

No.6 無極性溶剤および水を用いた新規脱水・改質法による低品位炭の自然発火性抑制の試み

(京大工) ○藤墳 大裕, 蘆田 隆一, 三浦 孝一

New treatments in non-polar solvent or subcritical water 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

Efficient utilization methods of low rank coals must realize not only dewatering and upgrading but suppressing self-ignition tendency of low rank coals. The authors have recently proposed a novel method to dewater and to upgrade low rank coals. The method treats coals in non-polar solvent, such as 1-methylnaphthalene (1-MN), at temperatures below 350°C. In this study, the possibility of this solvent treatment was examined as a method to suppress self-ignition tendency of low rank coals as well as to dewater and to upgrade them. It was found that the samples obtained from an Australian brown coal by the treatment in either 1-MN or subcritical water were almost free from water, and their heating values were higher than the heating value of the original coal. The values were as high as 30 MJ/kg on the treated coal basis which corresponded to the heating values of subbituminous or bituminous coals. The self-ignition tendencies of the solvent treated coal and the water treated coal were slightly higher or almost same as the self-ignition tendency of the raw coal. These treated coals were separated into the extracted fraction and the residue at the treatment temperature to investigate the change induced by the solvent treatment in more detail. It was found that the self-ignition tendencies of the extracted fractions were significantly suppressed, whereas the self-ignition tendencies of the residues were higher than that of the original coals. This self-ignition suppression of the extracted fraction was mainly realized by their thermoplastic property, which reduces their pore surface area and minimizes gaseous oxygen access. This result suggests that these extracted fractions can be used as an additive to suppress self-ignition tendency.

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溶媒中で 350°C 以下の穏和な条件で熱処理する低品位炭改質法を提案している[1~3]。本研究では、無極性溶剤である 1-メチルナフタレン (1-MN) および亜臨界水を溶剤として用い、提案法で得られた改質炭の自然発火性を検討した。

2. 実験

2. 1. 試料の調製 オーストラリア産褐炭約 15 g - d. a. f. 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-MN を約 300 cm³ を導入した。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溶剤処理炭 (STC; Solvent treated coal) を調製した。また、同様の処理を 200 cm³ の水を溶剤として用いて水熱処理炭 (WTC; Water 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、処理温度

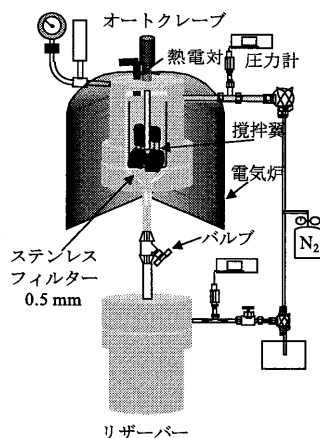


Fig. 1 装置の概略図

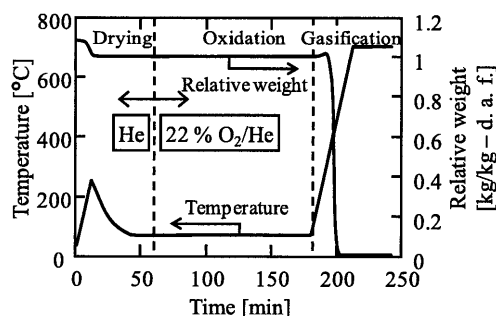


Fig. 2 温度プロファイルおよび重量変化の (STC)

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ろ過分離し、処理温度では溶剤可溶だが、常温で析出する成分である Deposit, および常温でも溶剤に可溶な成分である Soluble に分離した。これらの試料について、元素組成、および 25°C における CO₂ 吸着を用いた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。1-MN による処理で得られた 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、原炭および水による処理で得られた各試料はまず 110°C で 30 min 保持し、65°C まで冷却した。その後、22 % O₂/He 雰囲気へ切り替え 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_0) 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。1-MN

試料	C	H	N	O	収率 [kg/kg-coal d. a. f.]	HHV (原炭基準/ 処理炭基準) [MJ/kg-d. a. f.]	細孔表面積 S_p [m ² /g-sample]
原炭	66.7	4.7	0.9	27.7	—	25.4	174.1
STC	66.6	4.4	0.7	13.1	0.85	26.6 / 31.3	66.0
1-MN Residue	38.5	2.0	0.5	8.7	0.50	14.5 / 29.2	151.8
Deposit	10.1	0.7	0.1	2.2	0.13	4.0 / 30.8	30.3
Soluble	18.0	1.7	0.1	2.2	0.22	8.1 / 36.7	18.7
WTC	54.6	3.0	0.4	11.8	0.70	20.6 / 29.6	82.3
Water Residue	43.6	2.1	0.4	9.7	0.56	15.9 / 28.5	168.3
Deposit	11.7	1.0	0.1	2.3	0.15	4.9 / 32.7	13.0
Soluble	2.0	0.2	0.0	1.9	0.04	0.8 / 22.6	—

Fig. 3 各試料の元素組成, 収率, 発熱量および細孔表面積

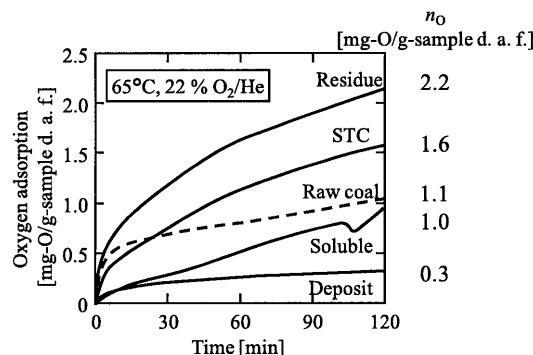


Fig. 4 1-MN による処理で得られた各試料の酸素吸着量の経時変化

を溶剤に用いた試料はいずれも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. 一方, 水を溶剤に用いて得られた試料でも含水率が 5 wt% 以下と大幅に減少した. また, Soluble は酸素含有率が高いため発熱量が小さくなったが, 他の試料の処理炭基準の発熱量は, 1-MN を溶媒にした処理炭と同様に, 約 30 MJ/kg と瀝青炭と同程度まで向上した.

Fig. 4 および 5 に各試料の酸素吸着量 n_0 の経時変化を示す. STC および WTC の n_0 はそれぞれ 1.6 mg-O/g-sample, 1.1 mg-O/g-sample でありいずれも原炭の n_0 の値 1.1 mg-O/g-sample よりも少し大きくなった. つまり, STC および WTC は原炭よりも自然発火性が少し大きく, これら改質炭の利用にはさらなる自然発火性抑制が求められる. 一方, それぞれのフラクションを比較すると, いずれの溶媒を用いた場合も, 350°C において溶剤可溶な Deposit および Soluble の n_0 の値は 1.0 mg-O/g-sample 以下と小さくなり, 自然発火性が大幅に抑制された. 一方, Residue の n_0 は 2.0 mg-O/g-sample 以上と原炭および改質炭よりも大きく, Residue は自然発火性が抑制されていなかった.

細孔表面積に注目すると, Deposit と Soluble の細孔表面積は非常に小さくなった. これは溶剤可溶成分が軟化溶解性を持つことに起因しており, 処理中にこれらの成分が溶解することで細孔表面

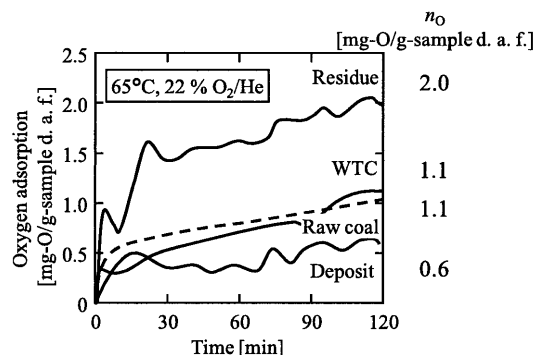


Fig. 5 水による処理で得られた各試料の酸素吸着量の経時変化

積が減少したと考えられる. それにより, Deposit や Soluble への酸素のアクセスが抑制され, 自然発火性が大幅に抑制されたと考えられる. また, STC および WTC は Residue よりも細孔表面積が小さいが, それは Deposit や Soluble が Residue の表面を覆っているためで, それにより STC, WTC の自然発火性が Residue よりも抑制されたと考えられる. このことから, 溶剤可溶成分は自然発火性抑制のための添加剤として利用できる可能性が示された.

4. 結言 本研究室で提案した新規脱水・改質法を用い, 褐炭を 1-MN および水溶媒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, STC および WTC の発熱量は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 や Soluble 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, 溶剤可溶成分のもつ軟化溶解性に起因し, 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.

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