

# 低品位炭の自然発熱性評価における CASH 法の有用性

(一財)九州環境管理協会企画研究開発センター 中嶋 雅孝、下原 孝章、持田 勲  
中国電力株式会社エネルギー総合研究所 中村 明博、吉崎 司、沢田 健、小島 正至  
(一財)石炭エネルギーセンター 崎元 尚土、森 康

## 要 旨

石炭の自然発熱昇温性を評価するために、Beamishら(2000, 2010)が開発した R70 法をベースモデルとする断熱型昇温試験装置(CASH: Coal Adiabatic Spontaneous Heating)を製作した。この測定装置を用いて自然発熱性が高いと言われている低位品位炭の数種について、乾燥試料および調湿試料における酸素ガス流通下での自然発熱昇温状況を計測した。計測の結果、水分の影響が反映された昇温プロファイルが得られ、炭種間での昇温性の違いや石炭(低品位炭)が保有する水分が自然発熱昇温へ与える影響や効果について検討した。温度領域別の昇温速度の比較結果から、保有水分が自然発熱に対して促進、抑制の両方の効果を示すことがわかった。また、石炭火力発電所の屋内型の貯炭場において、石炭受入時に試験用石炭パイル(亜瀝青炭)を造成し、自然発熱によるパイル内部の昇温データを測定した。CASH の測定により得られた昇温プロファイルと、試験用石炭パイルの昇温データを比較し、CASH 測定の有用性および CASH の測定結果を用いた貯炭場での石炭昇温管理の適用可能性について評価した。

## 1. はじめに

エネルギー源としてこれまで広く国内に供給されてきた高品質の一般炭は、世界的に資源量が減少してきており、また、産炭国での需要拡大に伴い、安定供給が難しくなり、これに替わる低品位炭の利用機会が増加している状況である。低品位炭の利用にあたっては、この種の石炭の「大気中に貯炭すると自然発熱し、昇温発火に至る危険を有する特性」により、石炭使用現場での一層の安全対策の構築が不可欠となっている。本種の高い発熱性は、石炭化度が低いことによる反応性の高さ、すなわち、石炭化履歴が未熟なため多くの反応基を有する構造によるものである。さらに、この反応には多量の水分の含有が促進剤あるいは抑制剤として関与しているともいわれており、その反応は複雑である<sup>1)</sup>。特に水分の影響を明らかにすることは、昇温対策として散水を行っている実態においては、石炭調達事業者や使用事業者にとって、貯炭時の安全管理や品質管理、およびそれらのコストを左右する原材料制御の点から重要な課題である。

一方、貯炭現場では、多様な銘柄の石炭を受け入れるため、低品位炭の産地、銘柄、受け入れロットの違い

による発熱昇温性の違いは石炭使用に最も重要な貯炭温度管理へ影響を与えることになる。しかし、低品位炭を受け入れる前に貯炭時の自然発熱性を適切に把握する手法は確立されておらず、現状では受け入れ後の貯炭温度を追跡し、昇温が認められた後に対策を講じている。

そこで、本研究では、低品位炭の室温からの酸化発熱昇温の特性を明らかにし、実貯炭における昇温状況を予知することを目的として、1)アメリカ・オーストラリアで開発された R70 法<sup>2)</sup>をベースモデルとした計測装置を製作し、2)亜瀝青炭・褐炭といった低品位炭のほか、一般炭として使用されてきた瀝青炭のいくつかの自然発熱による温度変化を測定するとともに、3)実貯炭規模の貯炭パイルを造成しその内部温度の時間変化を測定して、両測定結果の比較より、測定装置および手法の有用性を検討した。

## 2. 実験

### 2. 1 計測装置の製作

石炭の自然発熱昇温性評価のための計測装置は反応系統 2 系列からなり、これらを一つの温度・ガス制御

系に連結して製作した(図-1)。したがって、本装置では、2 試料同時測定が可能である。計測装置は大別して、①酸化ガス導入と温度制御を行う制御装置、②酸化反応容器の収納および酸化ガスを加熱するための恒温槽のほか、③データ記録部からなり(写真-1)、周辺機器として、試料前処理のための粉砕機、乾燥機等が付帯する。反応容器には、試料の自然発熱性による昇温のみを測定するための断熱性を確保するために、市販の魔法瓶(水筒タイプ)を用いた。酸素などの酸化ガスを加熱するための銅管(長さ約 16m)と、反応容器は恒温槽内に収納した。

## 2. 2 試料の測定 (CASH 法)

測定に用いた石炭には、亜瀝青炭 4 種(燃料比:1.12、0.82、1.03、0.95)、褐炭 2 種(燃料比:0.97、0.69)のほか、対照として瀝青炭 2 種(燃料比:1.51、1.67)を選定した。試料(塊炭)のそれぞれを $<212\mu\text{m}$  にブレード型の粉砕機で粉砕した後、 $70^{\circ}\text{C}$  で真空乾燥または調湿し、その約 40g を反応容器に充填、100%酸素ガスを通気して室温から  $150^{\circ}\text{C}$  までの範囲における石炭試料の温度

変化を連続計測した。測定では、断熱試験とするために、反応容器内の石炭温度に酸化ガス温度を追従させるように恒温槽内温度を自動制御した(写真-1:温度制御ユニット)。なお、CASH 法による温度測定のほか、それぞれの試料石炭については、性状分析として日本工業規格(JIS)に基づく方法により、元素分析および工業分析を実施した。

## 2. 3 試験用貯炭パイルの造成と内部温度測定

中国電力株式会社大崎発電所屋内貯炭場内に、同一銘柄の亜瀝青炭1(燃料比 1.03)および亜瀝青炭2(燃料比 0.95)を用いて、それぞれ試験用パイル(数量約 1,000 t)を造成し、内部温度の時間変化を調べた。造成した試験用パイルの外観は写真-2のとおりである。内部温度は試験用パイル表面から 2m の深さで、鉛直方向に上部 1 か所(石炭山頂から 2m 程度下った箇所)、中部 1 か所(石炭山中心付近)、下部 2 か所(地表面から 2m 程度上った箇所)の計 4 か所で測定した。パイル試験期間は、①2018/5/10~6/1(亜瀝青炭1)、②2018/10/16~24(亜瀝青炭2)である。

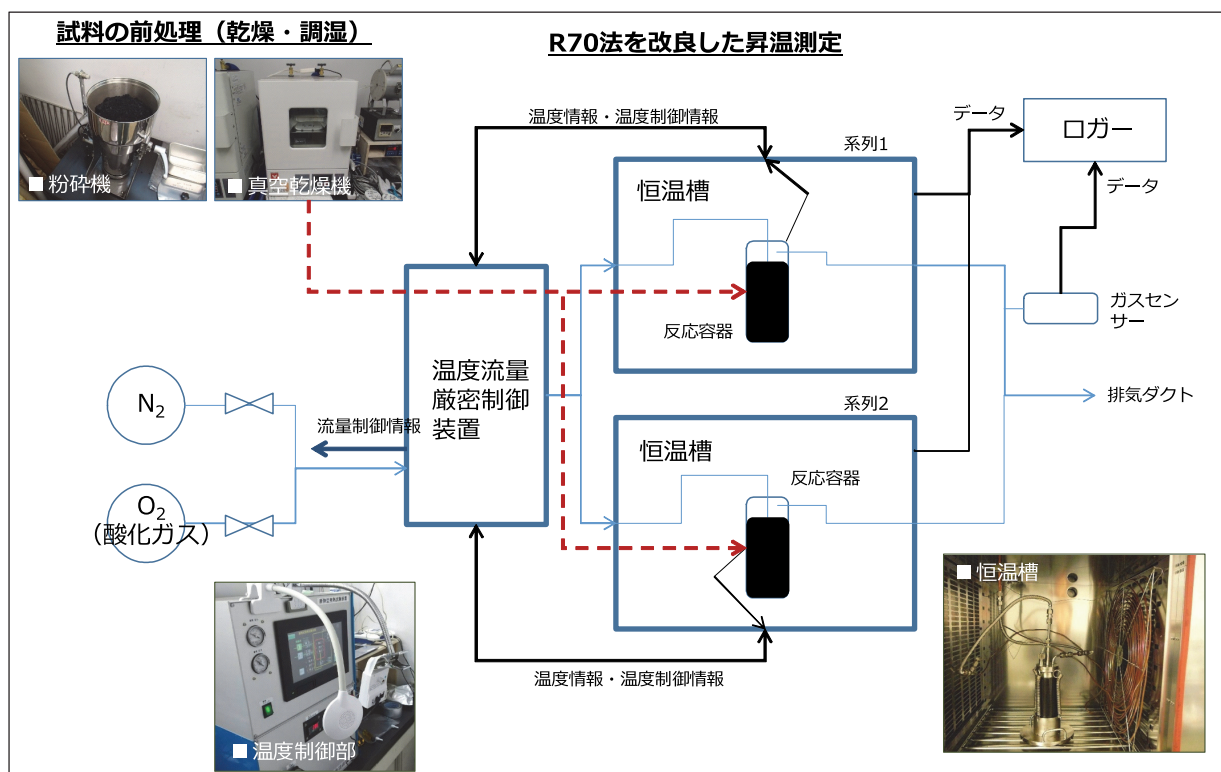


図-1 CASH 測定装置の構成(2系列)

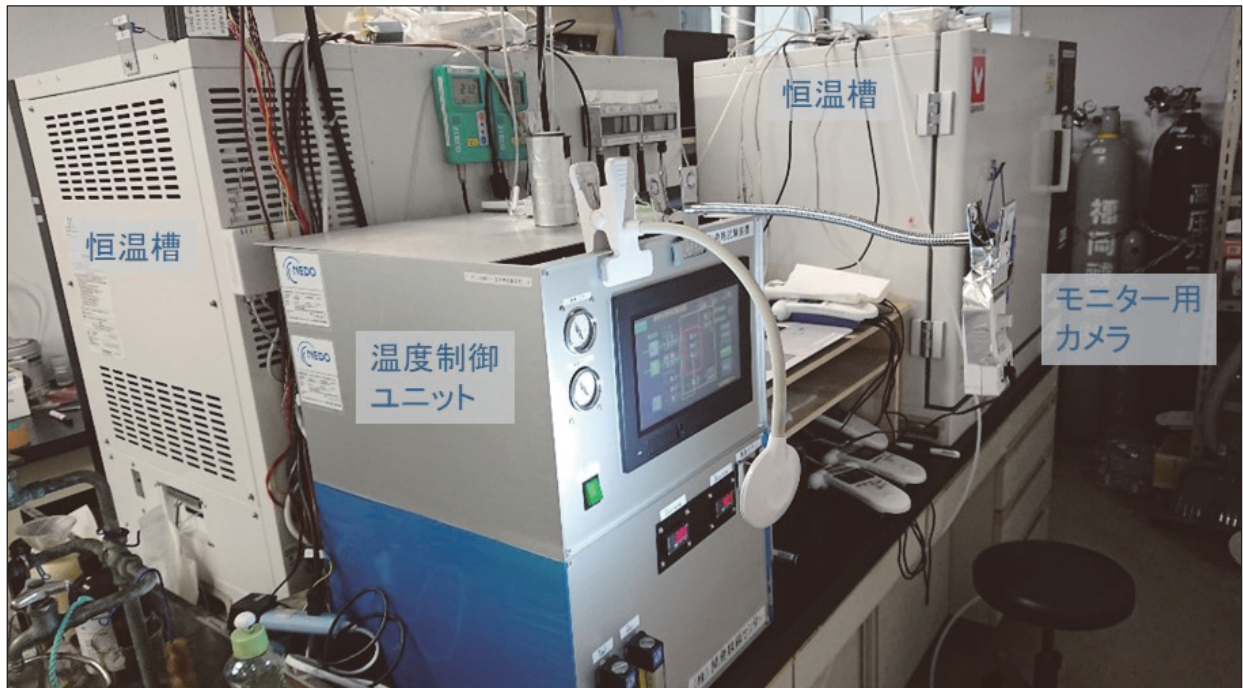


写真-1 CASH 測定装置の外観



写真-2 試験用パイルの外観(中国電力(株)大崎発電所)



### 3. 結果と考察

#### 3.1 CASH 測定装置の性能

装置の製作にあたっては、石炭の自然発熱性を評価する目的から、測定中の断熱条件を維持すること、また、測定以前の空気接触による酸化劣化を防ぐために篩工程などの前処理時間を短縮することに留意した。前者については恒温槽内における酸化ガスの通気管配置や温度制御方法を、後者については試料量、乾燥方法等を工夫した。その結果、本試験装置の測定中(40°C~150°C)の断熱性は、通気ガス温度の石炭温度に対する温度追従性が $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 未満であり(図-2)、亜瀝青炭(乾燥試料)による前処理工程から計測までの全工程における繰り返し精度(n=5)では、R70 値(40°Cから70°Cまでの昇温速度、 $^\circ\text{C}/\text{hr}$ )の変動係数 6%が得られ

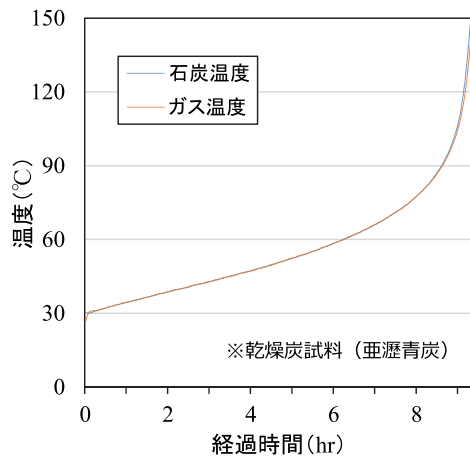


図-2 CASH 装置の温度追従性

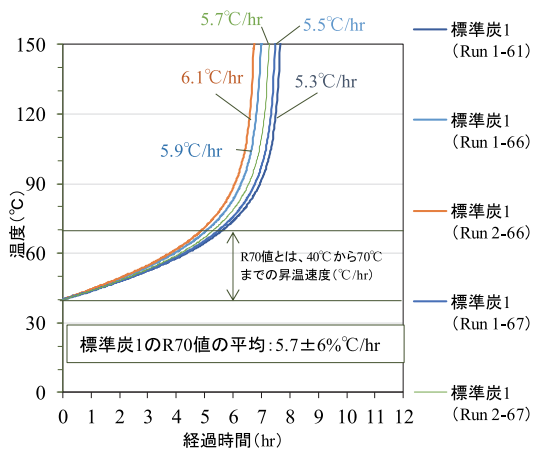


図-3 CASH 測定装置の繰り返し精度

ている(図-3)。

#### 3.2 CASH 試験による石炭昇温性の比較

本試験のベースとなった R70 法は、従来の方法と比べ、圧倒的に試料量が多く、供試料として乾燥試料および水分を含む湿試料の両方に対して断熱昇温試験が可能である。

乾燥炭試料の測定結果によると、貯炭管理上注視される温度域を含む範囲の 40°Cから 90°Cまでの昇温時間は、約 5.2~45hr の範囲で分布し、亜瀝青炭(燃料比 0.95)、亜瀝青炭(同 1.12)、亜瀝青炭(同 1.03)、褐炭(同 0.69)、瀝青炭(同 1.67)、亜瀝青炭(同 0.82)、褐炭(同 0.97)、瀝青炭(同 1.51)の順で長くなった(図-4)。この結果からは、乾燥炭において昇温時間(速度)と燃料比等の物性値との間には明確な関係はみられなかったが、従来から昇温性評価に用いられ、80°Cから測定を開始する SIT-2 法では分離できなかった低温領域における亜瀝青炭の昇温性の違いを本計測法では明確に区別することができた(図-5)。すなわち、本手法では、昇温プロファイル群における昇温性の相対比較が可能であり、たとえば、新規炭についても本試験結果から貯炭経験がある石炭の昇温実績と比較検討が可能である。

次に、これらの石炭のうち昇温性が高かった亜瀝青炭 3 種(燃料比:1.12、1.03、0.95)について、初期水分 0~約 20%に調湿した試料を用いて昇温計測を行った。なお、調湿にあたっては、有姿試料(As received)に対して真空乾燥時間を変えることにより初期水分量を調整した。調湿炭の結果によると、乾燥炭では時間の経過とともに概ね指数関数的に昇温していたものが、初期水分量が多いと昇温速度は低下し、時間経過に伴って温度が上昇しない領域(プラトー領域)が観測されるようになった。概ね 10%以上の初期水分を含む石炭では、水分量に応じてその領域の占める時間が長くなる傾向がみられた(図-6)。一方、概ね 10%以下の初期水分量が少ない場合には、逆に水分量が多いほど昇温性が高い傾向もみられ、石炭酸化に対して最適水分(臨界水分)の存在が示唆された(図-7)。

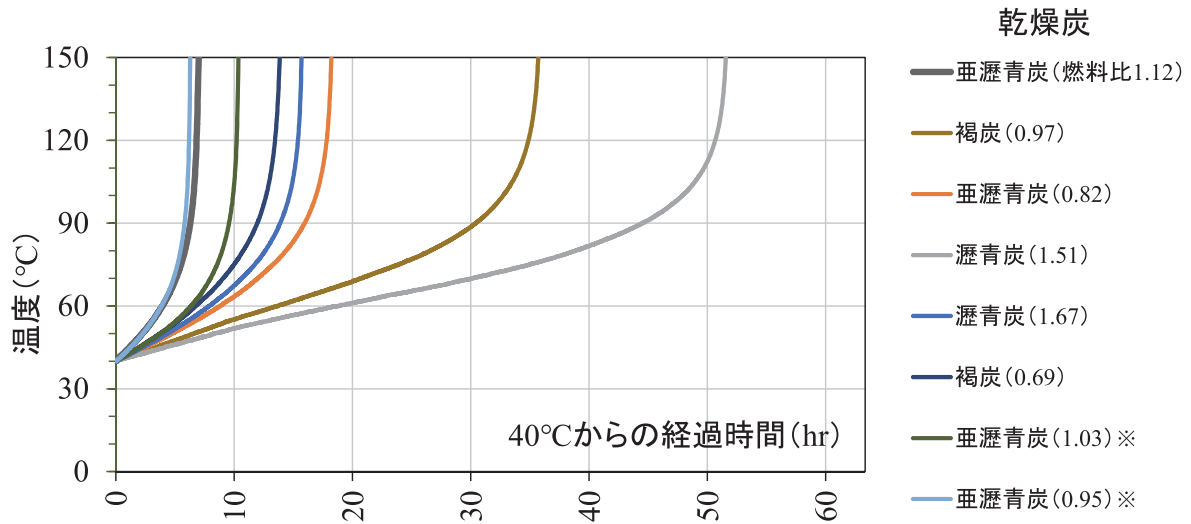


図-4 CASH 法による乾燥炭の昇温プロファイル比較

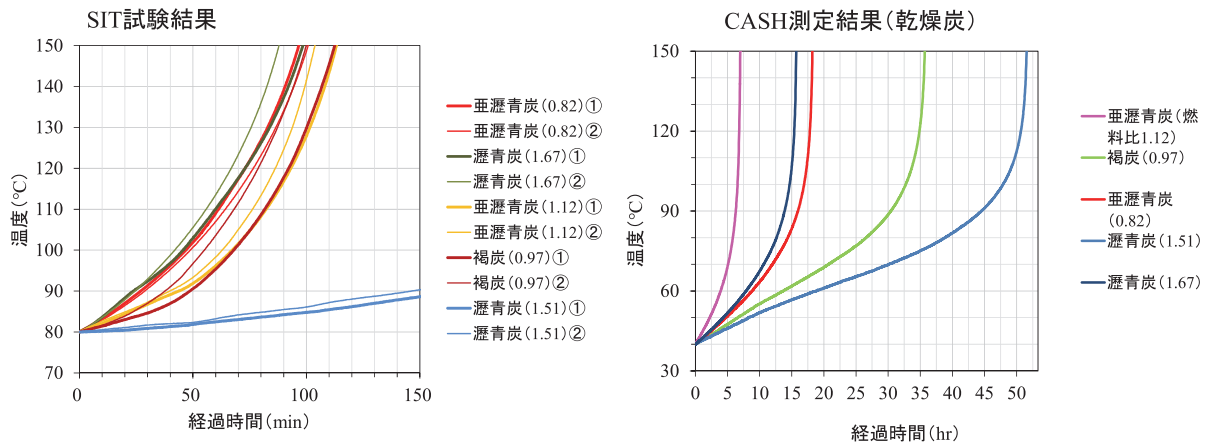


図-5 SIT 法(左)とCASH 法(乾燥炭)(右)の比較

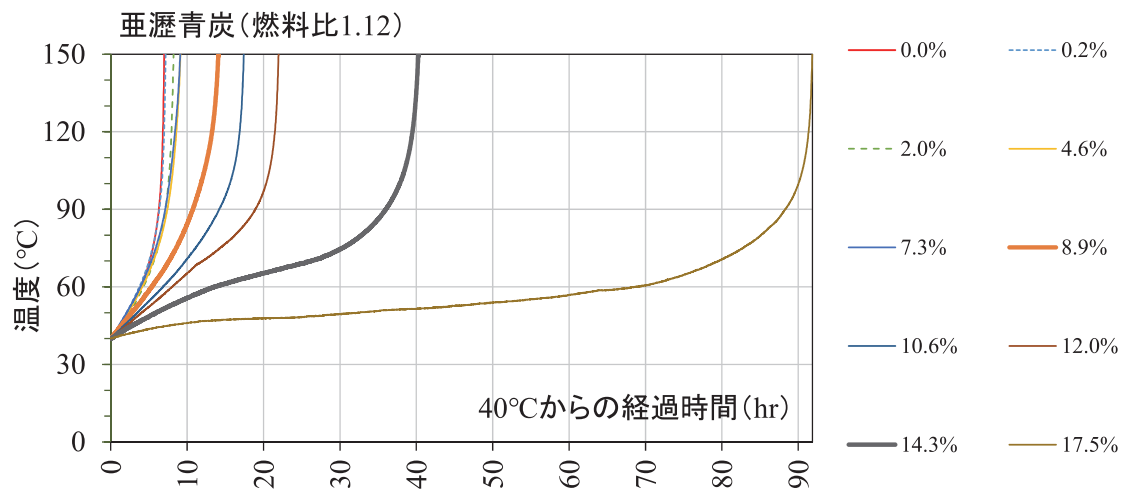


図-6 CASH 法による調湿炭の昇温プロファイル(亜瀝青炭、燃料比1.12)

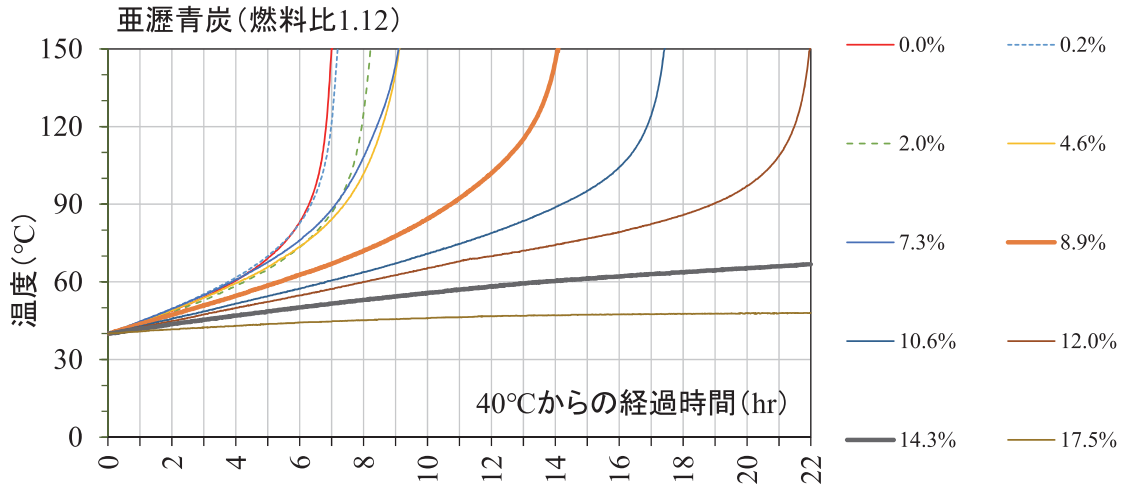


図-7 CASH 法による調湿炭の昇温プロファイル(亜瀝青炭、燃料比 1.12) (図-6の低水分試料分の拡大)

### 3. 3 石炭保有水分の自然発熱昇温への効果

得られた調湿炭の昇温プロファイルに基づき、亜瀝青炭(燃料比 1.12、1.03(亜瀝青炭1)、0.95(亜瀝青炭2))の3炭種について、温度域別に初期水分と昇温速度比(対乾燥炭)をプロットしたものを図-8に示す。いずれも温度(領域)の上昇に伴い昇温速度は速くなる傾向がみられる。また、40~50°C領域や60~70°C領域に

みられるように、初期水分が0~約8%までは昇温速度はほぼ同じである。なお、この昇温速度が変わらない範囲における上限水分量を、便宜的に「臨界水分」と定義した。この傾向は温度の上昇とともに弱くなり、80~90°Cや100~110°C領域では初期水分の増加とともに昇温速度が小さくなる。さらに、温度の上昇とともに高い初期水分に対しては昇温速度が一定あるいはわずかに増加

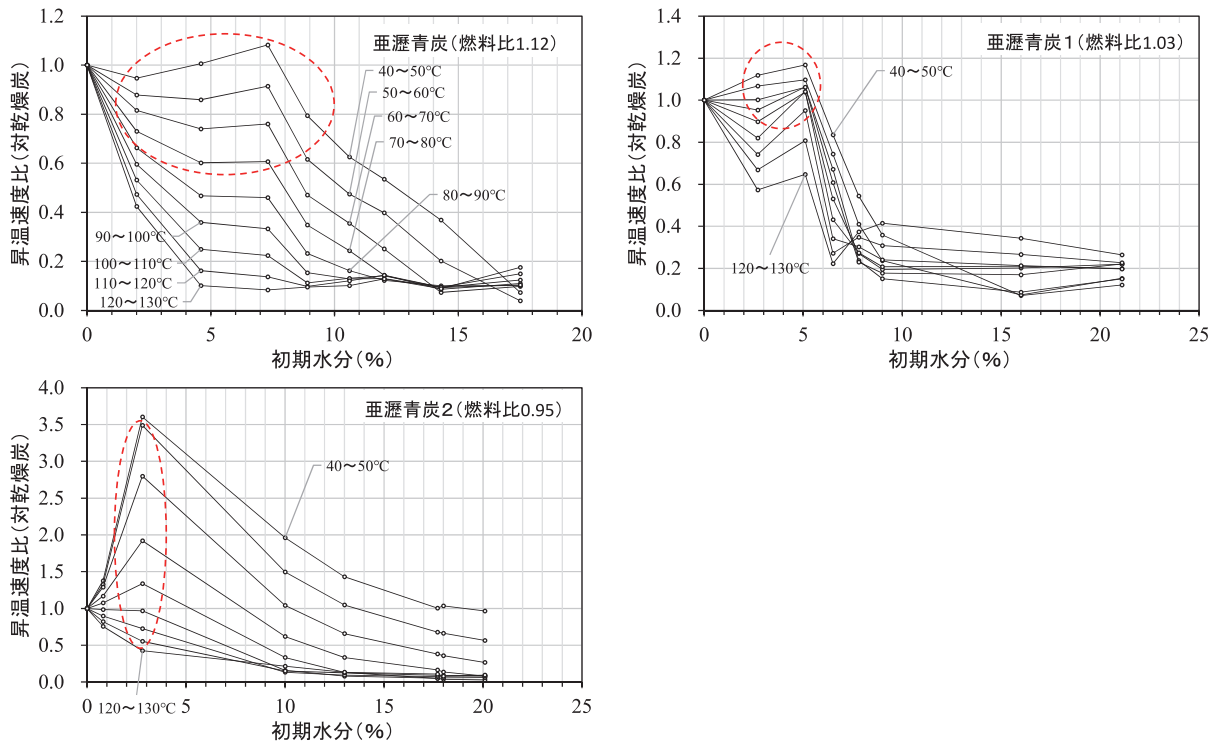


図-8 昇温速度と初期水分の関係

する傾向もみられた。すなわち、60～70℃領域では初期水分 15%以上で、80～90℃領域では約 13%以上で、100～110℃領域では約 8%以上で昇温速度が初期水分量の増加とは関係なく一定の値を示した。これらの傾向は臨界水分が異なるものの、いずれの石炭試料に共通である。これらの現象を整理すると、

- ① 臨界水分までは、低温領域では乾燥炭(初期水分 0%)と同様に昇温速度が大きい。
- ② 石炭の違いにより臨界水分が異なる。
- ③ 自然発熱に伴う温度の上昇に伴い、初期水分量に応じて昇温速度が小さくなるが、さらに高温領域ではある初期水分以上の試料では昇温速度はほぼ一定、水分変化に対応しない。

である。

このうち、①②については、反応サイトへの酸素分子のアプローチのしやすさを表すものとして、臨界水分量までは石炭表面での水分モノレイヤーの形成による酸化促進効果、臨界水分以上では水分マルチレイヤーの形成による酸化抑制効果(酸素との接触抑制や蒸発潜熱による抜熱)と考えた。③については、容器内では、酸化反応により反応サイトが消費される一方、発熱昇温により新たな反応サイトが追加・更新されるが、時間の経過とともに酸化により反応サイトが失われはじめる(風化)。高温域では、それまで十分であった反応サイトの更新量が律速となり、これらの消費量と生成量が見かけ上同じになる状態によるものと考えた。

そこで、これらの過程を、断熱反応容器中のエネルギー保存式(熱量の時間変化=酸化反応熱-水分の蒸発潜熱)<sup>3)</sup>に当てはめて、パラメータを求めることにより、計測で得られた昇温プロファイルの再現を試みた。その結果、3種類の亜瀝青炭の調湿炭について、水分と風化による形状パラメータを得るとともに調湿炭の昇温プロファイルが再現された(図-9)。さらに、これらの形状パラメータと石炭に特有の物性値との関係を調べた結果、初期水分量との関係がややみられたものの、顕著な関連性は見いだせなかった。これより、石炭昇温に対する水分の影響には、その量のみならず構造の違いも関与している可能性を示すものと考えられる。モデル上では、初期水分はすべて物理吸着によるものと考えて、

蒸発潜熱による抜熱に対して吸着形態にかかわらず水の蒸発速度を一定と仮定しており、これらの影響や効果が形状パラメータへ反映されなかったものと考えられた。実際には、昇温過程における水分の蒸発は、付着水、物理吸着水、結合水のようにその脱離エネルギーは異なっており、蒸発潜熱量と水の存在形態との関係のモデル化も必要と考えられる。今後は、断熱昇温中における水分の吸着状態の変化にも着目して、蒸発速度および蒸発熱の精緻化を図る予定である。

### 3. 4 パイル試験結果および CASH 試験結果との比較

#### (1) CASH による測定の結果

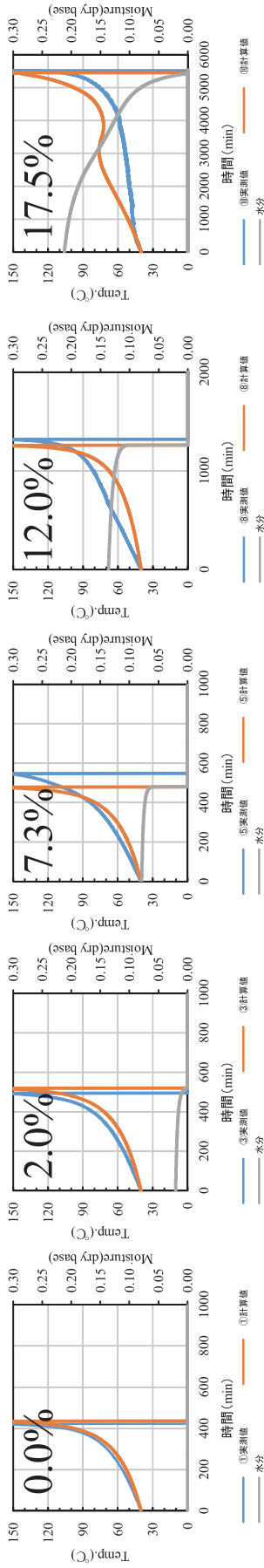
図-10に、パイル試験炭(亜瀝青炭1、亜瀝青炭2)について CASH を用いて測定した結果のうち、一例として初期水分量が約 4%の試料における 40℃から 70℃までの昇温に要する時間を測定した結果を示す。初期水分量が同程度の場合、亜瀝青炭 2 は亜瀝青炭 1 よりも昇温速度が速いという結果が得られた。この傾向は、これとは異なる水分量の場合においても同様であった。

#### (2) 試験用パイルの内部温度測定の結果

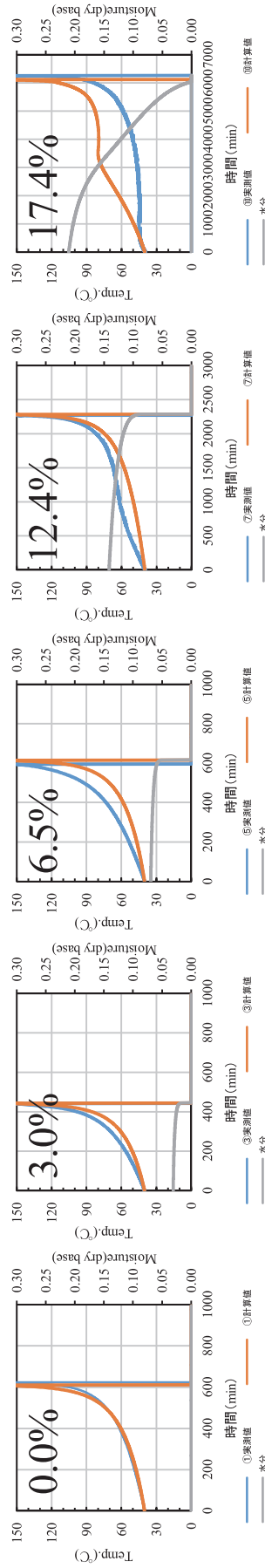
亜瀝青炭 1 および亜瀝青炭 2 ともに、上部、中部、下部のうち、下部の内部温度の昇温速度が最も速かった。この結果は、先行研究<sup>3)</sup>で行われた石炭パイルの内部温度測定の結果と同様の傾向を示してしている。また、昇温速度が最も速かった下部の 2 箇所ともに、亜瀝青炭 2 のほうが亜瀝青炭 1 よりも早く昇温することが分かった。例として図-11に、下部 1 箇所の内部温度の測定結果を示す。

図-10と図-11の 2 つの測定結果ともに、昇温速度が「亜瀝青炭2>亜瀝青炭1」となること、両図の昇温プロファイルの形状が類似していることから、CASH 試験によって石炭パイルにおける亜瀝青炭の自然発熱性を評価できる可能性が示された。また、CASH は 100% 酸素ガスを使用しているため、40℃から 70℃までの昇温に要する時間が試験用パイルよりも非常に早く、実貯炭での昇温速度に対する加速試験となっているが、加速試験においても自然発熱性が変わらず評価できる可能性があることがわかった。

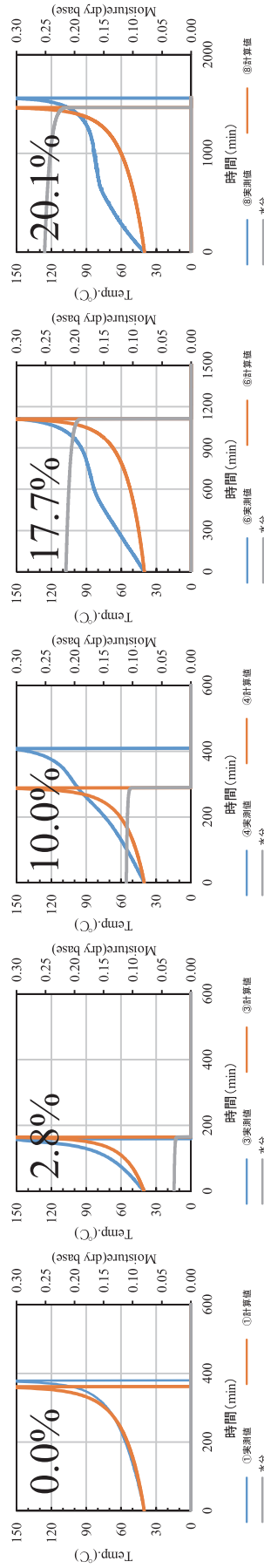
### 亜瀝青炭 (燃料比1.12)



### 亜瀝青炭 (燃料比1.03)



### 亜瀝青炭 (燃料比0.95)



図一9 数値モデルによるCASH測定結果の再現計算



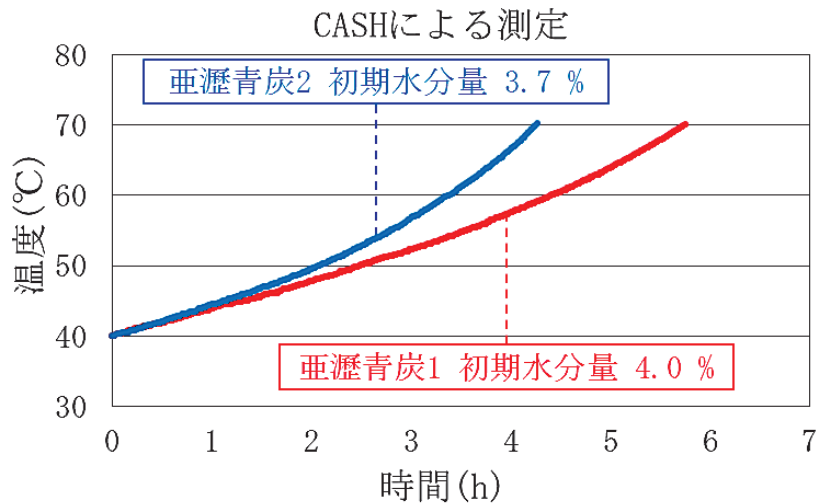


図-10 亜瀝青炭1、亜瀝青炭2のCASH試験結果

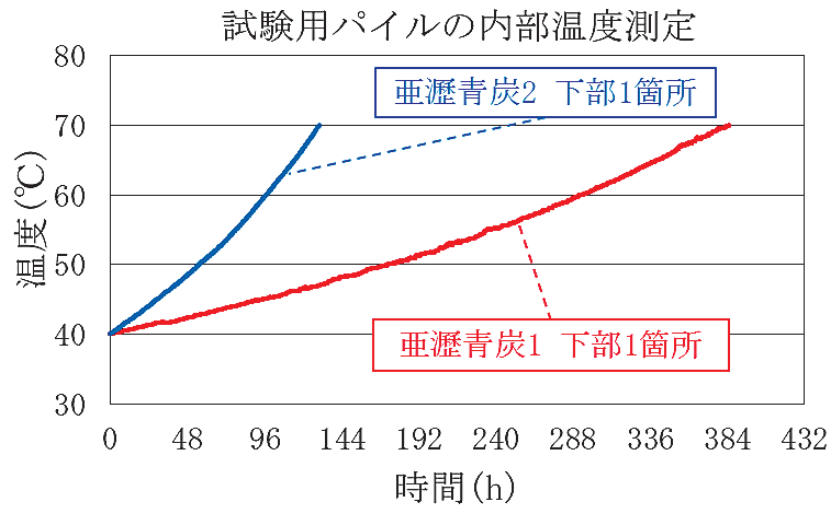


図-11 亜瀝青炭1、亜瀝青炭2のパイル試験結果

#### 4. おわりに

本研究では、R70法をベースとして石炭の自然発熱昇温性評価のための断熱型昇温計測装置(CASH)を製作した。これにより自然発熱性が高いと言われている低位品炭数種の乾燥・調湿試料における酸素ガス流通下での自然発熱昇温状況を計測した結果、水分の影響が反映された昇温プロファイルが得られ、炭種間での昇温性の違いが比較できた。これにより、貯炭経験のある炭種の昇温実績に基づく推定が可能と考えられた。

また、断熱型昇温試験装置(CASH)で得られた石炭の昇温プロファイルに基づき、石炭(低位品炭)が保有

する水分が自然発熱昇温へ与える影響や効果について検討した。温度領域別の昇温速度の比較結果からは、保有水分が自然発熱に対して促進、抑制の両方の効果を示すことがわかった。そこで、この現象について、反応速度定数の定式化に仮定を加え、乾燥炭の計測結果から得られた活性化エネルギー等の値や初期水分値を用いて熱収支モデルを構築した結果、実測昇温プロファイルの時間変化の傾向が概ねの再現できた。このことから、石炭の自然発熱現象は石炭の保有水分量によっても影響されており、散水等の対策と温度管理に留意する必要性が示された。

さらに、CASH試験結果とパイル試験結果から、貯炭

施設へ亜瀝青炭を受け入れる前に CASH による測定を実施することで、自然発熱性を事前評価できる可能性が見出された。しかし、CASH による測定および試験用パイルの内部温度測定を実施したのは亜瀝青炭の 2 例分のみであるため、有用性はあるものの自然発熱性評価の精度については課題が残った。また、実際の貯炭パイルにおける室温や湿度、パイル規模など立地環境の影響をどの程度再現できているか検討が必要である。

今後は、CASH 試験およびパイル試験の両者を一対とする試験回数を増やしデータの量を充実させるとともに、数値シミュレーションから得られる結果を照合させることで、貯炭現場で事前に受け入れ石炭の自然発熱昇温性および発熱時期を予測できるように、本評価方法の精度向上を図る予定である。

**謝辞:** 本成果の一部は、2015～2017 年度 NEDO 委託事業の結果、得たものです。NEDO 殿のご厚意により、本資料でご紹介させていただきました。ここに深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) Huggins,FE.; Huffman,GP.: *Chemistry of coal weathering*, 14, 33-60 (1989)
- 2) Beamish,BB.; Barakat,MA.; George,JD.; *Thermochimica Acta*, 362, 79-87 (2000)
- 3) Akugan, F; Essenhig, RH.; *Fuel*, 80, 409-415 (2001)