

氏 名	菅 原 勝 康
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 6 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 57 年 3 月 秋田大学大学院鉱山学研究科 燃料化学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	石炭の水素化熱分解における形態別硫黄の動的挙動に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 富田 彰

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

石炭は、世界中に最も豊富に存在する化石燃料であり、21世紀の主力エネルギー源として注目されている。しかしながら一方では、石炭使用の増加に伴い酸性雨をはじめとする環境問題が深刻化しており、この環境問題の解決に対応し、かつ限りある資源である石炭を有効利用し得る技術の開発が望まれる。

ところで石炭の熱分解過程は、石炭の変換工程に必ず関わるプロセスであり、石炭有効利用技術のひとつとして、その重要性が再認識され始めている。環境汚染物質のひとつである硫黄が、熱分解過程でどのような挙動を示すのかを明らかにすることは、有効利用技術の開発のために非常に重要なことと考えられる。

石炭有効利用プロセスの設計にあたっては、硫黄の挙動を知ることは基より、その速度データが必要である。本研究では、水素化熱分解における形態別硫黄の挙動を明らかにし、速度論的解析を行うことを目的として実験的検討を進めた。まず(1)形態別硫黄分析の従来法を検討し、原炭並びにチャーの信頼し得る分析法を確立した。そして(2)炭種や処理条件を変えて水素化熱分解し、形態別硫黄の挙動を追跡した。またその結果を基に(3)形態別硫黄の反応機構を推定し、水素化熱分解における形態別硫黄の変化のシミュレーションを行うと共に、反応速度に及ぼす因子を検討した。

第2章 石炭およびチャー中の形態別硫黄の分析法

石炭の形態別硫黄の分析方法として、これまで広く用いられているのが酸抽出に基づくASTM (D2492) であり、チャーの分析に改良したのが Gladfelter and Dickerhoof の方法である。酸抽出に基づく方法では、溶出する鉄分量より黄鉄鉱硫黄量を算出することから、抽出条件による鉄溶解量の違いが重要である。しかしながら石炭中に多量の黄鉄鉱が存在する場合や細かく分散している場合には、従来法では抽出が不完全で誤差を生じることが指摘されている。また Gladfelter and Dickerhoof の方法では、硫化第一鉄から金属鉄への還元反応を考慮しておらず、硫化第一鉄量の取扱に問題があると考えられる。

そこで本研究ではまず、抽出時間に伴う抽出鉄分量の変化を追跡した。その結果、ASTM で規定している硝酸抽出時間30分では抽出が不十分であり、鉄分量が抽出時間に依存せず一定値を示す抽出時間として120分が妥当であることがわかった。

次に、硫化第一鉄の量を原炭とチャーの黄鉄鉱量の差から間接的に求めるという Gladfelter and Dickerhoof の方法に対し、チャーの塩酸抽出時に発生する硫化水素が硫化第一鉄に由来するものと考え、この硫化水素を定量することにより直接、硫化第一鉄を求める方法を考案した。本改良法を用いて、水素化熱分解チャーの分析を行い、硫化第一鉄から金属鉄への還元反応は、常圧水素処理では考慮する必要はないが、加圧水素化熱分解では考慮しなければならないことを明らかにした。

第3章 低速昇温水素化熱分解における硫黄の挙動

熱分解における形態別硫黄の挙動の把握と炭種や反応条件との関係を明らかにすることを目的として、固定層型反応器を用い、圧力1~30kg/cm²、昇温速度10~40℃/min、最終到達温度500~900℃で石炭の熱分解を行い、形態別硫黄分布の変化を詳細に追跡した。

その結果、硫黄の挙動は、

- (1) 昇温区間内における有機硫黄の急激なガス及びタール中への移行
- (2) 黄鉄鉱の還元に伴う硫化水素の放出
- (3) チャーマトリックスによる黄鉄鉱由来の硫黄の捕捉
- (4) 昇温区間以降の有機硫黄の分解反応
- (5) 硫化第一鉄から金属への還元反応

により、特徴づけられることがわかった。

窒素処理に比べ水素処理では(2)の反応が進行し、また加圧水素処理では(2)、(4)、(5)の反応が促進され、(3)が抑制されること、そして有機硫黄の気相への移行率は、原炭の炭化度に依存しないことを明らかにした。

さらに炭種により異なる黄鉄鉱の形態や組織成分の含有割合が、硫黄の挙動に影響することが示唆された。

第4章 水素化熱分解における形態別硫黄の動的挙動に関するシミュレーション

第3章で得られた実験結果を基に、図1に示すような反応スキームを考案した。すなわち石炭の

熱分解初期において、原炭中の有機硫黄が一部タールへ移行すると同時に、一部は硫化水素へ、また一部は耐熱性有機硫黄として固相中に残る。一方、黄鉄鉱硫黄は、還元され硫化第一鉄になる。また熱分解後半において、有機硫黄、無機硫黄から生成する硫化水素が、一部固相に取り込まれて耐熱性有機硫黄になるとともに、その逆反応として耐熱性有機硫黄の分解が起こり、硫化水素が生成すると考えた。また硫化第一鉄と金属鉄の可逆反応も考慮した。そしてこの反応スキーム並びに体積反応モデルに基づき、常圧及び加圧熱分解における形態別硫黄分布の変化をシミュレートしたところ、良くそれらの様子を表現することが出来た。シミュレーション結果の例を、図2に示す。

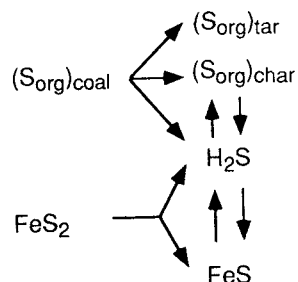


図1 反応スキーム

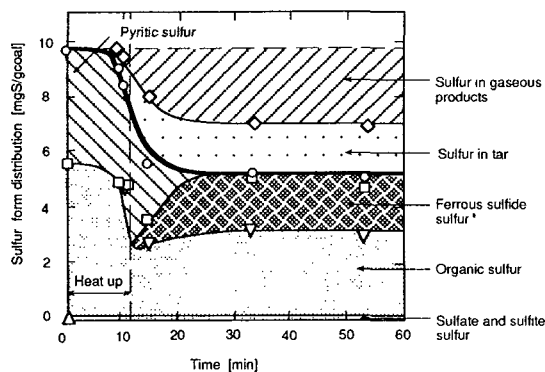


図2 形態別硫黄分布の変化のシミュレーション結果 (Ermelo 炭、水素気流中1気圧、昇温速度40°C/min、最終到達温度500°C)

そして水素圧力が1から30kg/cm²まで増加すると、黄鉄鉱から硫化第一鉄への還元反応速度が2～3桁増大すること、また耐熱性有機硫黄の分解速度は1～2桁増大し、そして有機マトリックスによる硫化水素捕捉反応は1桁減少することを明らかにした。さらに揮発分放出速度の増加により、有機マトリックスによる硫化水素捕捉反応が抑制されることが示唆された。

第5章 急速水素化熱分解における硫黄の挙動

電気炉長150cmの粒子落下型熱分解装置を用い、常圧水素気流中、昇温速度6000°C/s、最終到達温度960°Cの条件下で、石炭の急速熱分解を行った。そして加熱区間長を変えることにより処理時間を0.1秒のオーダーで変化させ、急速水素化熱分解における形態別硫黄分布の変化を明らかにした。また反応器内を自由落下する石炭粒子に関して運動量収支及び熱収支、並びに形態別硫黄の収支式を連立して解くことにより、形態別硫黄の挙動を良くシミュレートすることが出来た。

急速水素化熱分解により、0.5秒以下の処理時間で有機硫黄の固相から気相への移行率は、炭種により54から92%に達し、低速昇温常圧処理で見られた硫化水素捕捉反応による有機硫黄の増加は観測されなかった。低速昇温熱分解処理と比較すると、急速熱分解処理では、有機硫黄のガス及びタールへの移行速度が大きく、一方、黄鉄鉱から硫化第一鉄への還元速度は小さいことが明らかになった。

第6章 硫黄の挙動に及ぼす揮発分放出速度並びに内部構造変化の影響

低速昇温及び急速昇温水素化熱分解条件下における揮発分放出速度を決定すると共に、熱処理時間に伴う内部表面積の変化や石炭組織の変化を追跡し、硫黄の挙動との関連を検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 内部表面積は揮発分の放出により増大するが、急速熱分解の方が低速熱分解より大きい値を示す。
- (2) 急速熱分解では、揮発分放出速度が大きいほど内部表面積が大きい。
- (3) 揮発分放出速度が大きい石炭ほど、タール及びガス中への有機硫黄の移行速度が大きい。
- (4) 有機硫黄の全変化速度に占めるタール及びガス中への移行速度の割合は、内部表面積に比例する。
- (5) 石炭組織中、分解反応性は exinite > vitrinite > inertinite であり、有機硫黄濃度もこの順に偏在している可能性がある。

第7章 総括

石炭の水素化熱分解における形態別硫黄の動的挙動を追跡し、そして形態別硫黄の変化速度に及ぼす反応条件や石炭物性の影響を明らかにした。

審査結果の要旨

石炭は21世紀の主力エネルギー源と考えられている化石燃料であるが、その使用にあたって酸性雨などの環境問題を惹き起こさぬ利用技術の開発が緊急の課題となっている。本論文は環境汚染源となる石炭中の硫黄が石炭の熱分解過程でどのような挙動をするかを明らかにし、有用な石炭変換技術の開発を図る研究をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は石炭及びチャー中の形態別硫黄の分析法についての検討の結果を述べたもので、ASTM法やその改良法の操作条件が必ずしも適切でないために分析値に誤差が生じ得ることを指摘し、それに対処できる分析条件を提示している。これは有用な知見である。

第3章では固定層型反応器を用い、窒素または水素中、圧力1~30kg/cm²、昇温速度10~40°C/min、最終到達温度500~900°Cという低速昇温条件下で8種の石炭の熱分解を行い、その際の形態別硫黄分布の経時的变化を詳細に吟味している。その結果、常圧水素中では黄鉄鉱の還元に伴う硫化水素の放出と有機質であるチャーによる硫黄の捕捉がみられること、加圧水素中ではチャーによる硫黄の捕捉は抑制され、有機硫黄化合物や硫化第一鉄の分解が促進されること、などを明らかにしている。

第4章では前章で得られた実験結果に対して、それを説明し得る反応スキームを提案し、体積反応モデルにもとづいてシミュレーションを行い、提案したモデルが実測された形態別の硫黄の挙動によく合致することを示している。

第5章は炉長の可変な粒子落下型分解装置を用いて、常圧水素中6000°C/sという急速昇温条件下での熱分解を行った時の、形態別硫黄分布の変化を述べている。また、自由落下する石炭粒子に関して運動量収支、物質収支、熱収支および硫黄収支を考慮したシミュレーションを行い、実測結果を適切に表現することに成功している。そして、急速熱分解では有機硫黄の54~92%が気相に移行すること、無機質硫黄の有機硫黄への変換は起こらないことなどの興味ある知見を得ている。

第6章では熱分解時の揮発分放出速度や内部構造変化と硫黄分の脱離特性との関連を吟味している。その結果、揮発分放出速度が大きい石炭ほどタールやガス中への有機硫黄の移行速度が大きく、この移行速度については内部表面積が支配因子となっていること、石炭組織中のマセラルの分解反応性序列から有機硫黄の偏在が示唆されること、などを示している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は石炭中の硫黄分の熱的挙動を精細に調べ、その動的挙動を予測する手法を明らかにして、石炭脱硫技術開発の基礎となる知見を提示したものであって石炭工学の発展に資するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。