

1-3-3 低品位炭素資源の改質を伴う自然発火性抑制法の開発

(京大工)○藤埴 大裕, 蘆田 隆一, 三浦 孝一

Treatment of low rank coals for increasing heating value as well as suppressing self-ignition tendency

○Hiroyasu FUJITSUKA, Ryuichi ASHIDA, Kouichi MIURA, (Kyoto University)

SYNOPSIS

To use low grade carbonaceous resources, such as brown coal and biomass, efficiently, dewatering, increasing heating value, and suppressing self-ignition tendency are required. We have found that the low-molecular-weight compounds obtained by treating low rank coal in non-polar solvent at around 350 °C had the low self-ignition tendency because of their small pore surface area. However, the self-ignition tendency of the entire solvent treated coal (STC) was still slightly higher than that of raw coal. In this study, hot-press briquetting method was employed to reduce pore surface area of low rank coal and STC. It was found that the samples prepared by hot-press briquetting from raw coal had small pore surface area than the raw coal and the coal pyrolyzed under normal pressure, and the self-ignition tendency decreased with the increase of treatment pressure. The samples prepared by hot-press briquetting from the STC at around 250 °C also had small pore surface area and low self-ignition tendency than the STC.

1. 緒言 褐炭などの低品位炭素資源は、世界中に広く分布し埋蔵量が豊富であるが、一般に高含水率のため発熱量が小さく乾燥すると自然発火する欠点を持つため、産炭地以外ではほとんど利用されていない。今後、それらを有効利用するためには、改質・脱水のみでなく自然発火性を抑制する技術の開発が不可欠である。本研究室ではこれまでに、穏和な条件下で低品位炭を無極性溶媒で処理して得られた溶剤可溶成分は細孔表面積が小さく、自然発火性が原炭以下に抑制されることを明らかにした。[1]しかし、溶剤処理のみを施した石炭(改質炭)は原炭よりも自然発火性が大きく、改質炭に対してはさらなる自然発火性抑制処理が求められる。本研究では、タール成分の揮発を抑制するなど熱分解・炭化に大きな効果を及ぼす可能性をもつ熱間成型法に注目し、それを原炭および改質炭に適用して自然発火性抑制を試みた。

2. 実験

2.1. 試料の調製 試料はオーストラリア産褐炭(A炭)と、それを1-メチルナフタレン中、350 °Cで1時間処理することで得られた改質炭(STC)を使用した。試料約1g-d. b.をFig. 1に示すような熱間成型器を用いて10もしくは20 MPaに加圧しながら所定の温度ま

で昇温し、30分間保持することで熱間成型炭(ペレット)を調製した。保持温度は、原炭を用いる場合、熱分解の起こる300~500 °Cとし、STCを用いる場合は、STC中の軟化溶解性を有する成分が軟化溶解し細孔を覆うようにするため、250~350 °Cとした。また、

原炭を用いる場合は、熱天秤を用い、常圧において同様の温度および保持時間で試料を調製した。作製した試料は、例えばSTCを10 MPaにおいて250 °Cで30分間処理した場合はSTC(250, 10)のように、原料の種類と括弧の中に保持温度[°C]、圧力[MPa]の順で略記する。Table 1に調製した試料の一覧を示す。細孔表面積は25 °CにおけるCO₂吸着量より求めた。

2.2. 自然発火性の評価 自然発火性の評価は、マイクロGCを直結した熱天秤を用いて行った。Fig. 2にその

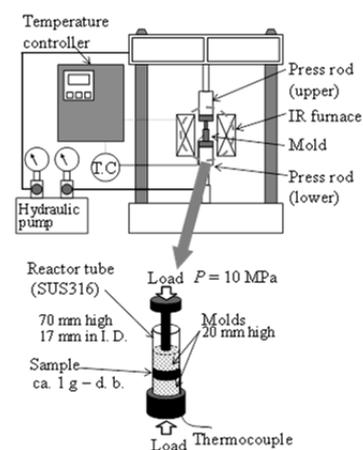


Fig. 1 熱間成型器概略

Table 1 試料の調製条件と収率, 元素組成および細孔表面積

原料	試料名	温度 [°C]	保持 時間 [min]	圧力 [MPa]	収率 [kg/kg]	元素組成 [wt%-d.a.f.]				細孔表面積 S_p [m ² /g]	HHV [MJ/kg- raw coal]
						C	H	N	O		
	A raw				66.7	4.7	0.9	27.7	174.1	25.0	
	A(300,20)	300			0.94	69.5	4.9	0.5	25.1	128.9	25.0
	A(400,20)	400	30	20	0.80	76.8	4.7	0.6	17.9	91.4	23.7
	A(500,20)	500			0.62	83.7	3.6	0.7	12.0	254.5	19.4
A炭	A(300,10)	300			0.93	69.3	4.8	0.5	25.3	122.1	23.8
	A(400,10)	400	30	10	0.79	74.5	4.4	0.6	20.5	160.7	22.2
	A(500,10)	500			0.64	83.0	3.5	0.7	12.8	277.5	19.7
	A(300,0.1)	300			0.91	70.8	4.2	0.5	24.5	155.5	23.8
	A(400,0.1)	400	30	0.1	0.73	74.8	3.3	0.6	21.3	234.4	19.4
	A(500,0.1)	500			0.58	80.1	2.7	0.7	16.5	401.0	16.3
	STC				0.85	78.3	5.1	1.0	15.6	66.0	25.9
	STC(250,20)	250			0.85	78.7	5.2	0.9	15.2	39.6	26.9
	STC(350,20)	350	30	20	0.78	79.1	5.0	0.8	15.1	63.8	25.1
	STC(250,10)	250			0.84	78.5	5.1	0.8	15.6	66.0	27.2
	STC(350,10)	350	30	10	0.81	79.5	5.0	0.9	14.7	94.9	25.8

例を示す. 試料約 10 mg を 110 °C において 30 分間保持することで吸着した水を除去し, 65 °C まで冷却

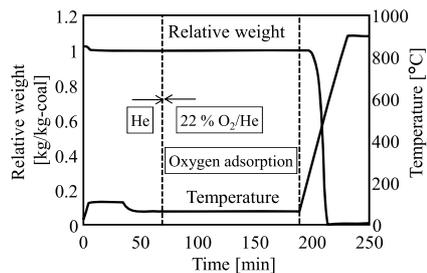


Fig. 2 自然発火性評価の温度プロファイル

してから 22 % O_2/He 雰囲気中に切り替え 2 時間保持した. この保持時間中の重量変化およびガス生成量から酸素吸着量 (n_0) を求め, 自然発火性の評価指標に用いた.

3. 結果と考察 作製した試料の収率, 元素分析および細孔表面積を Table 1 に示す. 原炭より熱間成型法で調製した試料では保持温度が低いほど, 圧力が高いほどペレットの収率が高くなった. また, 常圧で調製した試料と比較すると, 400 °C 以上で調製した場合, 加圧により, 収率, 炭素および水素の含有率が増加, 細孔表面積が減少するという傾向がみられた. しかし, 300 °C で処理を行った場合, 常圧下で得られた試料と加圧下で得られた試料の間に大きな差がみられず, 熱分解があまり生じていないためだと考えられる. また, 400 °C において 20 MPa で加圧した試料は 10 MPa で加圧したもの比べて収率は殆ど変わらなかったが, 酸素含有率および細孔表面積が大幅に減少しており, 圧力が 10 MPa と 20 MPa との間で大きな変化が起こっていることが示唆された. FT-IR を用いて, 400 °C で処理した試料のスペクトルを測定したところ, 処理時の圧力が高くなるほど aliphatic 炭素のピークが増加するとともに, aldehyde 基や ester 基などの含酸素官

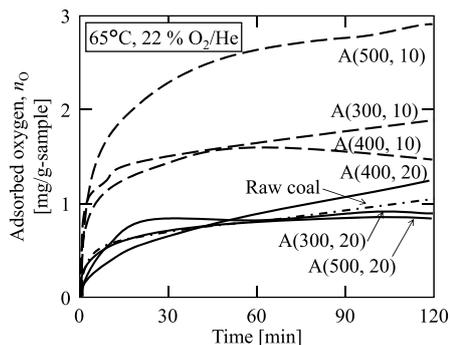


Fig. 3 原炭より調製した試料の酸素吸着挙動

能基のピークが減少していた. このことから, 圧力を高くすることでより多くの揮発分が残留するとともに, 脱水・脱炭酸反応が促進されたと考えられる. また, 500 °C で調製したペレットは 400 °C で調製したペレットよりも細孔表面積が大きくなっており, 温度が高くなると熱分解が活発に起こり, 細孔が多く生成すると同時にタール成分の揮発が促進されるためと考えられる.

これらの試料の 65 °C における酸素吸着挙動を Fig. 3 に示す. 常圧で調製した試料である A(400, 0.1) および A(500, 0.1) では, 酸素雰囲気下に切り替えた後すぐに CO_2 および H_2O が生成するとともに酸素吸着による質量増加が起こり, 酸素吸着量の値が大きくなった. 一方, 熱間成型法で調製した試料はいずれも酸素吸着過程でガスの生成が確認されず, 常圧で調製したものより酸素吸着量は小さくなり, 自然発火性を抑制できることが確認された. また, 同じ処理温度で比較すると, 10 MPa で成型した試料よりも 20 MPa で成型した試料のほうが酸素吸着量が減少した.

一方, STC を原料に用いた場合, 圧力を高くするにつれて細孔表面積が小さくなり, 250 °C で処理した場合には, 高い発熱量を維持したまま細孔表面積の減少に成功した.

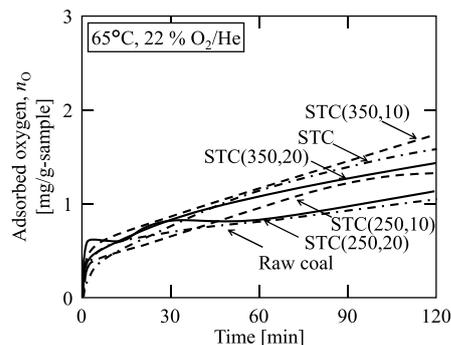


Fig. 4 改質炭より調製した試料の酸素吸着挙動

しかし, 350 °C で成型した場合, 250 °C で処理したものと比較して, 収率の減少および細孔表面積の増加がみられ, 軟化溶解性を有する成分が一部揮発したと考えられる. また, 酸素吸着挙動は Fig. 4 に示すように細孔表面積が小さいほど酸素吸着量が小さくなるという傾向がみられ, STC(250, 20) では原炭と同程度までの自然発火性が抑制された.

4. 結言 褐炭およびその溶剤処理炭を用いて熱間成型法により, 細孔表面積を減らすことで, 改質とともに自然発火性の抑制を試みた. その結果, いずれの試料を用いた場合も処理圧力が 10 MPa のときよりも 20 MPa のときのほうが, 細孔表面積の減少がみられ, 酸素吸着量も減少した.

参考文献

- [1] 藤墳大裕ら, 日本エネルギー学会大会要旨集 20 (2011), 22-23