

# 石炭の自然発熱性評価技術の開発

## ～低品位炭の有効利用技術の開発～

Evaluation Methodology for Coal Spontaneous Heating Character  
～Development of Low Rank Coal Utilization Technology～

森 英一朗 Eiichiro MORI  
技術開発研究所 石炭技術室

武田 卓 Suguru TAKEDA  
ソリューション共創センター  
低炭素エネルギービジネス部  
ゼネラルマネジャー

加藤 健次 Kenji KATO  
技術開発研究所 ゼネラルマネジャー  
博士(環境科学)

### 抄 録

石炭資源の中で資源賦存量が多い低品位炭(亜瀝青炭および褐炭など)は、今後の利活用が期待されている。しかしながら、低品位炭は自然発熱性が高く、長距離輸送および長期間の保管ができないため、現在の利用先は一部の低品位炭を除いては、地産地消に限られている。石炭の自然発熱とは、石炭が空気中の酸素と徐々に反応する酸化反応の進行に伴って発熱し、最終的に発火に至る現象である。石炭の自然発熱に関する既往の研究成果が数多く発表されている。しかしながら、自然発熱は複雑な反応であるために、詳細な反応機構については未解明な部分が多い。低品位炭を有効に使用する技術を開発するためには、石炭の自然発熱防止に向けた酸化反応機構の解明および自然発熱抑制技術の検討が必須である。本論文では、石炭の自然発熱反応機構について、従来の研究をレビューするとともに、シミュレーション解析およびDSC試験などを行い、石炭の自然発熱性の評価技術を検討した内容を報告する。

### Abstract

Low rank coals(sub-bituminous coals and brown coals)are expected to come on stream in the future, because of the huge coal reserves. However, it is impossible to transport low rank coals for a long distance and store for a long period of time because of their spontaneous heating character. The spontaneous heating phenomena of coals is caused by the oxidation reaction between coal and oxygen. Many studies have been conducted involving coal spontaneous heating and research results have been reported. However, detailed mechanism has not been clarified so far because coal spontaneous heating consists of very complexed reactions. In this paper, to suppress the spontaneous heating reaction of coals, the mechanism of coal spontaneous heating was studied by using the simulation analysis and evaluation tests such as TG-DSC etc. The mechanism of coal spontaneous heating phenomena and the evaluation methodology were discussed.

## 1 緒言

石炭資源の中で資源賦存量が多い低品位炭(亜瀝青炭および褐炭など)は、今後の活用が期待される資源である。しかしながら、低品位炭は自然発熱性が高いために、長距離輸送および長期間の保管ができないという大きな問題点があり、現在の利用は一部の低品位炭を除いては、地産地消に限られている。石炭の自然発熱現象とは、一般に石炭と空気中の酸素が徐々に反応・発熱し、最終的に発火に至る現象であり、特に低品位炭の貯炭時・輸送時に問題となる。自然発熱現象は、石炭中に含まれる脂肪族炭化水素および含酸素官能基の酸化による発熱で起こると考えられているが<sup>1), 2)</sup>、その詳細な反応機構については未解明な部分が多い。発熱速度は、石炭の酸素による酸化の速度と酸化反応のエンタルピーの大きさによって決まる。酸化速度は、石炭化度、水分含有量、粒子径、鉱物質などの石炭特性、酸化の程度などに加えて、石炭層の各位置で石炭が大気に接する温度、湿分などの多くの要因に影響される。酸素含有量の多い石炭ほど発熱しやすいことが知られているが、今後は酸素含有量が多い低品位炭の使用が増加することが予想されるため、石炭の自然発熱の問題はさらに顕著になると考えられる。石炭の自然発熱に関する既往の研究成果が数多く発表されている。しかしながら、自然発熱は複雑な反応であるために、詳細な反応機構については未解明な部分が多い。低品位炭を有効に使用する技術を開発するためには、石炭の自然発熱防止に向けた酸化反応機構の解明および自然発熱抑制技術の検討が必須である。

本論文では、石炭の自然発熱反応機構について、従来の研究をレビューするとともに、シミュレーション解析およびTG-DSC試験などを行い、石炭の自然発熱性の評価技術を検討した内容について述べる。

## 2 石炭の自然発熱に関する既往の研究

### 2.1 石炭の温度上昇に関する要因について

石炭の自然発熱に関する既往の研究内容について述べる。石炭およびバイオマスなどの炭化水素資源

は、複数の可燃物の混合物であり、組成が一定でないために、自然発熱性の評価が難しい<sup>1), 2)</sup>。特に、木材チップは生物による発酵現象を伴う可能性があるが、今回は石炭を対象とするので、この点は除外して考える。

石炭保管中の自然発熱現象は、以下のように考えられる。はじめに、対象物が堆積した状態の内部で微小な発熱現象が起こる。堆積する石炭量が少ない場合は、蓄熱量に対して放散熱量の方が多いため、石炭堆積部内での温度上昇は認められない。これに対して、石炭ヤードのように大量な石炭を堆積させ貯留する場合は放熱が十分に行われなため、堆積した石炭内部で徐々に温度上昇が起こる。その後、石炭の発火点に到達した時点で自然発火が起こる。

石炭の自然発熱に関する主な要因は、三浦<sup>3)</sup>が指摘しているように、石炭への水分吸着による吸着熱の影響および石炭の酸化反応にともなう温度上昇が考えられる。これに言及した文献の一例を紹介する。乾燥後に褐炭に吸着した水分による吸着熱の影響および酸化反応について、豪州CSIRO研究所が豪州ビクトリア褐炭に関する詳細な研究内容をまとめた叢書<sup>4), 5)</sup>の中で、ビクトリア褐炭を乾燥後に成型して製造したブリケット(褐炭ブリケット)の貯蔵を例にとり解説されている。褐炭ブリケットは貯槽(石炭バンカー)に貯蔵されるか、またはストックパイルとしてヤードで保管される。褐炭ブリケットは、搬送過程で粉化した粉を含んでいる。酸化反応で注意すべき点は、ブリケットから発生した粉である。その理由は、粉は比表面積が大きく、酸化反応速度が速いためである。ブリケットの平衡水分は、大気の状態によるが、約13~15%である。ビクトリア州で自然発熱による火災を起こした記録として、約7,000トンのブリケットを高さ約7mの細長いパイルとして保管した際の火災例が報告されている<sup>5)</sup>。ストックパイル自然発火の例をみると、晴天が続いた後に降雨後にストックパイルの頂点から約2mの深さの位置におけるブリケットと粉の境界付近で自然発火が起こっている。Mackay<sup>6)</sup>は、経験的に褐炭ブリケットの自然発熱現象が多く発生する季節は、乾燥した期間後の降水によりストックパイルの水分が上昇した時であること、およびその他

の炭種についても同様の現象が発生したことを報告している。このように、乾燥後の降雨など水分吸着熱の影響も、自然発熱現象の要因の一つであることが分かる。

石炭の酸化反応による温度上昇については、図1に、示すような石炭の酸化反応スキームが提案されている<sup>7), 8)</sup>。

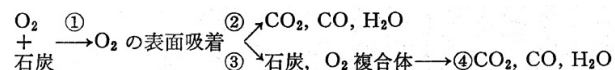


図1 石炭の低温酸化反応

Fig. 1 Coal oxidation reaction scheme at ambient temperature

石炭の低温酸化反応のうち、反応①は反応②および反応③に比較して非常に速いことが知られている<sup>7), 8), 9)</sup>。図1の反応②または反応③で吸着した酸素( $\text{O}_2$ )の約1/2が石炭中に残存し、残りの約1/2がガスとして放出される。ここで、反応②または反応③による酸素の吸着量は石炭の炭種(化学構造)および反応条件によって変わると考えられる。石炭の炭種による酸化反応の差については、一般的には低品位炭(低石炭化度炭)は酸化反応速度が速い特徴があることが報告されている<sup>8)</sup>。また、石炭の低温酸化反応において酸化速度に影響を与える因子(反応条件)は、装入空気温度、酸素濃度、昇温速度および石炭粒径(比表面積)である。

## 2.2 石炭の構造モデル

石炭の自然発熱を検討する上で、石炭の化学構造を把握することは重要である。図2～4に褐炭と瀝青炭の構造モデルの例を示す。

図2はHüttingerら<sup>10)</sup>によるドイツ産褐炭の構造モデルである。図2をみると、褐炭の骨格構造は1～3環の芳香族で構成されており、芳香族環にアルデヒド基( $-\text{CHO}$ )やカルボキシル基( $-\text{COOH}$ )などの含酸素官能基およびメチル基( $-\text{CH}_3$ )等の脂肪族炭化水素が付随した構造である。褐炭は石炭構造中に脂肪族側炭素の長い直鎖と側鎖が存在し、カルボキシル基に金属カチオンがイオン結合していることが示されている。

Kumagaiら<sup>11)</sup>は、褐炭の構造モデルをNMR構造解析結果などにより検討し、図3に示す褐炭の単位構造モデルを提案している。このモデルでは、褐炭

の単位構造として、Hüttingerらのモデルと同様に、芳香族環に含酸素官能基および脂肪族炭化水素を有する構造であることが示されている。

図4はShinn<sup>12)</sup>が提示した米国産瀝青炭のIllinois No.6炭の構造モデルである。図4に示す瀝青炭のIllinois No.6炭構造モデルを図2および図3の褐炭の構造モデルと比較すると、以下のことがわかる。図2～図4の各石炭構造モデル中に丸印で囲んだ部分は、脂肪族炭化水素(側鎖)と含酸素官能基を示す。褐炭に比べて石炭化度が高い瀝青炭であるIllinois No.6炭は、芳香族環が発達しており、脂肪族炭化水素( $-\text{CH}_3$ )の比率が小さい。また、含酸素官能基のカルボキシル基( $-\text{COOH}$ )やアルデヒド基( $-\text{CHO}$ )がほとんど存在しない。

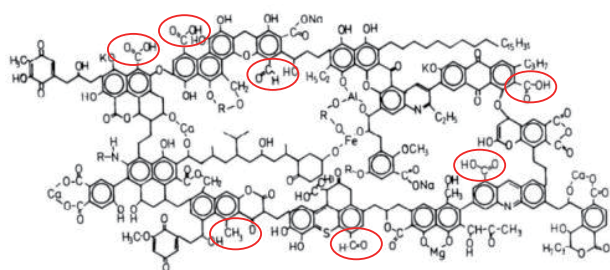


図2 Hüttingerによる褐炭の構造モデル

Fig. 2 Brown coal structure model (K. J. Hüttinger, 1987)

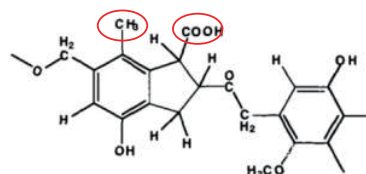


図3 KumagaiによるLY炭(褐炭)の単位構造モデル

Fig. 3 Unit structure assumed for LY model molecule (H. Kumagai, 1999)

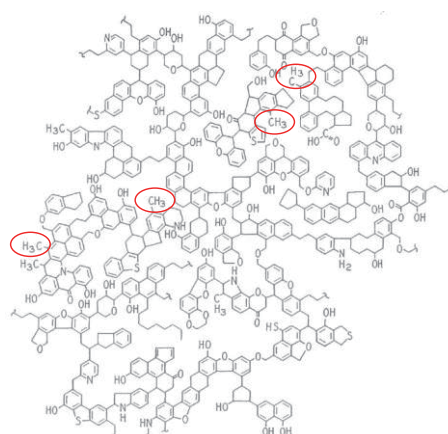


図4 Shinnによる瀝青炭の構造モデル

Fig. 4 Bituminous coal structure model (J. H. Shinn, 1984)

以上をまとめると以下の通り。褐炭の構造は、瀝青炭に比べて、単位構造中に含まれる脂肪族炭化水素(側鎖)および含酸素官能基の比率が高い特徴がある。

これらの炭種の差による自然発熱性の違いとメカニズムについて検討した内容については、3章で述べる。

### 2.3 石炭の酸化反応メカニズム

石炭の酸化反応メカニズムについては多くの研究がなされているが、詳細な反応機構については、未解明な部分が多い。その原因は、酸化反応過程で複数の反応が同時に起こる複雑な反応であるためである。三浦ら<sup>1), 2)</sup>は、酸素雰囲気中における石炭の酸化反応機構について、図5に示す石炭構造変化モデルを提案している。石炭構造中の脂肪族炭化水素(-CH<sub>3</sub>)が140℃までの温度域で酸化反応によってパーオキサイド(-CH<sub>2</sub>-OOH)を生成し、200℃条件ではCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが脱離しカルボキシル基(-COOH)を生成し、260℃条件ではCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが離脱してエステル(-COO)を生成し、300℃条件ではCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが離脱してアンハイドライド(-COOCO-)を生成する。さらに、360℃以上では石炭の骨格構造の酸化反応が起こり、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>およびCOが生成する。

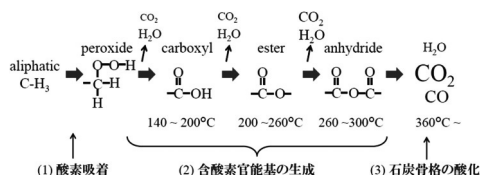


図5 石炭酸化反応による構造変化のモデル  
Fig. 5 Coal structural change caused by oxidation reaction

そこで、石炭構造中の脂肪族炭化水素および含酸素官能基に起因する酸化発熱メカニズムについて、量子化学計算(分子シミュレーション)を用いて解析した結果を3章で述べる。

## 3 量子化学計算による石炭の自然発熱反応の解析

### 3.1 解析手法

石炭構造中の脂肪族炭化水素および含酸素官能基

に起因する自然発熱反応(低温酸化反応)について、反応経路およびエネルギー準位からみた安定性を解析するために、分子反応シミュレーションの量子化学計算による検討を行った。

計算手法を以下に述べる。量子化学計算は、密度汎関数法の一つであるB3LYP法を用いて安定構造の構造最適化時のエネルギー準位を計算した。計算プログラムはGaussian09を用い、基底関数は6-31G\*とした。石炭が自然発熱する際の酸化反応機構は、三浦ら<sup>1), 2)</sup>が提案している石炭の脂肪族炭化水素および含酸素官能基の酸化反応モデル(図5)を参考にして計算した。量子化学計算用の石炭の簡略モデルの構造を図2~4を参考にして検討し、その結果、図6に示すような芳香族環の骨格構造に脂肪族炭化水素(-CH<sub>3</sub>)の末端基を有する構造モデルを仮定した。図6の石炭構造モデルでは、石炭構造中で芳香族が1環のベンゼン環にメチル基を付加させた構造を基本構造<sup>11)</sup>を仮定して、自然発熱における酸化反応の起点となる脂肪族炭化水素(メチル基)の酸化反応について検討した。すなわち、脂肪族側鎖のうち、ベンゼン環の隣(ベンジル位)に位置するメチル基は活性が高く、酸化反応性が高い。

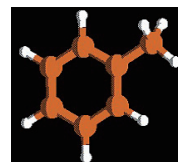


図6 石炭簡略化モデル  
Fig. 6 Simplified coal structure model

石炭の酸化反応は酸素分子との反応を想定して、メチル基(-CH<sub>3</sub>)→パーオキサイド(-CH<sub>2</sub>OOH)→アルデヒド(-CHO)→カルボキシル(-COOH)→エステル(-COOR)、アンハイドライド(-COOCOR)の順に酸化されるものとした。

### 3.2 解析結果および考察

図7に酸化反応の計算方法の一例(メチル基→パーオキサイド)を示す。反応物および生成物の各分子構造を最適化して最適化構造のエネルギーを計算し、反応物と生成物のエネルギー差を調べた。図7の反応においては、芳香族環(ベンゼン環)に付随するメチル基がパーオキサイド(過酸化物)に変化する際のエネルギー差は-10.5kcal/molである。

この結果は、生成物のエネルギーが反応前に比べて10.5kcal/mol低下(発熱反応)して安定化することを表す。

	reactant		product
PASS 1	Coal-CH3	O2	Coal_peroxide
E (kcal/mol)	0.0		-10.5

図7 酸化反応モデル

Fig. 7 Coal oxidation reaction model

図8に、量子化学計算から得られた各分子の最適化構造およびエネルギー準位を示す。エネルギー準位の計算においては、三浦らの酸化反応モデル(図5)<sup>1), 2)</sup>を基に反応経路に基づいて、石炭の脂肪族炭化水素であるメチル基を起点として、メチル基(-CH<sub>3</sub>)→パーオキサイド(-CH<sub>2</sub>OOH)→アルデヒド(-CHO)→カルボキシル(-COOH)→エステル(-COOR), アンハイドライド(-COOCOR)の順に酸化されるものとした。エネルギー準位は、各反応物と生成物のエネルギーの比較によって得られたものであり、反応物より生成物の準位が高ければ吸熱反応を示し、低ければ発熱反応を示している。自然発熱における酸化反応経路について、量子化学計算により検討した結果、不安定な中間体はなく、反応経路が妥当であることがわかる。また、酸化反応はほとんどが発熱反応であり、発熱量が放熱量を上回った場合、石炭の温度が上昇する。

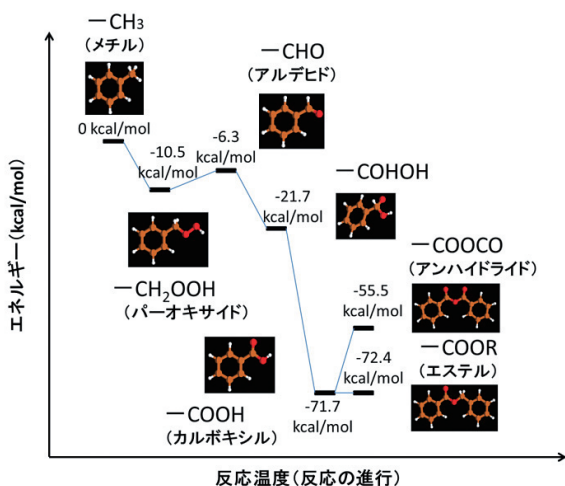


図8 分子の最適化構造およびエネルギー準位

Fig. 8 Optimization structure of each molecule and energy level

## 4 炭種による自然発熱性の違いの評価

石炭の自然発熱性を評価する方法として、通常は熱分析が用いられる。熱測定を行う試験装置は、熱天秤分析(TG)、示差熱分析(DTA)、示差走査熱量計(DSC)である。これらの試験方法は短時間に試料の熱的性質を測定できるため、消防法の危険物判定試験方法として採用されている<sup>13)</sup>。また、国連危険物輸送勧告書に定める自己発熱性試験(ワイヤーバスケット試験)方法も広く採用されている<sup>14)</sup>。

今回は、炭種による自然発熱性の評価試験として、発熱量測定試験(DSC試験)およびワイヤーバスケット試験の二種類を行い、検証した。

### 4.1 石炭試料

実験に用いた石炭試料の工業分析値、元素分析値および発熱量を表1に示す。石炭化度を比べると、表1に示すように、亜瀝青炭A炭は、瀝青炭B炭および瀝青炭C炭に比べて炭素(C)量が少なく、酸素(O)量が多く、石炭化度が低い。2.2項で述べたように、亜瀝青炭A炭は、瀝青炭B炭および瀝青炭C炭に比べて石炭の骨格構造中の芳香族炭化水素量が少なく、脂肪族炭化水素量および含酸素官能基が多く、低温領域における酸化反応量が多いと推察される。

表1 石炭性状

Table 1 Properties of coal samples

	工業分析				元素分析					発熱量 HHV [測定値] kJ/kg-dry
	全水分	灰分	揮発分	固定炭素	C	H	N	O	S	
	mass%	mass%	mass%-dry	mass%-daf	mass%-daf					
亜瀝青炭 乾燥炭(A炭)	4.6	4.2	46.0	49.9	71.6	5.1	1.1	22.0	0.2	28042
瀝青炭(B炭)	12.1	13.5	33.1	53.4	81.3	5.0	2.1	10.9	0.6	29461
瀝青炭(C炭)	11.3	11.4	35.8	52.7	78.6	5.3	1.0	14.8	0.3	29473

### 4.2 発熱量測定試験

熱重量分析および走査型熱量分析計であるTG-DSC試験装置(NETZSCH製STA449F3)を用いて、雰囲気温度107℃、空気雰囲気での酸化反応時の発熱量を調べ、炭種による低温領域の発熱性の違いを評価した。石炭試料は、粒径210μm以下に粉碎した後、12mg秤量した。石炭試料を窒素雰囲気(窒素流量100ml/min)で、昇温速度3℃/minにて107℃まで昇温した後に、窒素から空気雰囲気(空気

流量100mL/min)に切り替えてから1時間保持して、発熱量を測定した。

実験結果を図9に示す。横軸は、石炭試料が107℃到達後に空気雰囲気へ切り換えた後の経過時間、縦軸は酸化反応による発熱量の積算値を各々示している。縦軸の数値が大きいほど発熱性が高いことを示す。図9より、亜瀝青炭(A炭)の発熱量は、瀝青炭(B炭)の発熱量より大きいことがわかる。

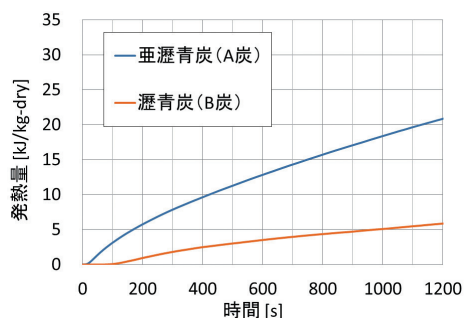


図9 発熱量測定試験結果  
Fig. 9 Heat generation by coal oxidation reactions

### 4.3 ワイヤバスケット試験

4.2の発熱量測定試験は少量の試料(試料量10mg程度)を測定する手法であり、試料自体の発熱性の有無などを評価するために用いられる。石炭の自然発熱性を評価するためには、石炭が積層された状態での蓄熱と放散熱のバランスを考慮して、発熱性を評価する必要がある。このため、約1kg程度の石炭試料を対象として、自然発熱性を評価する方法として、ワイヤバスケット試験がある。試験方法は以下の通り。10cmの立方体のワイヤバスケット(容積1リットル)に10mm以下に粉碎した石炭試料(約700g)を装入した後に、140℃の恒温槽に入れ140℃に保持した状態で石炭試料内部の温度を測定し、石炭温度の経時変化および石炭試料が200℃に到達するまでの経過時間を調べることで、自然発熱性を評価する方法である。

ワイヤバスケット試験の試験結果を図10に示す。実験結果から、亜瀝青炭(A炭)は瀝青炭(C炭)に比べて200℃に到達する時間が短いことから、自然発火に至る時間が短く、自然発熱性が高いことがわかる。

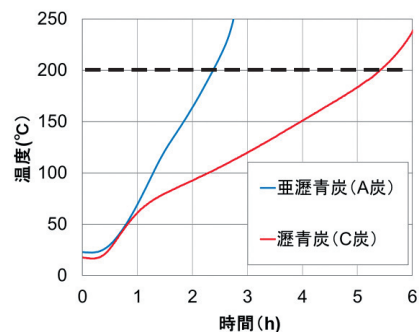


図10 ワイヤバスケット試験結果  
Fig. 10 Wire basket experimental results

以上の結果より、以下のことがわかった。亜瀝青炭の自然発熱性は瀝青炭に比べて高い。この結果は、脂肪族炭化水素や含酸素官能基を多く有する亜瀝青炭は、瀝青炭に比べて低温領域における酸化発熱量が多く、自然発熱性が高いことを表しており、量子化学計算による発熱量解析結果を支持するものである。

(今後の課題)

今後は、さらに幅広い炭種を対象にして自然発熱性の評価技術の検討を行う。また、木質系バイオマスの骨格を形成するリグニンの基本構造は、1環の芳香族環構造と脂肪族炭化水素および含酸素官能基などで構成されている<sup>15),16)</sup>ことから、木質系バイオマスを含む固体の炭化水素資源について、今回提案した量子化学計算および自然発熱性評価試験方法の適用が可能と考えられる。本手法の対象物については、今後幅広く検討を行う予定である。

## 5 結言

石炭の自然発熱防止に向けた検討を目的として、反応機構の解析方法を検討した。この結果、想定される石炭の酸化反応機構に基づいて量子化学計算を行い、石炭構造中の脂肪族炭化水素および含酸素官能基を起因とする自然発熱における酸化反応スキームを提案した。また、炭種および石炭化度の異なる瀝青炭と亜瀝青炭の自然発熱性の違いについて論じた。

今回提示した自然発熱性評価方法は、石炭以外の炭化水素資源である木質系バイオマスなどにも適用可能であると考えられる。今後は、炭種の違いによる自然発熱性の評価技術および褐炭などと類似の構

造を有する木質系バイオマスなどの自然発熱性評価手法として、本手法の適用対象物の拡大についても検討する予定である。

### (謝辞)

本研究内容の一部は、国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)事業「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト」により実施したものである。ここに記して、謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 三浦孝一, 藤埴大裕: 低品位炭の自然発火の機構とその抑制技術, 日エネ誌, 93, 1054-1065(2014)
- 2) H. Fujitsuka, R. Ashida, M. Kawase, K. Miura: *Energy Fuels*, 28, 2402-2407(2014)
- 3) 三浦孝一: 日エネ誌, 94, 1169-1172(2015)
- 4) Ed. By R. A. Durie: *The Science of Victorian Brown Coal-Structure, Properties, and Consequences for Utilisation*, Butterworth Heinemann,(1991)
- 5) M. F. R. Mulcahy, W. J. Morley and I. W. Smith: *The Science of Victorian Brown Coal-Structure, Properties, and Consequences for Utilisation*, Chap. 8 Combustion, gasification and Oxidation, Butterworth Heinemann, (1991)
- 6) G. Mackay: Spontaneous combustion behavior of brown coal briquette and solar dried slurry, SECV Research and Development Dept. Report, 50/88/47 (1988)
- 7) 星沢欣二, 小谷田一男, 小野哲夫: 燃協誌, vol. 64 (1985), No. 4, p. 224-239
- 8) 中村元哉, 気駕尚志, 高橋克己, 鈴木孝平: 石川島播磨技報, vol. 36, No. 3(1996), p. 208-212
- 9) 高橋克己, 内田博幸, 渡辺孝, 高橋一正: 石川島播磨技報, vol. 23, No. 5(1996), p. 439-444
- 10) K. J. Hüttinger, and A. W. Micelnfelder: *Fuel*, 66 (1987), p. 1164-1165
- 11) H. Kumagai, T. Chiba, K. Nakamura: *ACS, Div. of Fuel Chemistry*,(1999), p. 633-636
- 12) J. H. Shinn: *Fuel*, 63(1984), p. 1187-1196
- 13) 第11回消防防災研究講演会資料, 消防庁消防大学校 消防センター, 平成20年, p. 11
- 14) 消防研究所研究資料, 独立行政法人消防研究所, 第58号, 平成15年, p. 12-14
- 15) H. Nimz: *Angewandte Chemie International Edition*, 74(1974), p. 313-321
- 16) E. Salmon, F. Behar, F. Lorant, P. M. Marquaire: *Organic Geochemistry*, 40(2000), p. 500-509