

# 1-4-2 穏和な溶剤処理による低品位炭の自然発火性抑制の試み

(京都大) ○藤埴大裕、蘆田隆一、三浦孝一

## Suppression of self-ignition tendency of low rank coals by mild solvent treatment

○Hiroyasu FUJITSUKA, Ryuichi ASHIDA, Kouichi MIURA  
( Department of Chemical Engineering, Kyoto University )

### SYNOPSIS

We have recently presented a novel method which can not only dewater but upgrade low rank coals under mild conditions. This method consists of treatment of coals in non-polar solvents, such as 1-methylnaphthalene, at temperatures below 350°C. One of the remaining problems to be solved for this method is whether it can suppress self-ignition of low rank coals. In this study, self-ignition tendencies were examined for the samples prepared from an Australian brown coal by the proposed method. It was found that the treated coal obtained from this method contained little water and had the heating value corresponding to high rank coal. The self-ignition tendency of the extracted fractions was remarkably suppressed due to their small pore surface area which minimizes oxygen access to them. The self-ignition tendency of the solvent treated coal was smaller than the pyrolyzed coal, which was caused by the coating of the extracted fractions. However, the self-ignition tendency of the solvent treated coal was still slightly higher than that of raw coal.

### 1. 緒言

褐炭などの低品位炭は世界中に広く分布し埋蔵量が豊富であるが、一般に高含水率で乾燥状態では高い自然発火性を示すので長距離輸送・長期間貯蔵が困難であり、産炭地以外では殆ど利用されていない。そのため、低品位炭を利用するためには脱水処理および自然発火性抑制処理を行うことが必要不可欠である。さらに、エネルギー源としての有効利用を考えた場合、改質による発熱量の向上が望まれる。本研究では、低品位炭を 350°C において溶剤中で熱処理することにより、脱水・改質が進行することを明らかにした[1, 2]。本研究では、この低品位炭改質法が自然発火性の抑制にも有効か否かを検討した。また、処理前後での石炭の構造変化から自然発火の要因についても検討した。

### 2. 実験

#### 2.1. 試料の調製

約 15 g - d. a. f. の Loy Yang 炭 (オーストラリア産褐炭) を Fig. 1 に示す SUS 製オートクレーブに充填し、溶剤として 1-メチルナフタレン (1-MN) を約 300 cm<sup>3</sup> 導入した。その後、350°C に昇温し 1 時間保持し、室温まで冷却することで処理炭 (STC; Solvent

treated coal) を調製した。また、350°C で 1 時間処理した後、処理温度および室温でろ過することで、処理温度で溶剤に不溶な成分 (Residue)、処理温度では溶剤可溶だが、常温で析出する成分 (Deposit) および常温においても溶剤に可溶な成分 (Soluble)

の 3 つのフラクションに分離した。さらに、比較実験のため、石炭を He 雰囲気下において

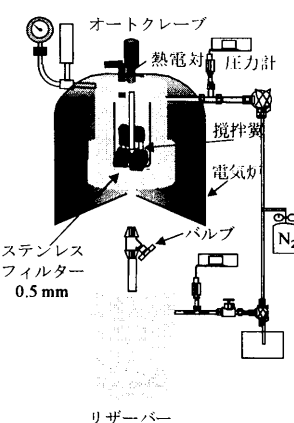


Fig. 1 装置の概略図

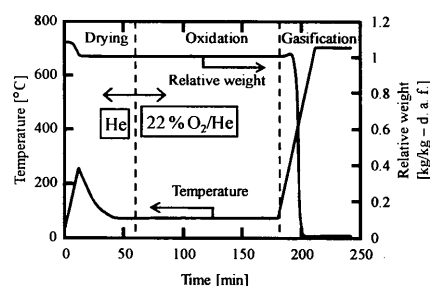


Fig. 2 温度プロファイルおよび重量変化の例 (STC)

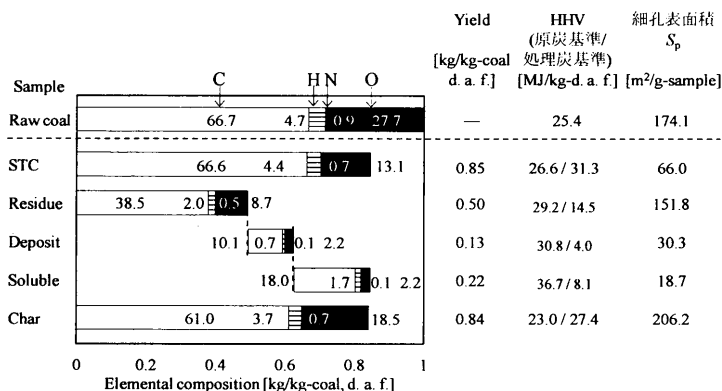


Fig. 3 各試料の元素組成, 収率, 発熱量および細孔表面積

350°Cで1時間熱分解して得られた試料 (Char) を調製した。

## 2.2. 自然発火性の評価

自然発火性の評価は熱天秤を用いて行った。Fig. 2 にその例を示す。Residue, Deposit および STC には微量の溶剤が含まれているため, 250°C まで昇温し, 残存する溶剤を取り除いた後, 65°C まで冷却した。一方, Soluble および Char はまず 65°C で 30 min 保持した。その後, 22 % O<sub>2</sub>/He 雰囲気中に切り替え 65°C で 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 ( $n_o$ ) を求め, 自然発火性の評価指標に用いた。

## 3. 結果と考察

調製した試料の元素分析, 収率, 発熱量および CO<sub>2</sub> 吸着等温線より求めた細孔表面積  $S_p$  を Fig. 3 に示す。いずれの処理炭も完全に脱水されており, 処理炭基準の発熱量も約 30 MJ/kg と高品位炭と同程度まで向上した。特に, STC は Char と収率があまり変わらないが, Char よりも酸素含有量が小さくなったため, 発熱量が大幅に向上し, 原炭基準の発熱量と比較しても原炭よりも大きくなった。つまり, 提案法は熱量の損失を伴わない処理である。

Fig. 4 に各試料の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを示す。いずれの処理炭も carboxyl 基のピークが殆ど見られず, 処理中において carboxyl 基の分解反応が進行したと考えられる。また, いずれの処理炭も aromatic 炭素が増加したが, Soluble では自然発火性の要因の一つと考えられてい

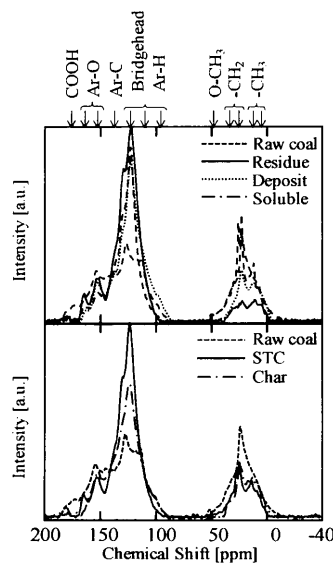


Fig. 4 各試料の炭素形態分布

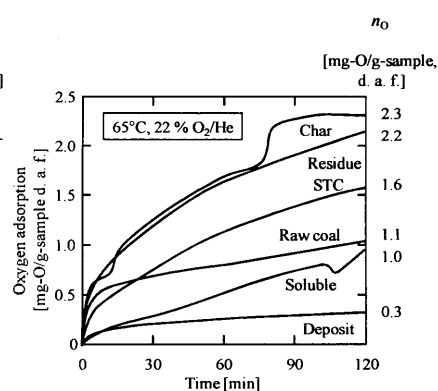


Fig. 5 各試料の酸素吸着量の経時変化

る aliphatic 炭素の割合も増加した。

各試料の酸素吸着量の経時変化と  $n_o$  の値を Fig. 5 に示す。Residue および Char は  $n_o$  がそれぞれ 2.3, 2.2 mg-O/g-sample と原炭の約 2 倍になった。一方, 抽出された成分である Deposit および Soluble は  $n_o$  の値が 0.3, 1.0 mg-O/g-sample と非常に小さくなり, 大幅に自然発火性が抑制された。また, STC は  $n_o$  の値が原炭のそれよりも少し大きく, Residue, Deposit および Soluble より推算した  $n_o$  の値と殆ど変らなかった。細孔表面積  $S_p$  に注目すると, 抽出物である Deposit および Soluble は  $S_p$  が非常に小さい値になった。このことから, Soluble の自然発火性が抑制されたのは, aliphatic 炭素の増加により自然発火のサイトは増加したが, 細孔表面積の減少により酸素のアクセスが抑制されたためと考えられる。また, Deposit の自然発火性が著しく抑制されたのは aliphatic 炭素の減少と細孔表面積の減少によるものと考えられる。また, STC の  $S_p$  も原炭および Residue よりも小さくなっており, STC の表面は Deposit や Soluble が Residue の細孔を覆っていると考えられるが, 自然発火性は原炭よりもやや高く, さらなる自然発火性抑制が求められる。

## 4. 結言

我々が提案した低品位炭の脱水他改質に有効な溶剤処理法が自然発火性の抑制にも有効か否かを検討した。提案法により得られた処理炭は, 完全に脱水され, 高品位炭と同等になるまで発熱量が向上した。抽出物は細孔表面積が小さいために酸素のアクセスが抑制され, 大幅に自然発火性が抑制された。一方, 分離せずに処理のみを行った石炭 (STC) は自然発火性が原炭と同程度であり, Residue では原炭よりも大きくなった。これらの成分の利用にはさらなる自然発火性抑制が求められる。

## 参考文献

- [1] K. Miura, et al., *ACS Div. Fuel Chem.*, **54-2** (2009) 212
- [2] X. Li, et al., *ACS Div. Fuel Chem.*, **55-2** (2010) 870