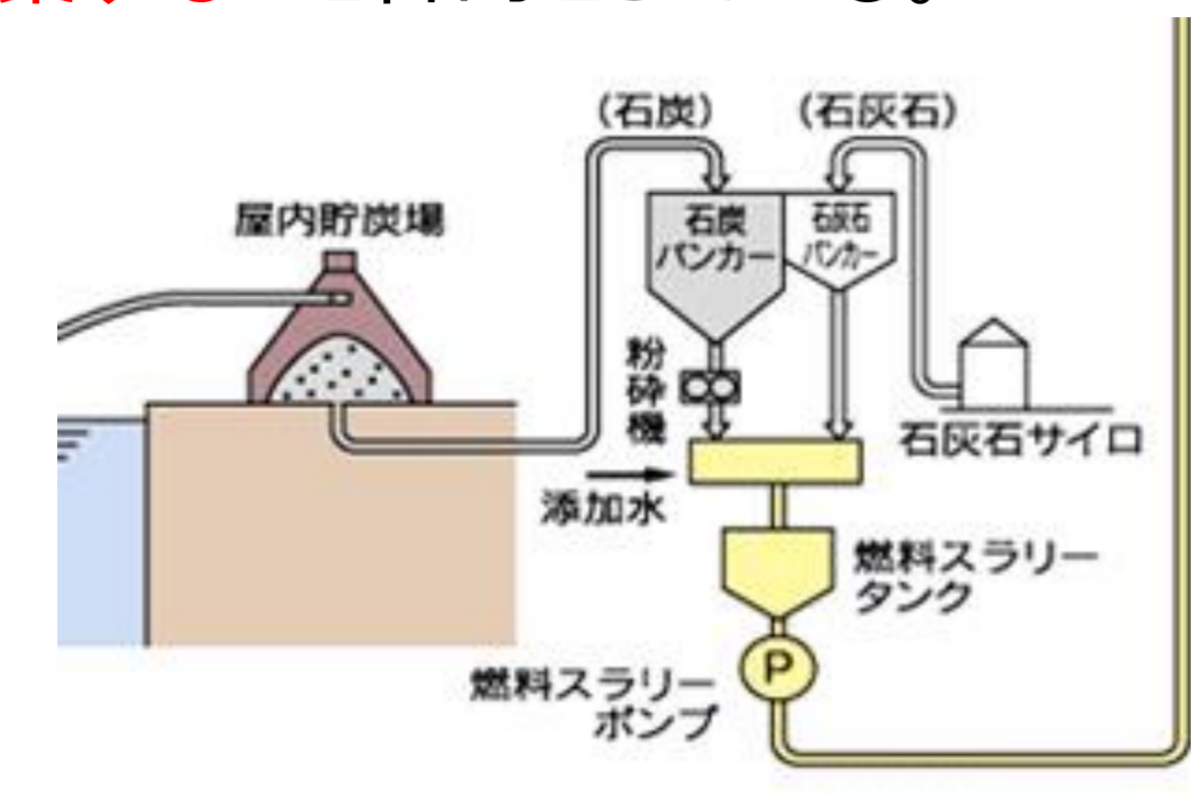
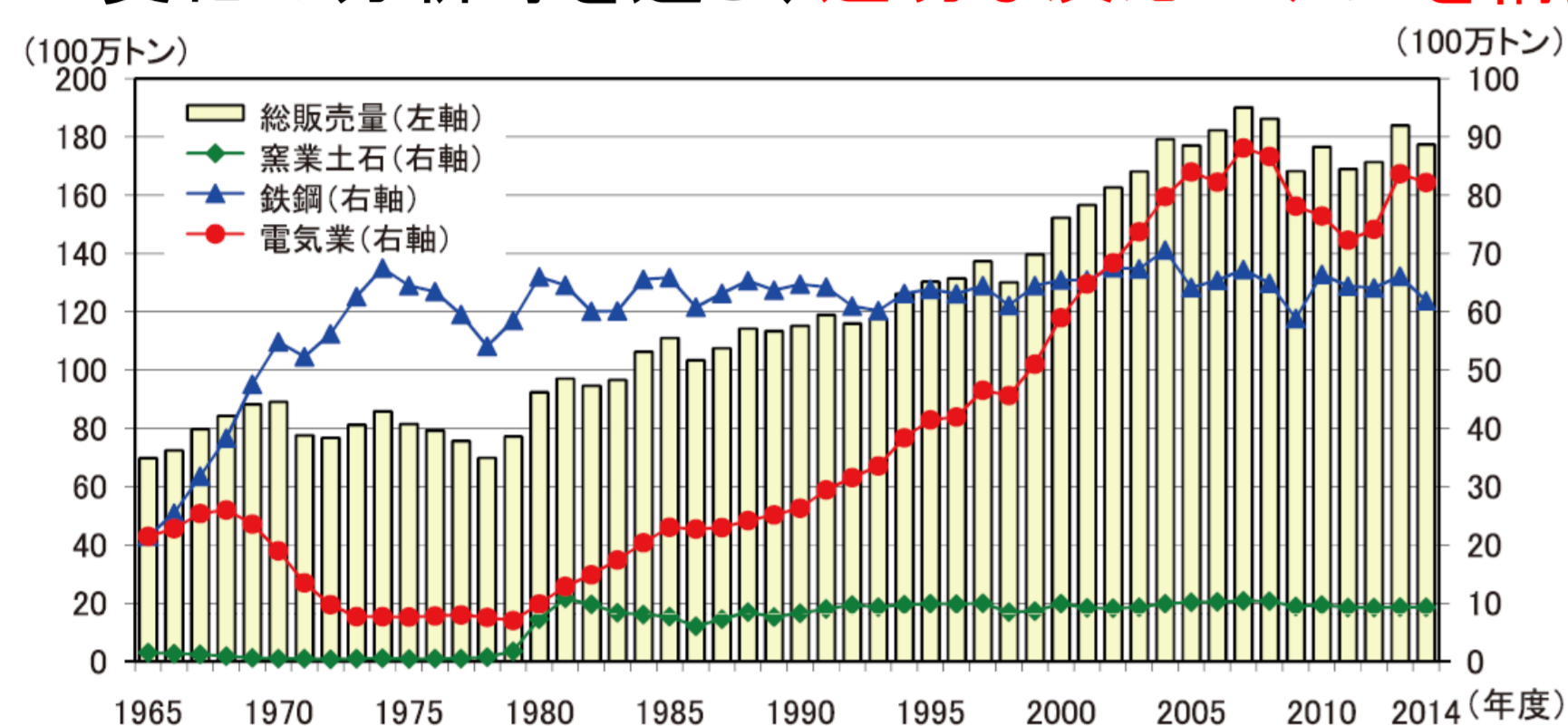


固体燃料の低温酸化及びガス化反応機構の解明

1. 研究背景

- 石炭消費量は2011年以降増加傾向にあり、特に電気業が原子力発電所の停止に伴い大きく増加している。今後、さらに石炭は重要なエネルギー源となると考えられる。(Fig.1)
- 石炭やバイオマスは20°C程度の低温下でも、非常に鈍い**発熱反応**が生じている。貯炭場や石炭バンカーでは、放熱が十分でなく温度が上昇し、発火に至る火災例が数多く報告されている(Fig.2)。固体燃料を安全に使用するためには、100°C以下の温度域における**発熱機構を解明**することが必要となる。
- 本研究では、固体燃料の100°C以下の温度域における酸化及びガス化反応により生じた反応ガスの分析、赤外吸光法を用いた反応に伴う含酸素官能基の変化の分析等を通じ、**適切な反応モデルを構築**すること目的としている。

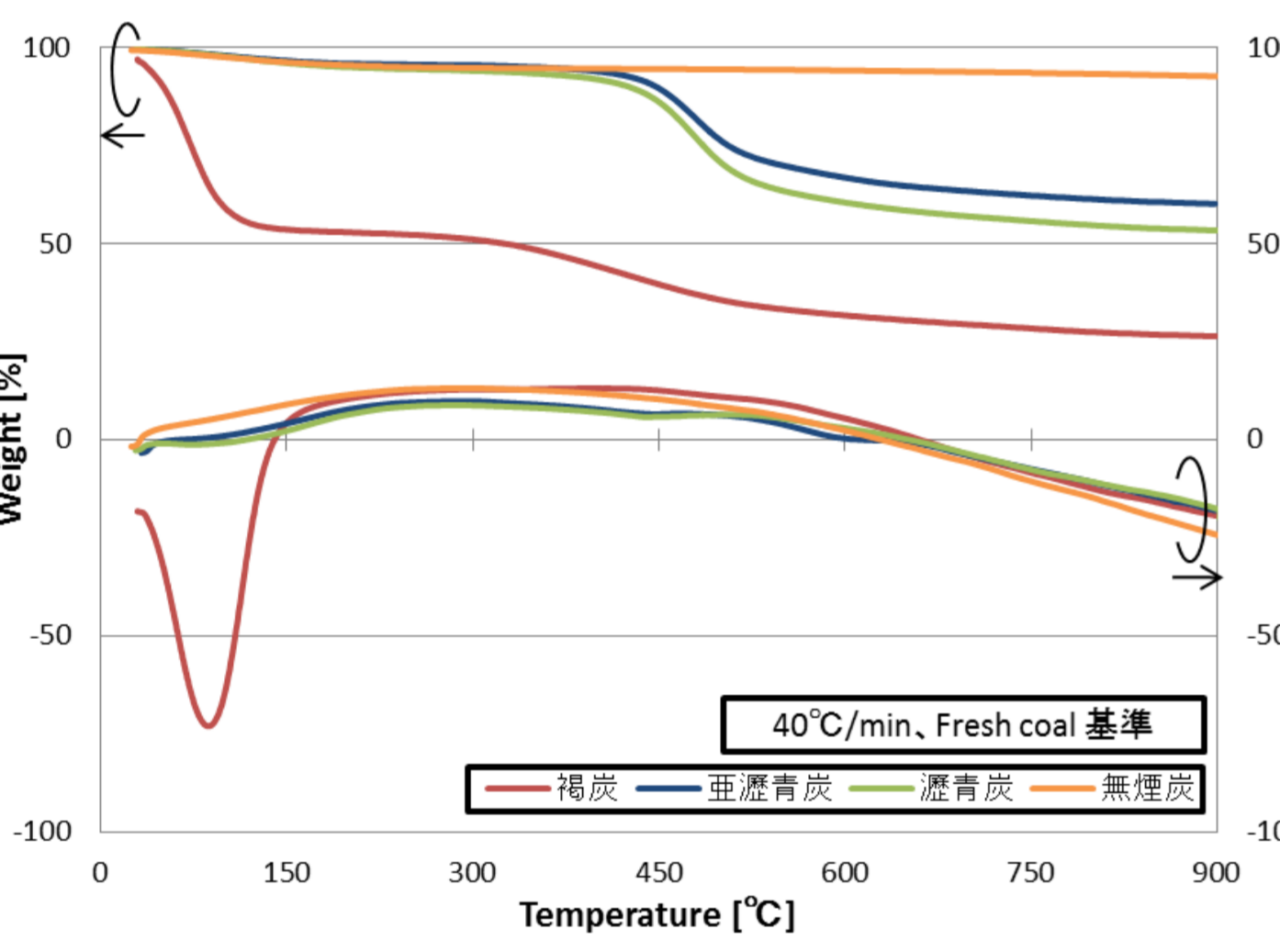


2. 実験試料の種類と表面観察

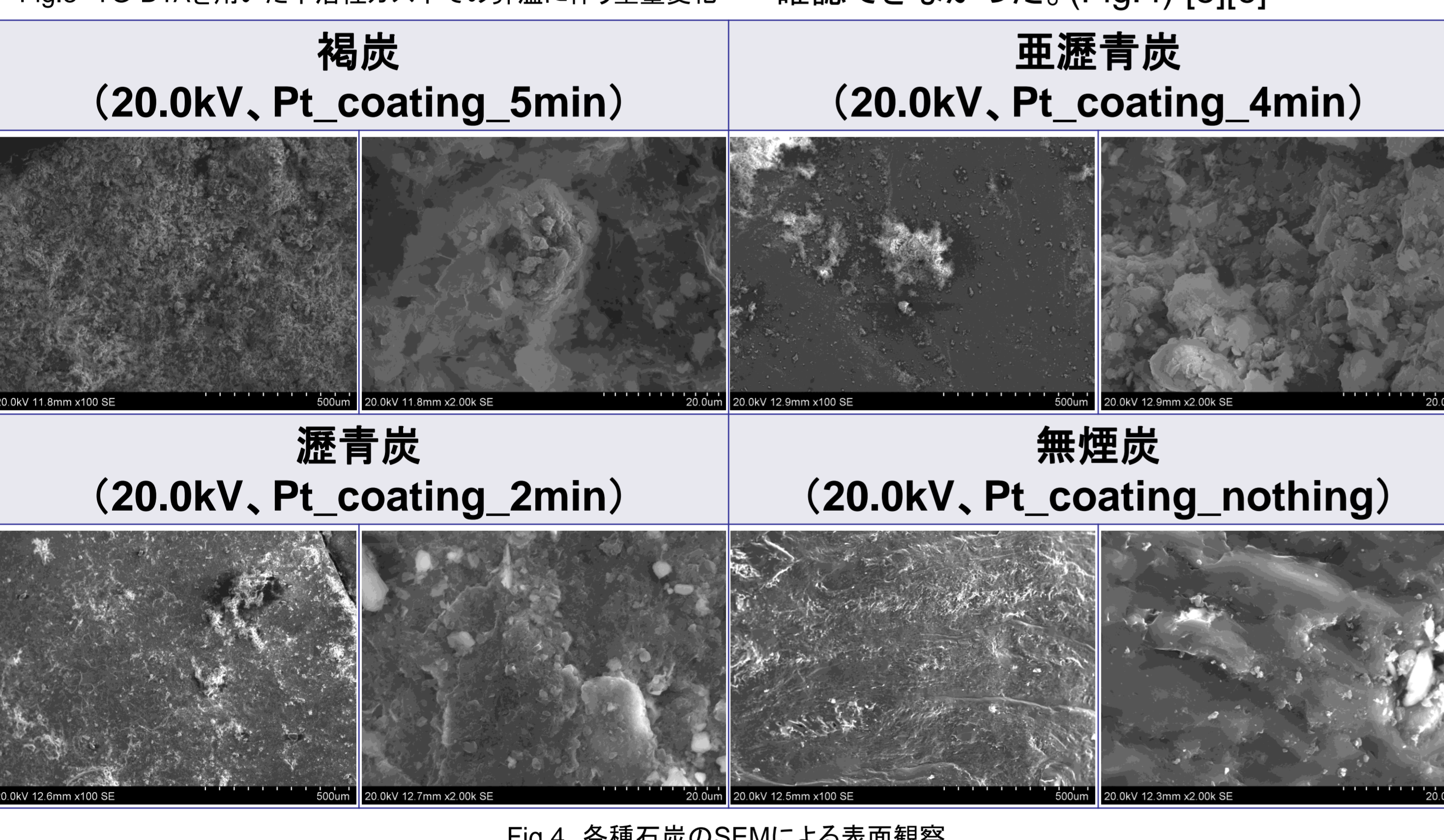
- 実験試料として4種の石炭を用いた。以下にその性状について記載する。

Chart.1 石炭各種の工業分析値(※褐炭のみ到着ベース)[3][4]

試料種類	工業分析(気乾ベース)				
	固有水分 wt%	灰分 wt%	揮発分 wt%	固定炭素 wt%	発熱量 MJ/kg
褐炭※	51.6	7.48	24.14	16.78	10.8
亜瀝青炭	17.00	2.00	42.00	40.00	24.7
瀝青炭	3.80	10.50	43.70	42.00	29.1
無煙炭	2.20	4.30	6.10	87.40	33.7



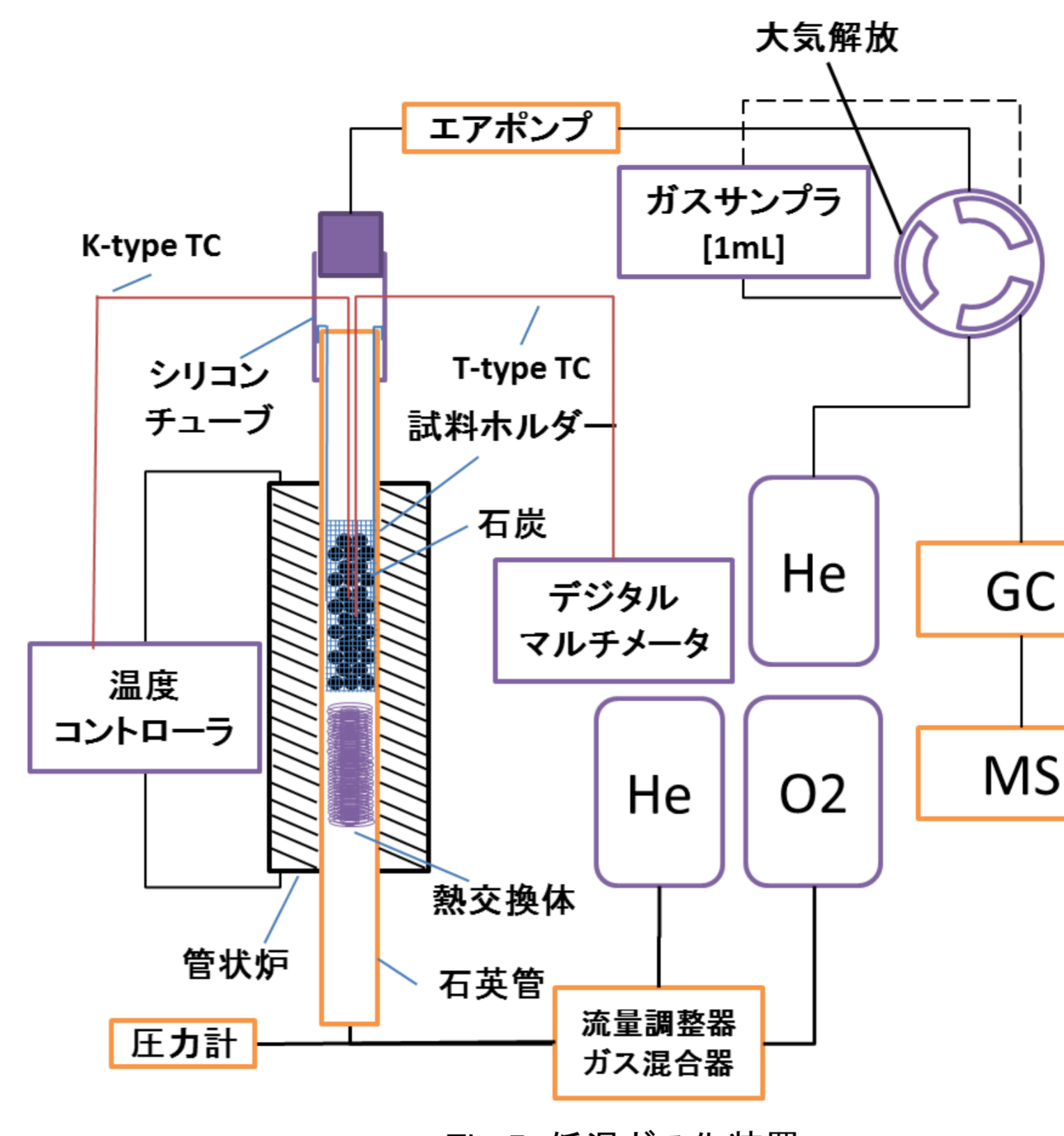
- 褐炭は約47%と他の石炭に比べ、非常に多くの固有水分を含んでいる。(Fig.3)
- 無煙炭を除く3種の石炭は多くの揮発分を含んでいる。(Fig.3)
- 褐炭が最も表面の凹凸が大きく、無煙炭が最も小さいことが観察できる。
- 石炭の表面積の大部分を占めている直径が40[Å]以下の細孔の様子は確認できなかった。(Fig.4) [5][6]



5. まとめ・今後の課題

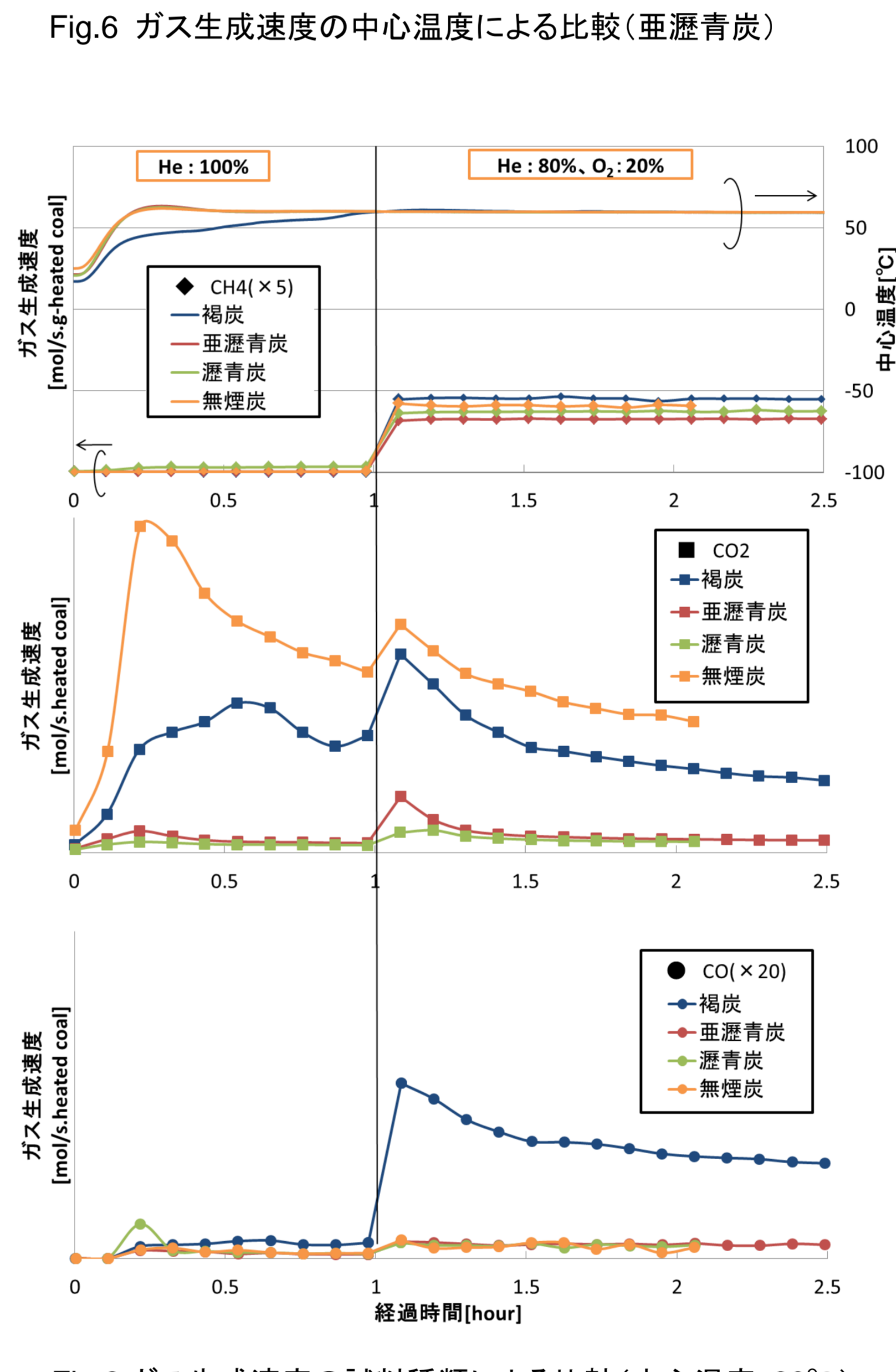
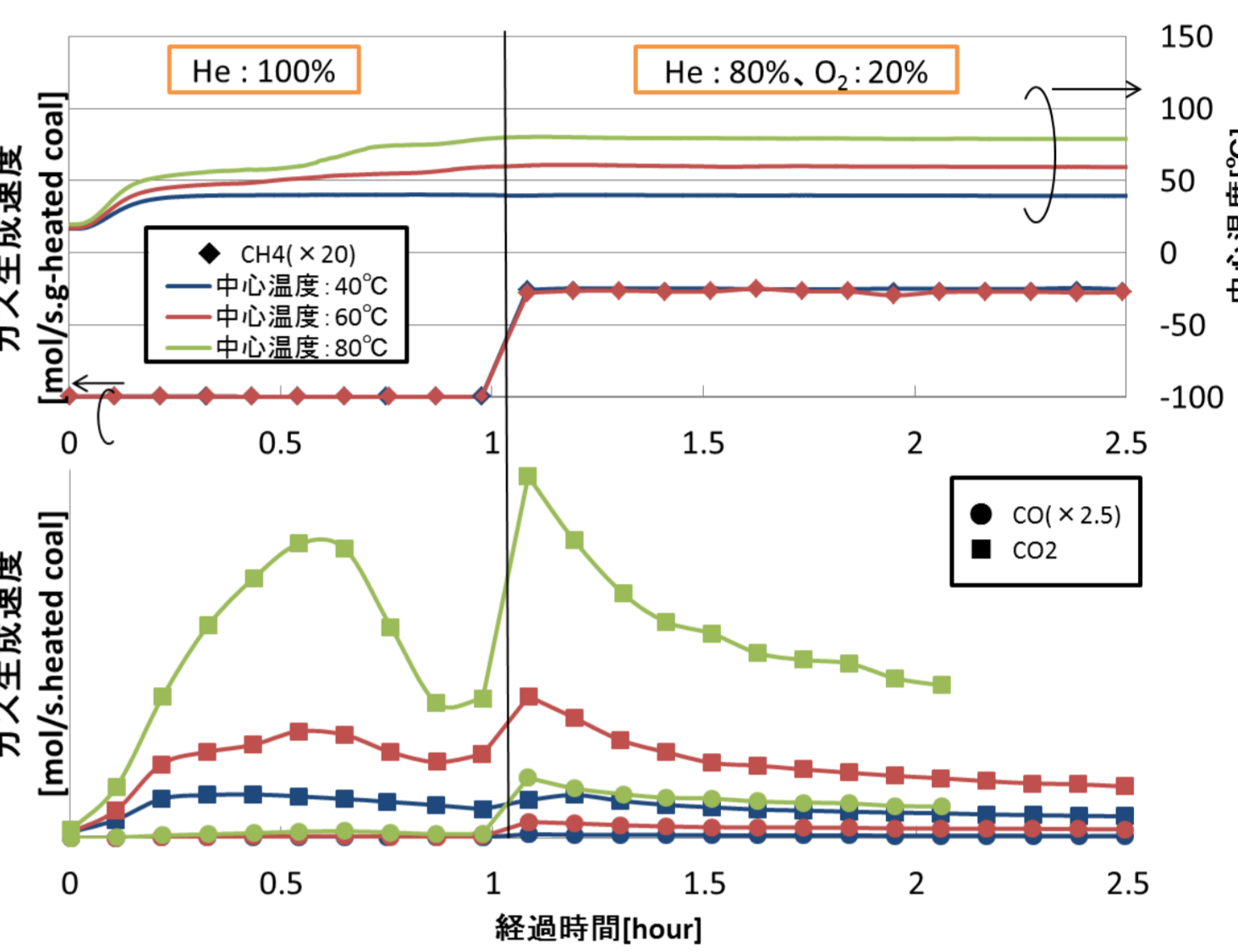
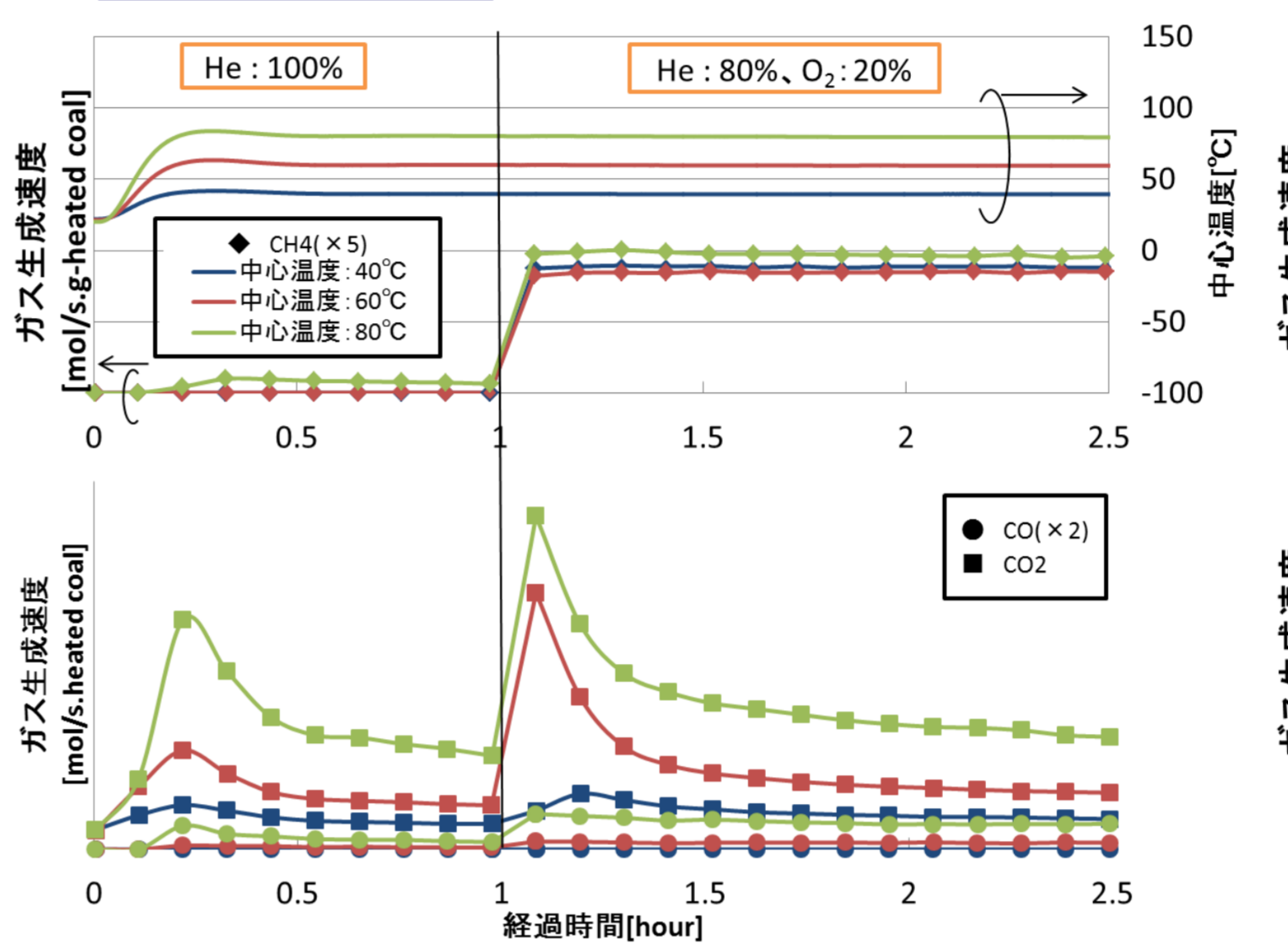
- まとめ**
- 新たに3種類の試料を追加し、基準試料とした。
 - TG-DTA, SEMを用いて、試料の性状の評価を行った。
 - 低温ガス化装置を用いて石炭試料、温度の違いによるガス生成速度の定性的評価を行った。
 - 低温酸化モデルを構築し、CO₂生成速度の評価を行った。
- 今後の課題**
- ガス生成速度の定量的評価。
 - 赤外吸光法による含酸素官能基の変化の分析。
 - 低温ガス化装置を用いた実験の継続。
 - CO、CO₂、CH₄の生成速度を評価するモデルの構築
 - 石炭の組成分析

3. 低温ガス化装置によるガス化速度の比較



- 実験手順**
- 石炭を真空中に保持し、室温で脱水処理を行う。
 - 石炭を詰めた試料ホルダーを装置内に設置し、熱電対を中心に挿入する。
 - Heガスを流しながら、試料の加熱を開始する。
 - 中心温度が安定した後、酸素ヘリウム混合雰囲気へ切り替え保持する。
 - ③~④の間の生成ガスをGCMSで分析する。

実験結果



- CO₂**
- 反応ガスの中で**最も生成量が多い**。(Fig.8)
 - 時間と共に生成速度が減少し、**一定値に収束する**傾向がある。(Fig.6)(Fig.7)
 - 無煙炭、褐炭がCO₂を比較的多く生成する傾向にあった。(Fig.8)
- CO**
- 時間と共に生成速度が減少し、**一定値に収束する**傾向がある。(Fig.8)
 - 褐炭が他の石炭に比べ、非常に大きな生成速度を示した。(Fig.8)
 - COの生成速度はCO₂の数%程度。(Fig.8)
- CH₄**
- 不活性ガス下ではほとんど検出されない。**酸素雰囲気下で非常に大きな生成速度**が検出された。(Fig.8)
 - 時間に依存せず、**一定の生成速度**を示す。
 - 生成速度は**温度に大きく依存しない**傾向にある。(Fig.6)(Fig.7)

4. 低温酸化モデルによるガス化速度の評価

1. $n_a + O_2 \xrightarrow{k_a} n_o$: 酸素吸着、化学反応

2. $n_o \xrightarrow{k_d} n_a + CO_2$: 脱離反応

仮定条件

- $n_{all} = n_a + n_o$ ($\theta_a = \frac{n_a}{n_{all}}, \theta_o = \frac{n_o}{n_{all}}, \theta_a + \theta_o = 1$)
- $t \rightarrow \infty$: steady state ($\theta_a \rightarrow \theta_{a,lim}, p_{O_2} = const$)
- Initial condition ($t = 0: \theta_a = 0$)

①吸着 ②化学反応 ③脱離

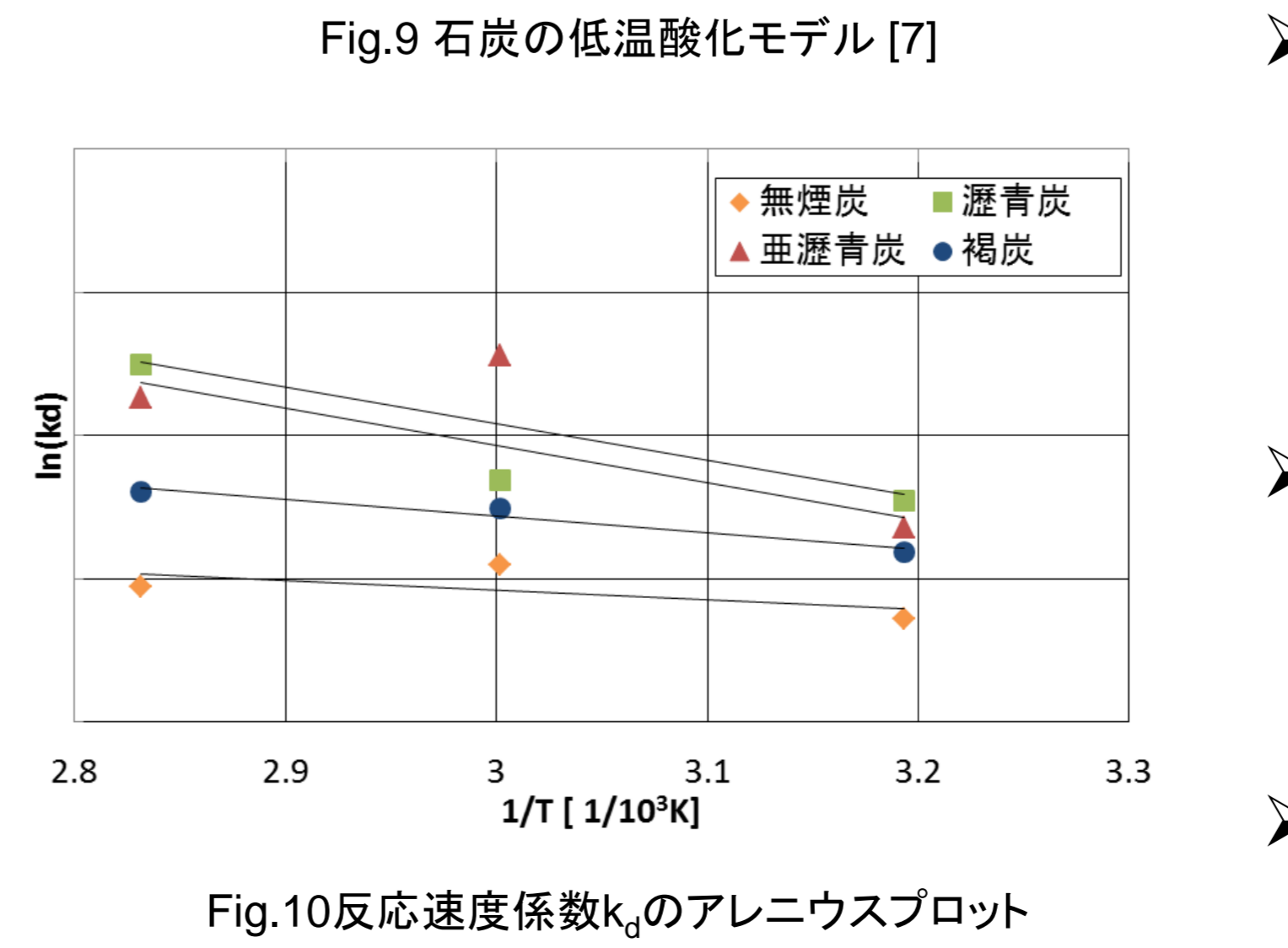
石炭表面

活性サイト

- n_{all} 石炭表面の全サイト数 [mol/g]
- n_a 活性サイト数 [mol/g]
- n_o 酸素が吸着したサイト数 [mol/g]
- θ_a 活性サイト率
- θ_o 酸素が吸着したサイト率
- $\theta_{a,lim}$ 定常時の活性サイト率
- p_{O_2} 酸素濃度 [kg/m³]
- k_d 脱離反応の反応速度定数 [s⁻¹]
- k 吸着・化学反応の反応速度定数 [s⁻¹]

活性サイト数 n_a と CO₂ 生成速度は、
 $\frac{dn_a}{dt} = -kn_a p_{O_2} + k_d n_o$, $\frac{dCO_2}{dt} = k_d n_o = n_{all} k_d (1 - \theta_a)$

仮定条件を適用すると、CO₂の生成速度は、
 $\frac{dCO_2}{dt} = n_{all} k_d \left\{ (1 - \theta_{a,lim}) + \theta_{a,lim} \exp\left(-\frac{k_d}{\theta_{a,lim}} t\right) \right\}$ — ①



- 式①を3.における低温ガス化実験のCO₂生成速度に対し、酸素雰囲気へ切り替えた時間基準に最小二乗法を用いてフィッティングを行った。
- 褐炭のCO₂生成反応に関する活性化エネルギーは亜瀝青炭、瀝青炭に比べ小さいことがわかる。
- 今後、データ数を増やし、このモデルの適切さを評価する。

[1]資源エネルギー庁「エネルギー白書2016」、[2] http://www.kyuden.co.jp/effort_thirmal_new_index.html、[3] http://sanyokosyo.com/product.html、[7] Ahmet Arisoy, Basil Beamish, Reaction kinetics of coal oxidation at low temperature, Fuel, 159 (2015) 412-417
 [4] 小松 洋介(芝工大)、金子 祥三(東大)ら、過熱水蒸気雰囲気におけるポーランド褐炭の乾燥特性の実験的調査、炭層深度が乾燥特性に及ぼす影響の調査、日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集、Vol.20th Page.5-8 (2015.06.07)
 [5] 浦野ら、石炭類の細孔分布と内部表面積、工学化学雑誌 73巻 9号 (1970)、[6] Nie Baisheng et al, Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy, Fuel, 158 (2015) 908-917