

No.3 穏和な溶剤処理による低品位炭素資源の改質および自然発火性抑制の試み

(京大工) ○藤埴 大裕, 蘆田 隆一, 三浦 孝一

A degradative solvent treatment to dewater and upgrade low rank coals as well as to suppress their self-ignition tendency

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

SYNOPSIS

Low rank coals are abundantly deposited and widely distributed, although they have not been used on a large scale except at the mining sites because of their high water content and oxygen content, and because of the high possibility of self-ignition when dewatered. Therefore, treatment for both dewatering low rank coals and suppressing their self-ignition tendency as well as increasing their heating value is essential. In this study, the possibility of the degradative solvent treatment, which treats coals in a non-polar solvent at 350°C, was examined as the method for self-ignition suppression, and the factors influencing self-ignition tendency was discussed.

1. 緒言 褐炭は、世界中に広く分布し埋蔵量が豊富であるが、一般に高含水率のため発熱量が小さく、乾燥すると自然発火する欠点を有するため産炭地以外ではほとんど利用されていない。今後、褐炭をエネルギー源として利用するためには、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、これまでに褐炭を無極性溶媒中で 350°C 以下の穏和な条件で熱処理することで低品位炭の効率的な脱水・改質を行う処理法を提案している[1~3]。本研究では、この溶剤処理を用いて得られた改質炭の低温での酸素との反応性を評価し、溶剤処理法の自然発火性抑制法としての可能性を検討した。

2. 実験

2.1. 試料の調製 褐炭はオーストラリア産の Loy Yang 炭 (LY 炭) とインドネシア産の Pendopo 炭を用いた。それらの性状を Table 1 に示す。褐炭約 15 g-d. a. f と無極性溶剤である 1-メチルナフタレン約 300 cm³ を Fig. 1 に示す SUS 製オートクレーブに充填し、350°C に昇温し 1 時間保持した。その後、室温まで冷却することで溶剤処理炭 (STC; Solvent treated coal) を調製した。さらに、それぞれの処理炭をより詳細に検討するために、上記と同様の処理をそれぞれ施した後、処理

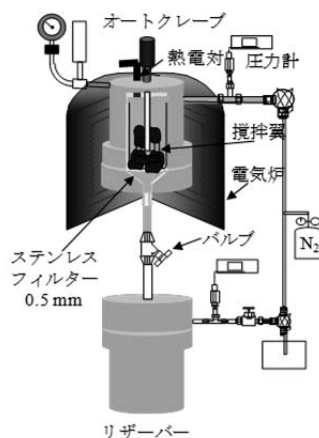


Fig. 1 装置の概略図

Table 1 使用した石炭の性状

	Elemental composition [wt%, d. a. f.]				Proximate analysis [wt%, d. a. f.]			HHV [MJ/kg raw coal]
	C	H	N	O (diff.)	VM	FC	Ash	
Loy Yang 炭	66.7	4.7	0.9	27.7	50.7	47.2	2.2	25.4
Pendopo 炭	63.9	5.6	0.9	29.7	53.8	37.5	8.7	23.5

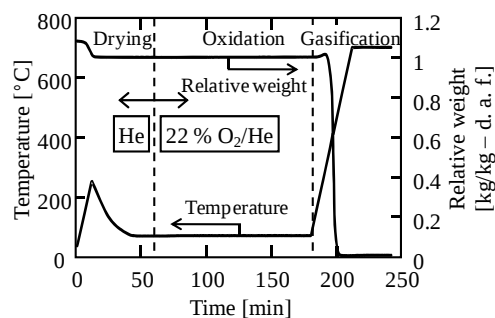


Fig. 2 温度プロファイルおよび重量変化の例 (STC)

温度でろ過し、溶剤可溶成分と溶剤に不溶な成分である Residue に分離した。溶剤可溶成分はさらに室温で過分離し、処理温度では溶剤可溶であるが、常温で析出する成分の Deposit、および常温でも溶剤に可溶な成分の Soluble に分離した。これらの試料について、元素分析を実施するとともに、25°C おける CO₂ 吸着を用いて細孔表面積を測定した。

2.2. 自然発火性の評価 自然発火性の評価はマイクロガスクロマトグラフと直結した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、残存する溶剤を取り除いた後、65°C まで冷却した。一方、原炭はまず 110°C で 30 min 保持し、65°C まで冷却した。その後、22% O₂/He 雰囲気に切り替え 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 (n₀) 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、発熱量および細孔表面積を Fig. 3 に示す。LY 炭、Pendopo 炭ともに、得られた改質炭は完全に脱水されている上に、処理炭基準の発熱量が約 30 MJ/kg と高品位炭である瀝青炭と同程度まで向上した。さらに、STC の発熱量は原炭基準と比較しても原炭より大きくなり、提案法は発熱量の損失を伴わない処理法であることが確認された。また、LY Soluble と Pendopo Soluble は元素組成、軟化溶

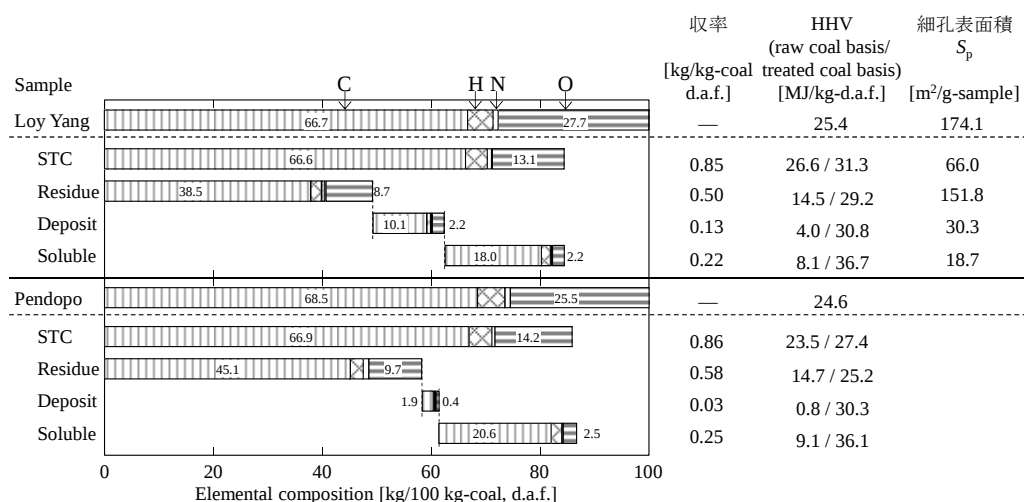


Fig. 3 各試料の元素組成, 収率, 発熱量および細孔表面積

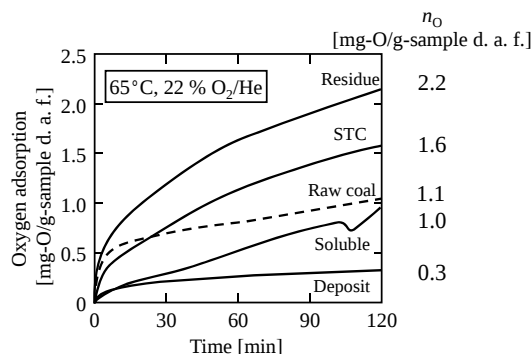


Fig. 4 LY 炭より得られた各試料の酸素吸着量の経時変化

融挙動, 分子量分布といった化学的・物理的性状が似ているが, 灰分量については LY Soluble の 0.4 wt%-d. b. に比べて, Pendopo Soluble は 1.6 wt%-d. b. と大きな違いがみられた。

Fig. 4 および 5 に LY 炭および Pendopo 炭より調製した各試料の酸素吸着量の経時変化を示す。いずれの石炭を原料に用いた場合でも, Residue と STC は原炭よりも酸素吸着量が大きく, Soluble は原炭と酸素吸着量が同程度に, Deposit は原炭よりも酸素吸着量が小さくなった。溶剤可溶成分である Soluble および Deposit は 100 ~ 250°C において軟化溶解するため, 細孔表面積が小さくなった。このことが, 酸素のアクセスを抑制したと考えられる。一方, Soluble には酸素との反応性が高い aliphatic 炭素が多く, Deposit よりも酸素吸着量が大きくなったと考えられる。また, STC は細孔表面積, 酸素吸着量とともに Residue 小くなっており, Residue の表面を Soluble と Deposit が覆ったことで細孔表面積が減少し, 酸素のアクセスの抑制につながったと考えられる。

また, いずれのフラクションにおいて, LY 炭から調製した試料のほうが, Pendopo 炭から調製した試料よりも酸素吸着量が小さくなった。なかでも, Soluble は灰分量以外の化学的・物理的性状が似ていることから, 灰分が石炭酸化反応の触媒として作用したと考えられる。そこで, Pendopo Soluble を 2 mol/L の塩酸中で 24 時間処理して, 脱灰 Soluble (Pendopo Soluble dm) を調製し, 自然発火性の評価を行った。この処理により Pendopo Soluble の灰分量は 1.6 wt%-d. b. から 0.8 wt%-d. b.

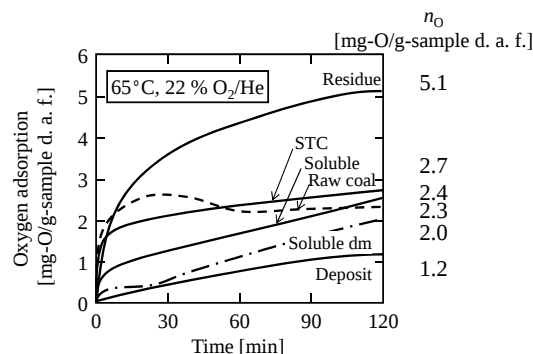


Fig. 5 Pendopo 炭より得られた各試料の酸素吸着量の経時変化

に半減した。また, Fig. 5 に示したように, Pendopo Soluble の酸素吸着量が 2.4 mg-O/g-sample であるのに対し, Pendopo Soluble dm の酸素吸着量が 2.0 mg-O/g-sample と Pendopo Soluble よりも小さくなり, 脱灰によって酸素吸着量が抑制されることが確認された。しかしながら, Pendopo Soluble dm は, LY Soluble よりも酸素吸着量が大きく, この違いについてさらに検討が必要である。

4. 結言 本研究室で提案した新規脱水・改質法を用い, 2 種類の褐炭を 1-MN 中で熱処理した処理炭の自然発火性を評価した。この処理ではほぼ完全な脱水と大幅な改質が可能で, いずれの STC の発熱量も高品位炭と同程度まで増大した。しかし, それらの自然発火性は原炭と同程度であった。また, 各フラクションの自然発火性を検討したところ Deposit は原炭よりも酸素吸着量が小さく, 自然発火性が大幅に抑制された。これは, 溶剤可溶成分が軟化溶解性を示すため, 細孔表面積が著しく小さく酸素のアクセスが抑制されたためであると考えられる。さらに, 処理炭は Residue よりも細孔表面積が小さく, 自然発火性が抑制されたことから, これら溶剤可溶成分の添加による自然発火性抑制の可能性が示された。また, 灰分による触媒効果も自然発火性に大きく寄与することが示唆された。

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
- [3] M. Morimoto *et al.*, *Energy Fuels*, **24** (2010) 3060

*miura@cheme.kyoto-u.ac.jp