

## 水熱処理による低品位炭素資源の高品位化に関する研究

野中, 壯泰

<https://doi.org/10.15017/1866373>

---

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 野中 壯泰

論 文 名 : 水熱処理による低品位炭素資源の高品位化に関する研究

区 分 : 乙

## 論 文 内 容 の 要 旨

世界的に見て石炭の需要は大きく、石油、天然ガスと並んで主要な一次エネルギー資源の一つであるが、その可採年数は最近顕著に短くなりかつ可採埋蔵量の約半分を低品位炭が占めている。バイオマスはカーボンニュートラルな特性を持ち、熱帯のプランテーションなど均一で大量のバイオマス廃棄物を発生させる地域もある。これにピートを含めると膨大な量になる。水熱処理はその強力な加水分解反応と重合反応により無触媒で有機物を分解・炭化でき、また、含水率の高い低品位炭素資源に適用するとこれらが包含する水を反応媒体として利用できるため乾燥工程が不要となるなど効率がよい。そこで本研究では水熱処理をキーテクノロジーとして、流通式装置による低品位炭素資源（低品位炭、高灰分炭、バイオマス、ピート）の分解挙動（第2章）、バッチ試験による有用ケミカルの抽出（第3章）、ベンチスケール連続改質装置の利用可能性（第4章）、改質炭の製造及び改質メカニズムの検討（第5章）、ガス化挙動とガス化性の改善（第6章）を行った。

第1章では本研究に至るまでの背景と問題点、本研究の目的、意義についてまとめた。

第2章では、流通式装置を用いてバイオマス、低品位炭、及びそれら混合試料の加圧熱水中での分解抽出挙動を調べた。その結果、バイオマスと低品位炭からの抽出成分には違いがあり、かつバイオマスはより低温で抽出が始まり抽出量も多かった。混合系では、低品位炭が吸着材として働き液相の全有機炭素量(Total Organic Carbon, TOC)が抑えられた。また、多波長検出器(195~651nm)による吸光度のオンラインモニタリングによって、TOCを概略予測できることがわかった。

第3章では、低品位炭素資源のうちバイオマス成分が残存するピート及びピート化木に焦点を当て、200℃の水熱処理による有用ケミカルの抽出と超音波前処理による回収率の向上を検討した。水熱処理において、グルコースはセルロースの、キシロースは主にヘミセルロースの加水分解産物である。これら単糖は更に分解して有機酸に変化する。ピートに関して、15%のセルロースがグルコースとして抽出され、セルロースとヘミセルロース合計量の約40%が単糖として、約15%が有機酸として抽出され、ピート化木ではこれらのほとんどが未反応のまま固体残渣中に残存することがわかった。ピート化木からの糖の回収率を改善するために超音波前処理を検討した結果、強固な結晶構造を持たないヘミセルロースに特に効果的で、熱水分子の浸入が容易になったことで加水分解が促進し、その効果は周波数が200kHzで最も高い値を示した。

第4章では、ベンチスケールの連続式水熱処理装置を用いて、低品位炭とバイオマスの混合水熱処理を行い、固体残渣の高品位燃料化を検討した。その結果、固体歩留まりは石炭単独のとき最も高く、バイオマス混合比が高くなるに従い小さくなった。改質炭の固定炭素と揮発分を原料と比較したところ、固定炭素は増加、揮発分は減少し、水熱処理により揮発分が分解しその一部が重合によって固定炭素に変化することが分かった。フーリエ変換赤外分光分析(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)により、上述のような混合水熱処理において分解された揮発分の一

部が固定炭素に変化する反応では、重合により芳香族化合物が新たに生成することが考えられる。元素割合、総発熱量は無水無灰基準で混合比にかかわらずほぼ一定値を示し、燃料比は原料中のバイオマスが増えるに従い減少した。オートクレーブを用いたバッチ試験の結果との比較では、これらの燃料特性に差異は見られず、バッチ試験の結果から連続試験の結果を予測できることが分かった。ベンチスケール連続装置を用いたバイオマスと低品位炭の改質試験は、炭化物の析出による閉塞が起こらず、5時間操業が無事故で成功した。

第5章では、水熱処理において処理温度が改質炭の性状にどのように影響を与えるのか調べた。処理温度が高くなるに従い固体歩留まりは低下するが逆に炭素量は増加し、エネルギー回収率の観点からは低温処理が、より高品位な燃料を追求する場合は高温処理が有利であることが分かった。平衡水分測定の結果から、300℃以上では湿度の変化の影響を受けず改質炭の平衡水分は常に低い値を示すようになり、親水性の強い褐炭が十分に疎水性に改質されたことを示した。その結果、平衡水分を考慮した有効発熱量は処理温度が高いほど高くなり、かつ300℃以上では平衡水分と同様湿度の変化の影響を受けなくなった。これらの傾向は固体核磁気共鳴(Solid State Nuclear Magnetic Resonance, SSNMR)分光法により、芳香族炭素指数が増加することによりもたらされたことが分かった。自然発火性は低品位炭に本質的に備わるものであるが、熱重量測定(Thermogravimetry, TG)の結果、処理温度が高いほど改質炭の酸化反応が高い温度で起こるようになり自然発火性が抑制されることがわかった。

第6章では、石炭の前処理として水熱処理と共に基本的な石炭前処理技術の一つである重液選別も考慮に入れ、それらが改質炭のCO<sub>2</sub>ガス化性に与える影響について検討した。石炭化の程度は大同炭、マリノウ炭、ロイヤング炭の順に低くなるが、ガス化性は逆にこの順で高くなった。大同炭とマリノウ炭の浮沈試験産物は、両試料とも高比重区分ほどガス化性が高くなった。これは、共に高比重区分ほどガス化触媒となるアルカリ金属、アルカリ土類金属を多く含むことにより説明できた。水熱処理により改質されたロイヤング炭は、高温で処理するほどガス化性が低くなったが、これはアルカリ水熱処理で改善され、100ppm添加のときガス化速度は触媒無添加の場合と比較して2倍以上になり灰分はむしろ原炭より低くなった。

第7章では、これまで述べてきた内容をまとめ結論とした。