Delta T_2 \quad (8)
 \end{aligned}$$

ここで、

q : 炭素燃料の発熱量, M : 循環空気量,
 H : ヒータ加熱量, ΔT_1 : 空気予熱温度
 ΔT_2 : 燃焼ガス温度, C_p : 定圧モル比熱
 (O₂), (N₂), (CO₂) : ガス濃度
 $\Delta(\text{CO}_2)$: 二酸化炭素濃度の増分

である。

図-7に冷蔵庫として1坪のもの(容積7m³)を用いた場合の燃焼特性を示す。この図は横軸に燃焼時間を取り、縦軸に燃料消費量、酸素濃度、酸素過剰率、循環空気量を示したものである。図-7より冷蔵庫内の酸素濃度を2%以下にすることができたことがわかる。

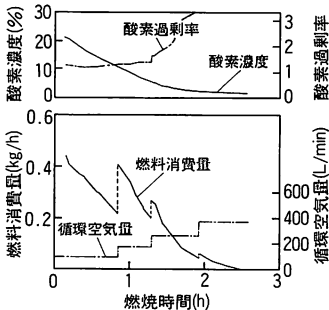


図-7 1坪の冷蔵庫を用いた場合の燃焼特性

ところが燃焼開始後およそ1時間半付近で、循環空気量を増加したにもかかわらず、燃料消費量が元のレベルまで増加していないことがわかる。そしてこれ以後、燃焼の経過とともに、燃料消費量が減少し、酸素過剰率が急増していることがわかる。この時の状態を熱バランスの評価法に当てはめて入熱量と出熱量を求めたものが図-8(b)である。燃焼開始後1時間半で入

熱量と出熱量の逆転が生じている。すなわち、燃焼ガスは炭素燃料の燃焼熱ばかりでなく、燃焼室の壁面などからも受熱していることになり、燃焼が終了方向に向いていると判断できる。しかしながら燃焼が終了方向に向いていても、冷蔵庫の容積が1坪(7m³)と小さい場合には、燃焼炉の熱容量の影響により、燃焼温度が急激に低下することがないために、燃焼が継続されて冷蔵庫内の酸素濃度を2%まで低下することができるわけである。

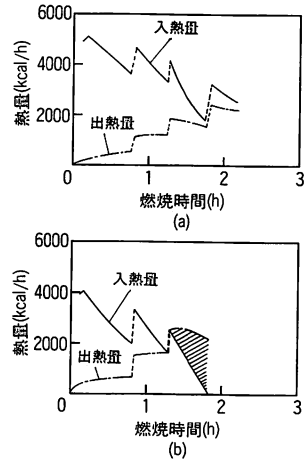


図-8 熱バランスの評価

しかし、実際のCA貯蔵システムに用いられる冷蔵庫は、10坪(容積70m³)や20坪(容積140m³)というように非常に容積が大きいために、燃焼炉の熱容量の影響だけでは冷蔵庫内の酸素濃度を低い値にすることはできない。そこで、燃焼全域にわたり図-8(a)のように、入熱量が出熱量を上回るように、着火用ヒータや空気予熱器の能力の設計、燃焼炉の断熱構造、炭

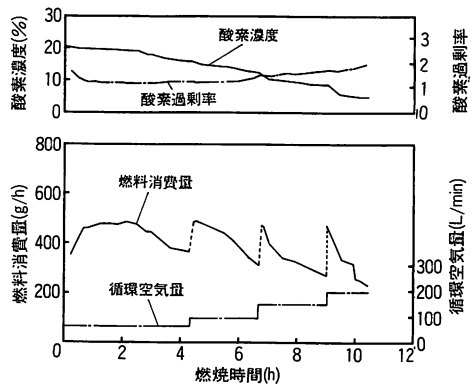


図-9 10坪の冷蔵庫を用いた場合の燃焼特性

素燃料の成分や形状等を決定し、低酸素濃度下でも燃焼可能な炭素燃料燃焼装置を開発することができた。

図-9は冷蔵庫として10坪（容積70m³）のものを使用した場合の燃焼特性を示す。この図は横軸に燃焼時間、縦軸に燃料消費量、酸素濃度、酸素過剰率、循環空気量を示したものである。図-9より冷蔵庫内の酸素濃度の低下に応じて、循環空気量を段階的に増加しても、燃料消費量が再び元のレベルまで戻り、低酸素濃度下でも燃料消費量が一定であることが確認された。また、酸素過剰率の急激な増加も見られず、低酸素濃度下でも燃焼が継続し、冷蔵庫内の酸素濃度が5%でも燃焼を可能とすることができた。

3.3 触媒における燃焼特性

炭素燃料の着火温度は660℃と高温のために、炭素燃料を燃焼炉だけで完全燃焼することは難しい。そこで、本装置では低酸素濃度下で炭素燃料を完全燃焼するために、燃焼装置の下流に燃焼反応の10%~40%を行わせる燃焼触媒を設置している。触媒の担体としてはアルミン酸石灰を主成分としたセラミックハニカムに、白金族系触媒金属を担持した触媒を開発し、低酸素濃度下でも一酸化炭素を完全に燃焼可能とした。以下にその特性について述べる。

図-10は運転時における冷蔵庫内酸素濃度に対する触媒温度とSV値の関係を示したものである。ここでSV値とは空間速度のことで、式(9)で表され、ガス体の触媒通過時間の逆数を表している。

$$(SV) = (\text{触媒通過流量}) / (\text{触媒容積}) \quad (9)$$

冷蔵庫内の酸素濃度が21%~5%に変化することに対応して、燃料消費量を一定にするためには、循環空気量は100L/min~600L/minまで変化しなければならない。したがって、SV値は3000~20000h⁻¹まで変化するため、このような高SV値下でかつ低酸素濃度下で活性を維持しなければならない。

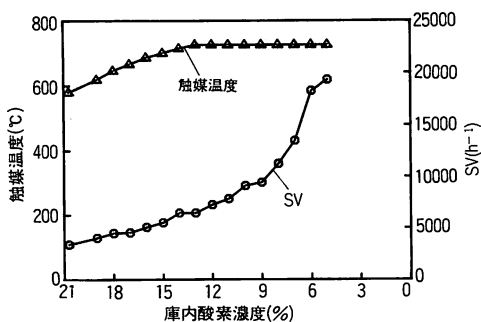


図-10 庫内酸素濃度を触媒温度およびSV値の関係

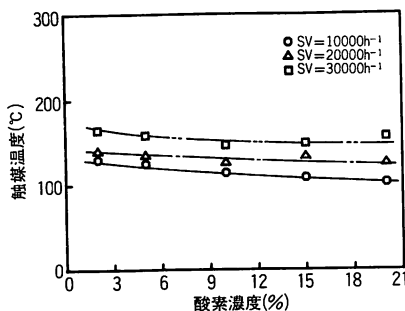


図-11 酸素濃度と触媒浄化温度の関係

図-11はSV値をパラメータにして、酸素濃度に対する触媒における一酸化炭素の100%浄化温度（以下、浄化温度と呼ぶ）の関係を示したものである。図-11より酸素濃度が2%~21%の範囲で触媒の浄化特性は変化せず、ほぼ一定であることがわかる。触媒の浄化温度はSV値が大きくなるほど高くなるが、実機でのSV値の最大は20000h⁻¹程度であり、300℃以上あれば一酸化炭素を完全燃焼することができ、低酸素濃度下で触媒活性が確認された。

3.4 プルダウン特性

実際のシステムに組み込んだ際の冷蔵庫内のガス組成のプルダウン特性について述べる。図-12は冷蔵庫として7坪（容積49m³）のものを使用した場合の冷蔵庫内のガス濃度変化である。冷蔵庫内の酸素濃度の低下に応じて、循環空気量をリニアに制御し、また冷蔵庫内の二酸化炭素濃度が5%を維持するように、スクラバで二酸化炭素の吸脱着を行った結果である。7坪の冷蔵庫を約7時間で、酸素濃度5%・二酸化炭素

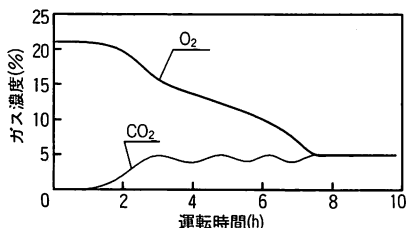


図-12 プルダウン特性

表-3 プルダウン時のエチレン濃度

庫内ガス組成(%)		測定箇所エチレン濃度(ppm)		
O ₂	CO ₂	排気	庫内	外気
20.6	0.0	<0.1	<0.1	<0.1
16.2	4.3	<0.1	<0.1	
10.7	5.2	<0.1	<0.1	
5.0	5.1	<0.1	<0.1	
3.2	5.1	<0.1	<0.1	

濃度5%までプルダウンすることが可能となった。

また、表-3はプルダウン時における、燃焼ガスと冷蔵庫内のエチレン濃度を測定した結果である。冷蔵庫内の空気がCAガスに置換される過程において、燃焼ガスと冷蔵庫内には、大気と同様にエチレンが全く含まれておらず、純度が高いCAガス雰囲気をつくることができた。

4. 結論

CA貯蔵システムのジェネレーターとして、炭素燃料燃焼装置の検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 炭素燃料の燃焼温度を1000℃以上に維持し、燃焼反応を酸素の拡散律速領域で行うとともに、熱バランスの評価法により熱収支を均衡させることにより、酸素濃度5%での燃焼を可能とし、さらに低酸素濃

度下での燃料消費量の一定化をも可能とした。

- (2) アルミン酸石灰を主成分としたセラミックハニカム担体に、白金族系触媒金属を担持した触媒により、低酸素濃度下での一酸化炭素を完全燃焼することを可能とした。
- (3) CAガスへの置換の過程では、燃焼ガスと冷蔵庫内には、エチレンが全く含まれておらず、純度の高いCAガス雰囲気をつくることができた。

参考文献

- 1)加藤 薫, 山下育彦; CA (環境気体調節) 機器, 冷凍, 46巻, 527号, 906~913.
- 2)工藤亜義; リンゴのCA貯蔵の現状と問題点, 日本食品工業学会誌, 29巻, 7号, 435~441.
- 3)渋谷政夫, ほか2名; 環境汚染と農業, (1978), 博友社.
- 4)国井大蔵; 炉と燃焼装置, (1978), 科学技術社

協賛行事あんない

G T S Jガスタービンセミナー (第19回) のお知らせ

「各応用分野におけるガスタービンの技術展望」をテーマに第19回G T S Jガスタービンセミナーを下記の通り開催しますので奮ってご参加下さい。

記

1. 日 時 : 平成3年1月17日 (木) 9 : 35~16 : 50 (受付開始9 : 00)
1月18日 (金) 9 : 40~16 : 50
2. 場 所 : 家の光会館 講堂 (東京都新宿区市ヶ谷船河原町11 TEL03-260-9054)
JR, 地下鉄東西線・有楽町線: 飯田橋下車
3. 主 催 : (株)日本ガスタービン学会
4. 協 賛 : エネルギー・資源学会, 火力原子力発電技術協会
5. セミナープログラム

1月17日 (木) ※下記講演時間には質疑応答の時間も含まれます。

	項 目	時 間	講 師
	開 会 の 挨拶	9 : 35~9 : 40	
1	ガスタービンの昨日, 今日, 明日	9 : 40~10 : 50	日本工業大学 松 木 正 勝 氏
2	自動車用ガスタービンの技術課題	10 : 50~12 : 00	日産自動車(株) 伊 藤 高 根 氏
	昼 食	12 : 00~13 : 00	
3	航空用ガスタービンの技術課題と将来	13 : 00~14 : 10	超音速輸送機用推進システム 技術研究組合 村 島 完 治 氏
4	発電用ガスタービンの動向と技術課題	14 : 10~15 : 20	(株)日立製作所 漆 谷 春 雄 氏
	休 憩	15 : 20~15 : 40	
5	船用ガスタービンの技術課題と将来	15 : 40~16 : 50	川崎重工業(株) 山 本 肇 氏