

論文名 : Fundamental Study of Pyrolysis and Gasification of Mongolian Brown Coals

(モンゴル産褐炭の熱分解とガス化に関する基礎研究) (要約)

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 Tsendee Bayartsaikhan

(日本語要約)

この論文はモンゴル産褐炭の熱分解およびガス化に関する研究である。この研究を通してモンゴル産褐炭の高品位化とウランバートル市の環境改善へつなぐことが本論文の最終的な目的である。本論文は5つの章で構成された。第1章では、褐炭の熱分解、ガス化に関する文献調査がまとめられた。褐炭は埋蔵量が豊富で、大部分が未利用な資源である。しかし、褐炭は含水率が高い、発熱量が低い、乾燥すると自己発火する等の欠点がある。この問題を解決する方法として、熱分解とガス化が考えられる。熱分解とガス化に関しては多くの研究者が研究しているが、石炭の特徴上、炭種・産地ごとに研究結果が異なる。モンゴル褐炭を高品位化する為には、モンゴル産褐炭を用いて熱分解とガス化に関する研究をする必要がある。

第2章では、モンゴル産褐炭の熱分解プロセス中で、時間と共に変化する揮発分の量を正確に予測するため、速度論的研究に着目した。褐炭の熱分解速度を従来に比べて揮発分の量を正確に測定できる新しいモデル式を提案した。この式は熱分解実験から得られた速度論的パラメータに基づいている。熱分解反応は、二段階からなる一次逐次反応モデルを用いた；第一段階はフリーラジカル反応による急速な重量減少段階であり、第二段階は縮合反応によるゆっくりした重量減少（チャー形成）段階である。両段階とも反応速度定数は異なるが、一次反応に従う。反応速度定数は、与えられた各熱分解温度における褐炭の熱分解率と時間の片対数グラフから得られる。提案したモデル式にこれらの結果を導入して、計算から求めた揮発分の量を3種類のモンゴル褐炭の熱分解実験から得られた結果と比較することで、新しいモデル式の有効性を明らかにした。さらに、これらの結果からチャー量も推定でき、第3章の研究に繋がる。

第3章では、モンゴルの褐炭の熱分解タールと低分子ガス (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ,

H₂, CO) の生成収率と成分の分布に及ぼす温度の影響を調べた。さらに、各熱分解温度におけるチャー生成量と構成成分の分布も調べた。炭素を基準に物質収支は良好であった。反応装置は固定層反応器で、温度範囲は 673~1173K であった。熱分解温度が上昇するにつれて、低分子ガス (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, H₂, CO) の発生量が増加した。タールの量は、温度の上昇と共に最初は増加し、約 900K で最大値に達し、その後減少した。その原因はタールが熱分解温度の増加により、低分子ガスへ分解したためであった。水素の生成割合は熱分解温度の増加と共に増加し、1200K では約 50% (mol%) になった。炭素基準の物質収支は 86~98% であった。チャーの高発熱量は熱分解温度の増加と共に増加し 1200K では 5500kcal/kg (乾燥) から 7600 kcal/kg (乾燥) まで増加した。タール中の多環芳香族炭化水素 (PAH) をガスクロマト/質量分析 (GC / MS) により分析した。主要な 17 の多環芳香族炭化水素 (PAH) が同定された。生成量が多い PAH の濃度は熱分解温度の上昇と共に増加した。

第 4 章では、3 種類のモンゴル産褐炭のガス化を純粋な CO₂ と水蒸気で行った。各反応ガスに対してチャーのガス化速度を RPM (random pore model) 式を用いて求めた。チャーのガス化速度はガス化装置の運転温度、製品合成ガスの発熱量、ガス化装置の大きさ等と関連性がある。したがって、チャーガス化の見かけ速度を決定することは、褐炭のガス化反応器を設計するために重要である。褐炭ガス化は一般的に二段階プロセスで構成される。第一段階は褐炭から揮発分の揮発と気相反応で、第二段階はチャーのガス化である。モンゴル産褐炭を熱分解し、得られたチャーを CO₂ と水蒸気でガス化しその見かけ反応速度を求めた。反応温度は 1073~1373K で、固定層反応器を用いて実験を行った。実験結果に RPM (random pore model) 式適用し、反応速度定数 (k) を求めた。チャー - CO₂ 反応の律速段階は約 1273K で変化し、活性化エネルギーは 1273K 以下では 118.13kJ/mol、1273K 以上では 46.58kJ/mol であった。チャー - 水蒸気反応の律速段階は約 1173 K で変化し、活性化エネルギーは 1173 K 以下では 52.22 kJ/mol、1173 K 以上では 97.2

kJ/mol であった。

第5章では、本研究の総括を行った。モンゴル産褐炭の熱分解・ガス化装置の開発と設計に必要で重要な新技術を提供した。褐炭の熱分解速度を従来に比べて正確に測定できる新しいモデル式を提案した。モンゴル産褐炭の熱分解から得られた揮発分は熱分解温度の増加と共に増加した。その時、ライトガス (CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 H_2 、 CO) は熱分解温度の増加と共に増加したが、タールの発生量は 900K までは増加した後減少した。水素の生成割合は熱分解温度の増加と共に増加し、1200K では約 50% になった。チャーの高発熱量は熱分解温度の増加と共に増加し 1200K では 5500 kcal/kg (乾燥) から 7600 kcal/kg (乾燥) まで増加した。これらの結果から、モンゴル産褐炭の熱分解条件は 1000K 以上であることを明らかになった。モンゴル産褐炭の熱分解から得られたチャーの元素分析を行い、Van Krevelen Diagram をまとめた。さらに、モンゴル産褐炭のガス化実験を二酸化炭素および水蒸気を用いて行った。二酸化炭素によるガス化と、水蒸気によるガス化に対して、RPM (random pore model) 式を用いてガス化速度を求めた。RPM 式からモンゴル産褐炭のガス化速度を求めることが可能であった。

モンゴル産褐炭を熱分解することで高品位炭が得られこと、ガス化することでガス燃料へ転換が出来ることから、モンゴル産褐炭の有効利用とウランバートル市の環境改善が可能であることを示した。

(英語要約)

This thesis is about research on pyrolysis and gasification of Mongolian brown coals. The final purpose of this paper is to improve the quality of Mongolian brown coals and to improve the environment of Ulaanbaatar city through this research.

This paper consists of five chapters. Chapter 1 summarizes the literature survey on pyrolysis and gasification of brown coal. Brown coal is rich reservation and mostly unused resources. However, brown coal has disadvantages such as high moisture

content, low calorific value, and self-ignition when dried. Thermal decomposition and gasification can be considered as a method of solving this problem. Many researchers have studied pyrolysis and gasification, but because of the characteristics of coal, the research results differ depending on the type of coal and the place of production. In order to upgrade Mongolian brown coal, it is necessary to conduct research on pyrolysis and gasification using Mongolian brown coal.

In Chapter 2, kinetic study of Mongolian brown coals was discussed. A new method for accurately predicting the volatile amount of brown coal depending on temperature and time of pyrolysis has been studied in isothermal condition. This method is based on the kinetic parameters obtained from the pyrolysis process. The kinetic parameters were determined using the first-order series reaction model, which consists of two steps: the first step is rapid weight loss with free radical reaction, and the second step consists of slow weight loss with condensation reaction (char formation). Both steps follow first-order reaction with different reaction rate constants, which are obtained from the graph of $\ln(1 - X_A)$ versus the pyrolysis time at each given pyrolysis temperature. The validity of this new method for estimation of final amount of volatile matter was proven by comparing these results with the experimental results of the pyrolysis of three different Mongolian brown coals. From these results, also the char amount could be estimated.

In Chapter 3, the effect of temperature on the yield and distribution of pyrolysis tar and light gases of Mongolian brown coals was investigated at temperatures between 673 and 1173 K by using the designed fixed bed reactor for carbon mass balance. The yields of gases (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO , CO_2) increased with increasing pyrolysis temperature. The yields of tar initially increased with increasing temperature and reached the maximum at around 900 K and then decreased subsequently, because of decomposing tar to light gases. The results of carbon balance were 86-98% in the char,

tar and gas. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar were analysed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The major 17 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were identified. The concentration of PAHs increased with increasing pyrolysis temperature. Principal component analysis was applied to evaluate the PAHs. The differences in tar composition were observed for each Mongolian brown coal. Naphthalene and acenaphthylene are the prevalent compounds in Khuut coal tar, whereas fluorene and phenanthrene are the main compounds in Shivee-Ovoo coal tar at 1173 K.

In Chapter 4, Gasification of three Mongolian brown coals was conducted by the pure CO₂ and steam for determining the rate-controlling-step which governs many performance metrics of gasifier such as its operating temperature, the heating value of the product syngas, and the overall cold gas efficiency. Coal gasification is generally described as a two-step process. The first step is the devolatilization of coal and the second step is the gasification of the char. Hence, determining the apparent reaction kinetics of char gasification is important for modelling and designing the coal gasification reactor. In this work, the apparent kinetic parameters of the CO₂ and steam gasification of Mongolian brown coal char was determined using a fixed bed reactor under isothermal conditions between 1073 and 1373 K. The experimental results were fitted by the random pore model (RPM). Reaction rate constant (k) is determined using the RPM. The result showed that rate-determining step of the char-CO₂ reaction changes at about 1273 K and activation energy is 118.13 kJ/mol below 1273 K and 46.58 kJ/mol above 1273 K. In char-steam reaction, rate-determining step changes at about 1173 K and the activation energy is 52.22 kJ/mol below 1173 K and 97.2 kJ/mol above 1173 K.

In Chapter 5, this work is summarized. This work has provided important new technologies for the development and design of pyrolysis and/or gasification equipment

for Mongolian brown coal. The new model equation is proposed for measuring the pyrolysis rate of brown coal more accurately than before. The volatile amount obtained from the pyrolysis of Mongolian brown coal increased with increasing pyrolysis temperature. At that time, light gases (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 , CO , etc.) increased with increasing thermal decomposition temperature, but the amount of tar increased to 900 K and then decreased to about 2% (wt%) at 1200 K. The production rate of hydrogen increased with increasing the thermal decomposition temperature and became about 50% (mol%) at 1200 K. The high calorific value of char increased with the increase of thermal decomposition temperature and increased on dry base from 5500 kcal / kg to 7600 kcal / kg at 1200 K. These results showed that the pyrolysis condition of Mongolian brown coal is over 1000K. By using the elemental analysis of the char, the Van Krevelen Diagram was obtained. Furthermore, gasification experiments of Mongolian brown coal were done using carbon dioxide and steam. For gasification with carbon dioxide and gasification with water vapour, the gasification rate was determined using a random pore model (RPM) equation. This model was able to determine the gasification rate of Mongolian brown coal. The high-grade coal can be obtained by pyrolysis of Mongolian brown coal and that brown coal can be converted to gas energy by gasification. From above results, it was shown that effective utilization of Mongolian brown coal and environmental improvement of Ulaanbaatar city are possible.