

(様式第9 別紙2：公開版)

## 養成技術者の研究・研修成果等

1．養成技術者氏名：呉 志恒

2．養成カリキュラム名：高効率石炭ガス化のための基盤技術の開発

3．養成カリキュラムの達成状況

養成カリキュラムは当初の予定通り達成した。

4．成果

4.1 研究目的

石炭ガス化反応の初期に生成する熱分解チャーの形状、粒度分布および高比重がガス化炉内チャーの滞留時間や壁面への付着挙動を支配することが明らかになってきた。これまでの研究では、薄壁バルーン型、形骸型及び分裂型と言った形状の異なる熱分解チャーが生成することが報告されているが、チャー形状形成の支配因子は十分解明されていない。本研究では、熱分解過程でのチャー形状形成や粒度分布に対する石炭の粘結性、マセラル成分及び熱分解条件の影響を検討し、チャー形状形成の支配因子を明らかにするとともにチャー膨脹率の予測を行うことを目的とする。

4.2 実験概要：

試料には、炭素含量72～90 wt%(daf)の8種類の標準炭を用いた。石炭を粉碎し、37-53, 53-74, 74-90, 90-105 μmに分級して使用した。石炭の元素分析、マセラル構成および粘結性の分析値は表1で示す。石炭中のマセラルを分離するため、BTとSB炭を用い、クロロホルムとエタノールの混

表1 石炭の分析値

Sampls	Elemental analysis, wt%(daf)					Maceral (%)			CSN
	C	H	N	S	O	V	E	I	
Berau(BR)	72.1	5.1	1.4	0.3	21.1	92.8	4.6	2.6	0.0
Bontang(BT)	76.9	5.7	1.6	0.8	15.0	93.3	4.2	2.5	0.5
Coalvalley(CV)	77.6	4.9	1.0	0.1	16.4	67.6	10.5	21.9	0.0
Miike(MK)	81.4	6.2	1.2	2.0	9.2	92.1	7.7	0.2	2.5
Workworth(WW)	82.1	5.3	1.9	0.4	10.3	67.8	4.9	27.3	1.0
Xiezhuang(XZ)	82.8	5.3	1.6	0.5	9.8	56.6	13.0	30.4	3.5
Drayton(DT)	83.7	5.5	1.8	0.8	8.1	65.4	10.0	24.6	2.0
SouthBligh(SB)	88.4	4.5	1.5	0.5	5.1	39.6	2.4	58.0	1.0

合液にて比重1.3-1.5の範囲で4～5の比重区分に分離した。粉碎および分離前後の石炭中のマセラル構成は光学顕微鏡で観察した。比重分離炭と原炭の熱分解チャーの調製は固定床および常圧ドロ

アップチューブファーネス (DTF) を用いてヘリウムガス雰囲気中 1000 で行った。石炭と熱分解チャー粒子の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、粒度分布及び平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて行った。チャーの平均粒径と石炭の平均粒径によりチャーの平均膨脹率 ( $C_{sw}$ ) を求めた。

### 4.3 研究結果

#### 4.3.1 チャー形状形成支配因子の解明

図1に、SB 比重分離炭マセラル構成およびその比重分離炭の固定床低速熱分解 (10 K/min, 1000 ) と DTF 急速熱分解 ( $>10^4$  K/s, 1000 ) チャーの SEM 写真を示す。イナーチニットが主体の石炭粒子では、昇温速度と関係なくほとんど膨脹しなかった。また、チャー粒子表面に割れた痕跡が観察された。これに対して、ビトリニットが主体の石炭粒子では、石炭粒子の軟化溶解性或いは膨脹性は加熱速度に著しく依存した。即ち、固定床低速昇温熱分解の場合では、石炭粒子がほとんど軟化溶解せず、粒子の形状の大きな変化もなかった。一方、DTF 急速熱分解の場合では、全ての粒子が大きく膨らみ、バルーン構造のチャーが形成した。このことから、石炭熱分解チャーの形状は加熱速度とマセラル成分に支配されることが明らかになった。

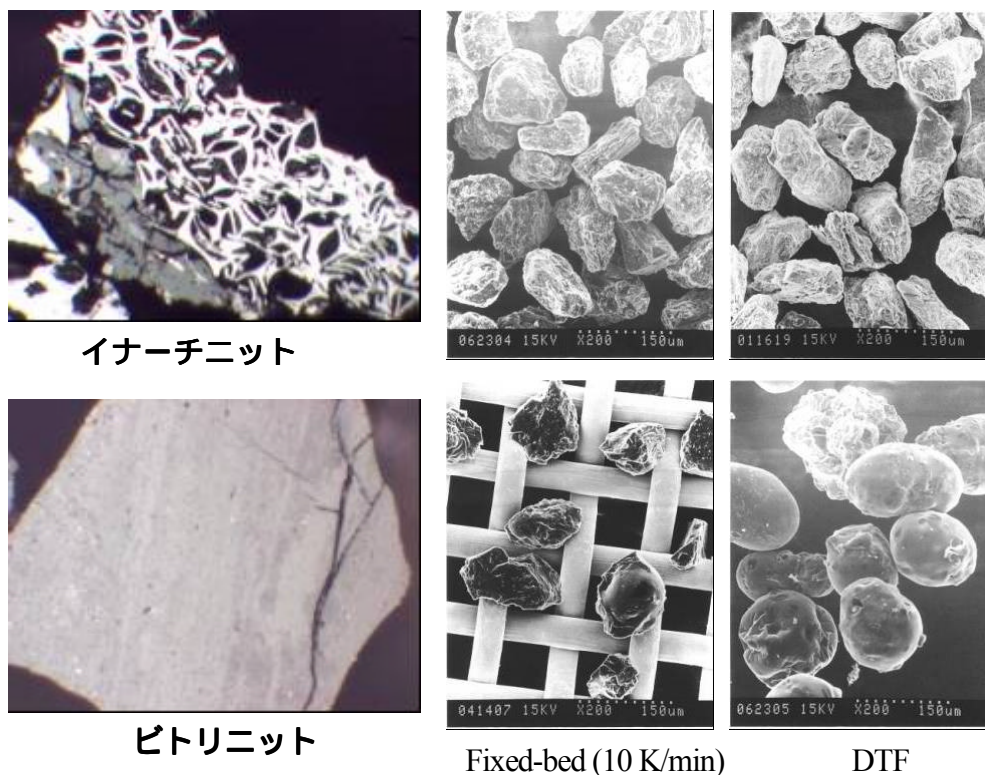


図1 . SB 比重分離炭マセラルと分離炭熱分解チャーの写真

図2に、ビトリニット含量が 93%前後で、粘結性 (ポタン指数) が異なる三種類の石炭 (BR、BT、MK) の DTF チャーの SEM 写真を示す。ビトリニット含量が 90%以上であるため、熱分解チャーの形状が非常に均一となった。BR チャーでは、ビトリニット含量が 93%以上存在するにもかかわらず石炭粒子はほとんど膨脹しなかった。一方、MK 炭の粒子は大きく膨らんだ。熱分解

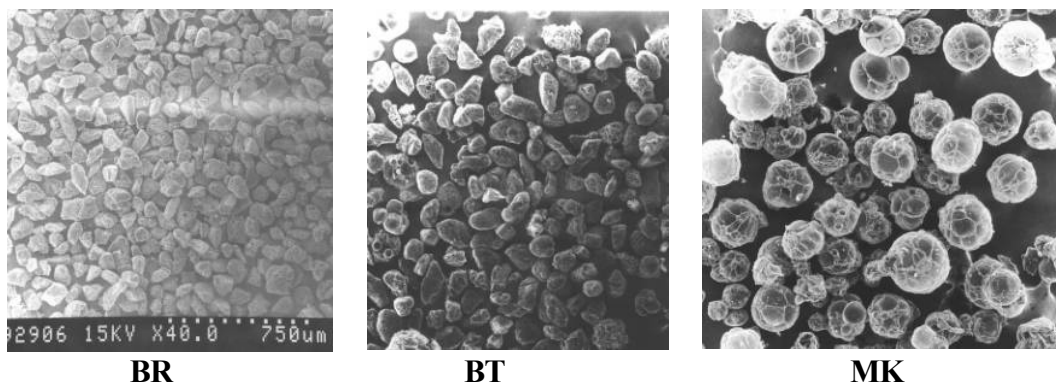


図2 . 石炭 1000 DTF チャーの SEM 写真

チャーの膨脹率は加熱速度とマセラル成分だけではなく、石炭の粘結性にも大きく依存することが明らかとなった。

#### 4.3.2 チャー平均膨脹率の予測

石炭熱分解チャー形状形成の支配因子を用いて、チャー平均膨脹率の予測を行った。まずは、レーザー回折による求めたチャー平均膨脹率と石炭のピトリニット含量およびピトリニット平均反射率との関係を調べたが、良い相関が得られなかった。このことは、石炭ピトリニット含量およびピトリニット平均反射率などの単一指標によるチャー平均膨脹率の予測は難しいことが示唆された。そこで、チャー平均膨脹率と石炭の粘結性との関係を調べたところ、両者の間に良い相関が見出された(図3)。このことから、石炭の粒径と粘結性(ポタン指数)からチャー平均膨脹率を予測できることが明らかになった。

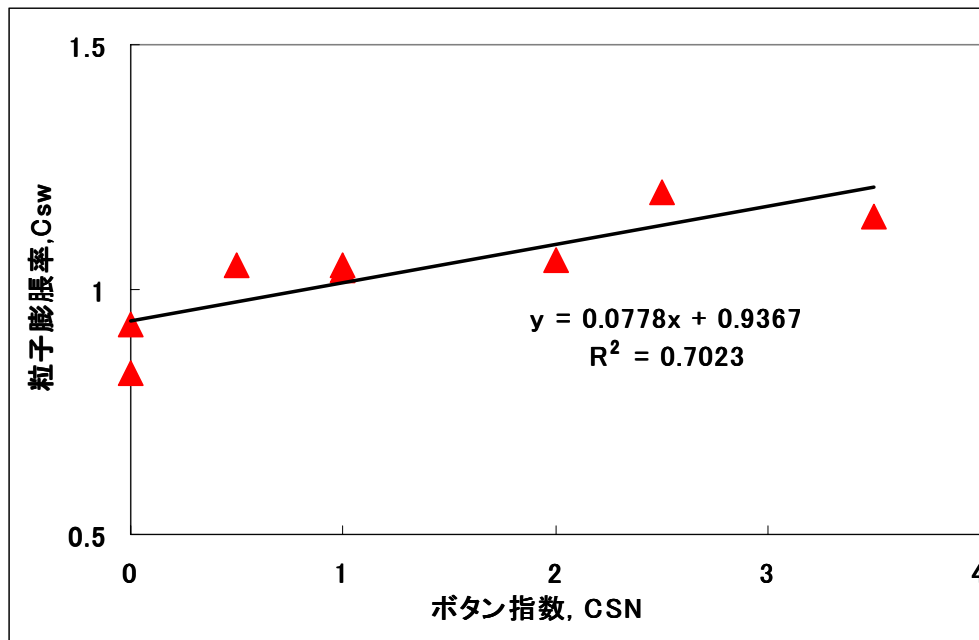


図3 . チャー平均膨脹率と石炭ポタン指数との相関

#### 4.4 成果の活用

石炭の粒径と粘結性から見出したチャー平均膨脹率の予測相関式は国家プロジェクトである石炭利用基盤技術開発の石炭ガス化過程における粒径・密度変化モデルの開発に取り込まれ、石炭ガス化シミュレーション精度の向上に大きく貢献できる。

## 5 . 成果の対外的発表等

( 1 ) 論文発表 ( 論文掲載済、または査読済を対象。コピーを添付。 )

1. Z. Wu, Y. Sugimoto and H. Kawashima  
Effect of demineralization and catalyst addition on N<sub>2</sub> formation during coal pyrolysis and on char gasification, *Fuel*, 82, 2003, 2057-2064
2. Z. Wu, Y. Sugimoto and H. Kawashima  
Formation of N<sub>2</sub> from pyrrolic and pyridinic nitrogen during pyrolysis of nitrogen-containing model coals, *Energy Fuels*, 17, 2003, 694-698

( 2 ) 口頭発表 ( 発表済を対象。予稿集のコピーを添付。 )

1. 呉 志恒、杉本 義一  
石炭マセラルと熱分解チャーの形状  
化学工学会群馬大会研究発表要旨集, p36, 群馬, 日本 (2003.7)
2. 呉 志恒、杉本 義一、寺前 剛  
石炭マセラル熱分解チャーの形状とガス化反応性  
第 40 回石炭科学会議発表論文集, p110-111, 福岡, 日本 (2003.10)
3. 杉本 義一、呉 志恒、平松 貴之、高津 淑人  
スラリー床反応器による重質油の水素分解  
第 40 回石炭科学会議発表論文集, p82-83, 福岡, 日本 (2003.10)
4. Y. Suzuki, K. Okada, Z. Wu, Y. Sugimoto, M. Harada, A. Akimoto  
Char shape of different maceral fractions from an Australian bituminous coal  
12<sup>th</sup> International Conference on Coal Science, 8p6, Cairns, Australia (2003.11)
5. Y. Sugimoto, Z. Wu, Y. Kuriki, H. Kawashima  
Transformation of nitrogen functionalities during pyrolysis of model coals  
12<sup>th</sup> International Conference on Coal Science, 8p8, Cairns, Australia (2003.11)
6. Z. Wu, Y. Sugimoto, H. Kawashima  
The influence of char structure on CO<sub>2</sub> gasification of model chars  
The Proceedings of 8<sup>th</sup> Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, p205-206, Kitakyusyu, Japan (2003.12)

( 3 ) 特許等 ( 出願番号を記載 )

なし