

NEDO脱炭素技術分野成果報告会2025

プログラムNo.3

石炭の低温反応機構解明とそれに基づく自然発熱抑制技術開発

契約件名（カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/石炭利用環境対策事業/石炭利用環境対策推進事業/石炭の低温反応機構解明とそれに基づく自然発熱抑制技術開発）

発表：2025年7月15日

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

発表者名 山口 哲正 / 窪田 征弘

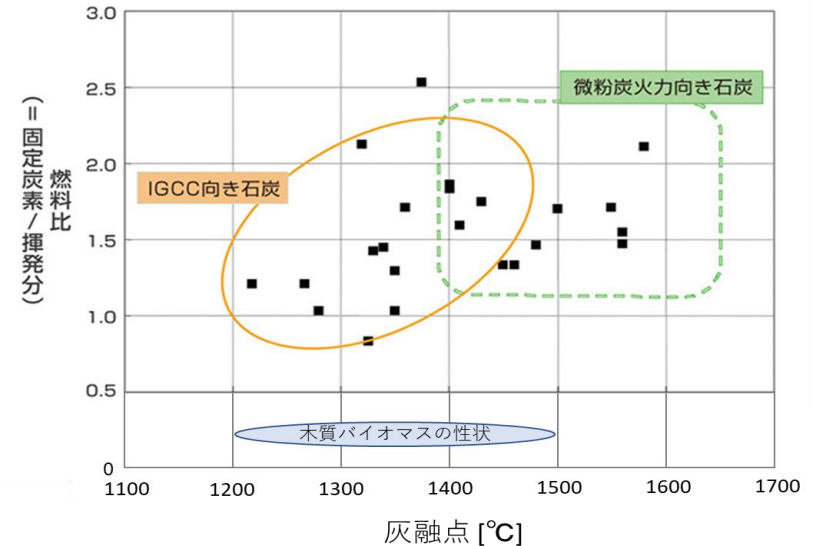
*団体名 （一財）電力中央研究所/（株）日本製鉄/（国）九州大学

問い合わせ先 （一財）電力中央研究所・山口哲正 E-mail: yamaguti@criepi.denken.or.jp

TEL: 070-6568-9491

背景、目的

- 日本の電力会社等は燃料調達コストの低減やエネルギーセキュリティ強化のために低品位炭の利用拡大
- 鉄鋼業界でも、低品位炭の使用比率が約10 → 50%へ増加
- 再エネの増加により石炭の保管も長期化
- ガス化などの高効率発電に適した燃料比の低い石炭は、自然発火が懸念
- 再エネの有望な原料となるバイオマスでも貯蔵中の発火事例有り



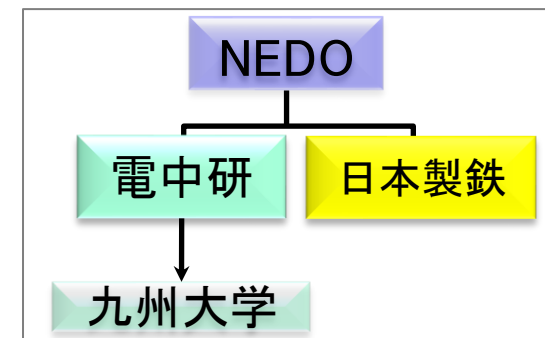
自然発熱に起因するリスクが増加

低品位炭の活用、バイオマス活用に向けて
自然発熱抑制、自然発火防止が重要

GOAL

自然発熱機構に基づいた発熱抑制技術を確立し、社会実装する

実施体制・開発項目



ラボレベル試験：低温反応機構解明(2021~2023FY)

キーテクノロジー

① 水分の吸脱着現象解明

R70 ● 湿炭・湿ガスでの昇温挙動解析 ①-1

TG-DSC ● 水分吸脱着による熱量定量 ①-2

② 低温酸化反応機構解明

ESR ● ラジカル分析 ②-1

NMR ● 同位体¹⁷O等を用いた酸素官能基解析 ②-2
酸素消費速度定量 ②-3

③ 熱流体・数値解析 ③ (九州大学に委託)

バイオマスの自然発熱解析へ適用

炭化バイオマスの発熱性評価

現場管理のための自然発熱リスク分析・評価法の確立 ②-5

中～大型試験：積層での昇温挙動解析、発熱抑制指針の検証(2024~2025FY)

キーテクノロジー

中型低温酸化評価装置

中規模昇温挙動評価 ②-4

使用石炭量
数kg

大型低温反応評価装置

発熱機構および自然発熱抑制指針の検証②-6

300~500kg

自然発熱抑制指針の策定(2021~2025FY)

④ 研究進捗と自然発熱抑制指針の妥当性の確認のため、外部有識者等による委員会を開催

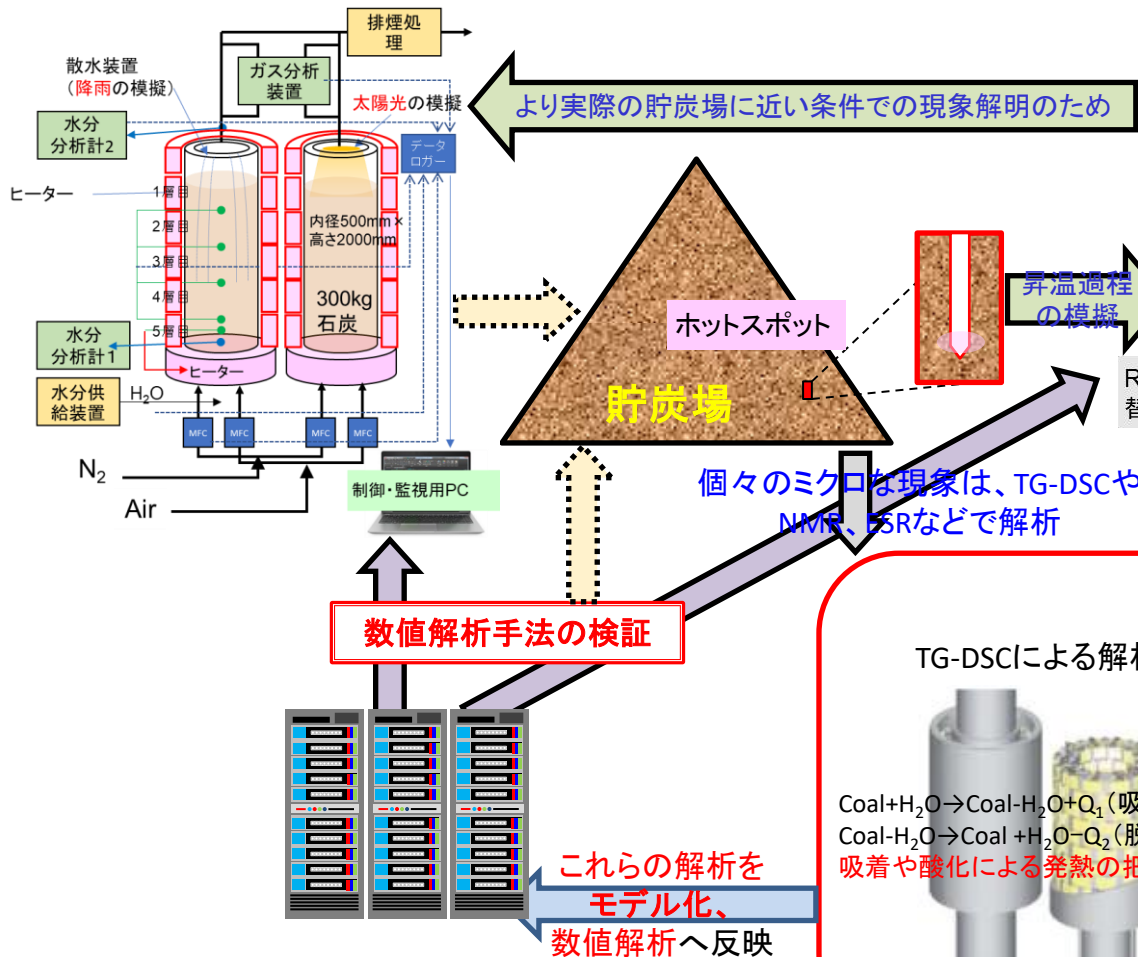


研究開発項目とスケジュール

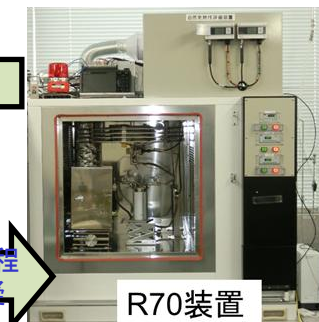
事業項目	2021年度	2022年度	2023年度	2024年度	2025年度
①石炭等の自然発熱時の昇温およびガス発生特性と水分挙動解明 1. 昇温特性とガス発生特性 2. 水分の吸脱着現象および石炭と水との反応現象解明 3. 大型設備による自然発熱特性把握と抑制技術の検討	石炭中心に検討(3炭種) 昇温時における発熱量・発生ガスの把握・水分形態の把握・構造分析(石炭中心)			炭化バイオマス中心 同左(炭化バイオマス中心) 設備導入	技術検証
②化学構造解析による低温酸化機構解明とそれに基づく自然発熱抑制指針提示およびその実証 1. ラジカル生成挙動解析 2. 酸素官能基解析 3. 酸素消費速度解析 4. 中型昇温挙動評価 5. リスク分析・評価法開発 6. 大型昇温挙動評価	3炭種解析	3炭種解析	3炭種解析	低温酸化反応機構解明 炭化バイオマス検討 炭化バイオマス検討 3炭種解析	炭化バイオマス検討 炭化バイオマス検討 NMR高スループット化 発熱抑制指針検証
③自然発熱時の熱流体・反応数値解析	総括反応モデルをベースとした固気混相流数値解析 ラジカル反応等を反映した固気混相流数値解析				
④委員会などの開催					

全体概要(相関関係)

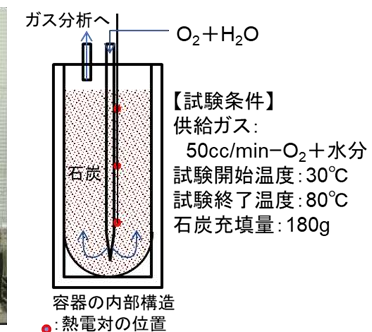
①, ②大型実証設備での特性把握



①石炭等の自然発熱時の昇温およびガス発生特性把握



R₇₀: 断熱容器に石炭を充填し、温度安定後、N₂→O₂に切替。切替後、供給ガス温度を、石炭内部温度に追従させるように制御。

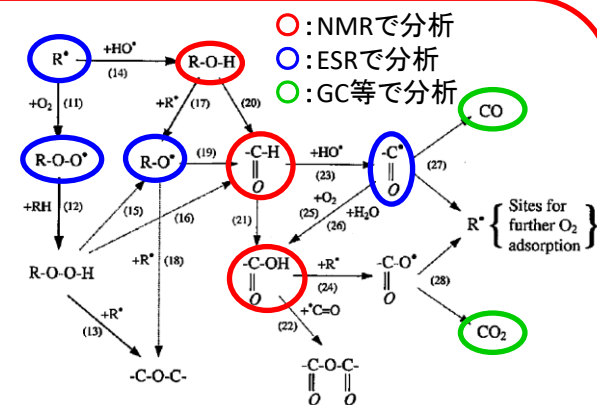


TG-DSCによる解析



$\text{Coal} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Coal-H}_2\text{O} + Q_1$ (吸着熱)
 $\text{Coal-H}_2\text{O} \rightarrow \text{Coal} + \text{H}_2\text{O} - Q_2$ (脱着熱)
吸着や酸化による発熱の把握

①水分挙動解明



②低温酸化反応機構

③自然発熱時の熱流体・反応数値解析

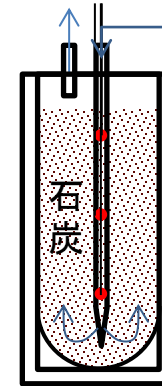
①石炭等の自然発熱時の昇温およびガス発生特性と水分挙動解明

試験に使用した石炭

瀝青炭や亜瀝青炭を用いて自然発熱特性を評価

	元素分析値 [%]				
	C	H	N	O	S
X炭(亜瀝青炭)	69.0	4.6	1.0	21.5	0.2
Y炭(瀝青炭)	69.0	4.8	1.6	15.9	0.5
Z炭(瀝青炭)	68.6	4.3	1.5	9.5	0.5

実験装置 (R70試験装置)



【試験条件】

ガス：50 cc/min-O₂ + 水分

試験開始温度：30℃

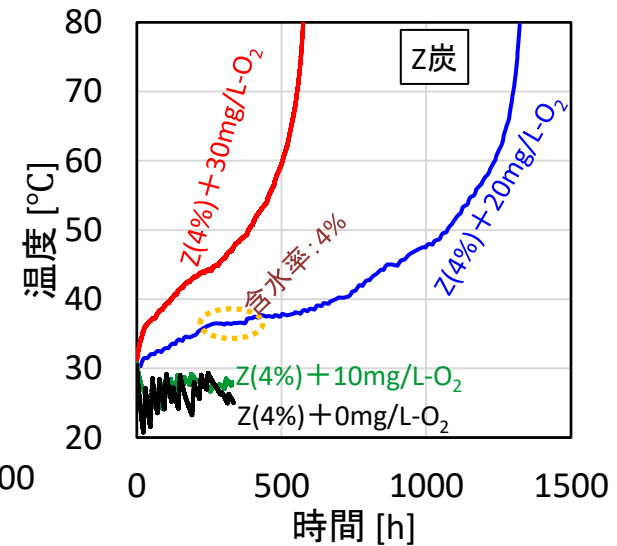
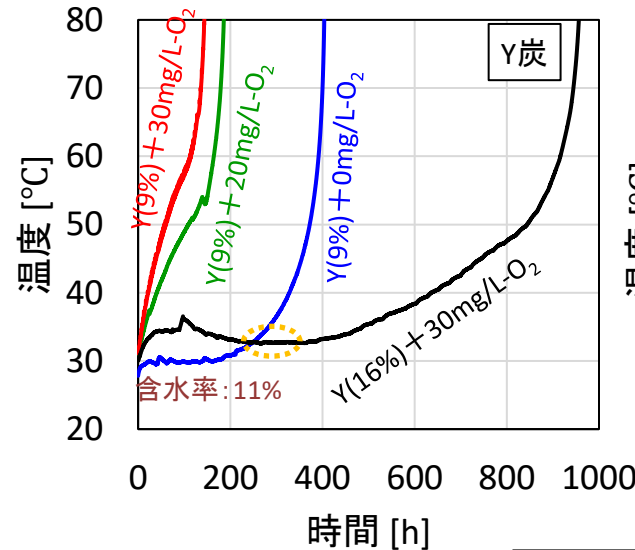
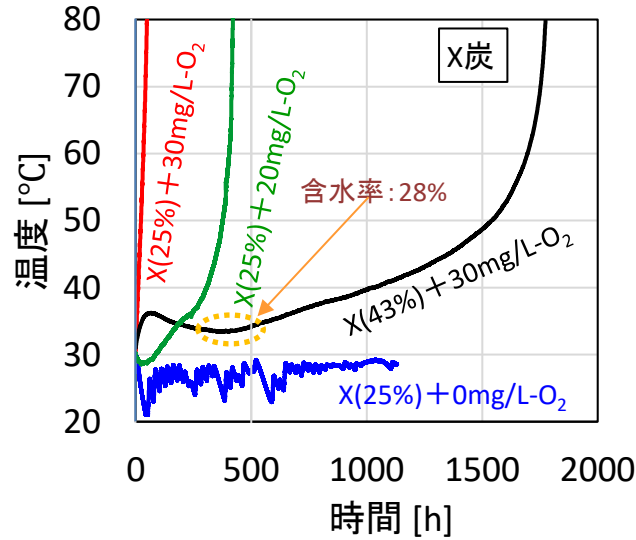
試験終了温度：80℃

石炭充填量：約180 g

R₇₀：断熱容器に石炭を充填し、30℃-N₂雰囲気中で保温し、温度安定後、N₂→O₂に切替。切替後、供給ガス温度を、石炭温度(反応器温度)に追従させるように制御するシステム。

●：熱電対の位置

R70試験を通して、自然発熱を再現



- ・石炭中含水率が多くなると発熱性低下
- ・大気中湿度が上がると発熱性上昇
- ・恒温→昇温となる臨界点があることが判明。

凡例： X (25%) + 30mg/L-O₂
石炭の含水率 ガス中湿度

①石炭等の自然発熱時の昇温およびガス発生特性と水分挙動解明

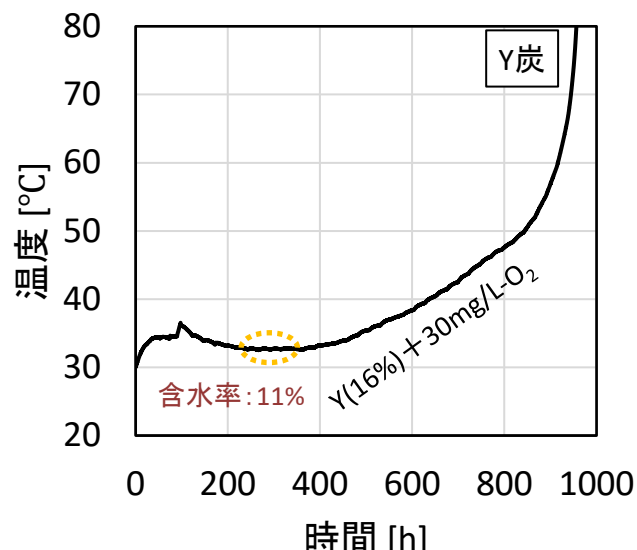


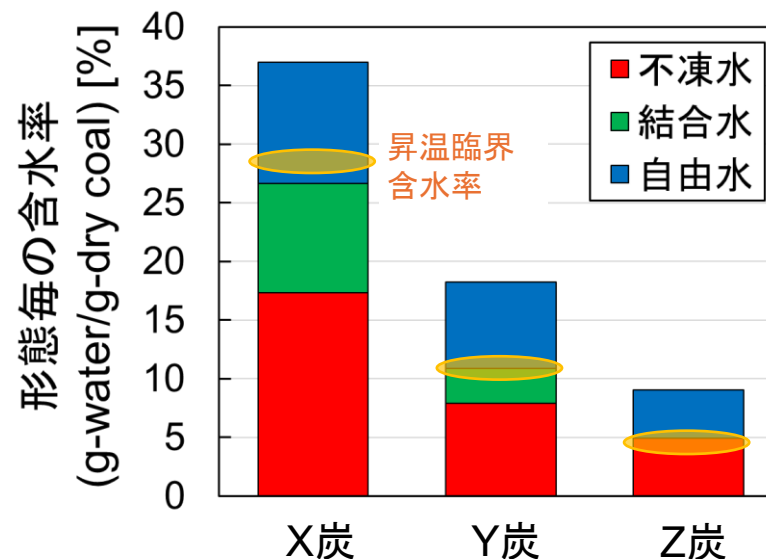
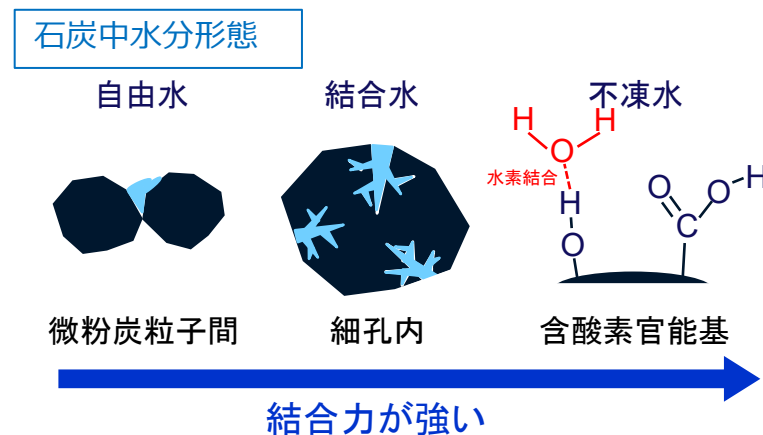
図 加水したY炭の昇温履歴

各石炭で恒温(降温)過程から昇温過程に移行する臨界点が存在する。

この臨界点での石炭中含水率について検討。

各石炭で恒温(降温)過程から昇温過程に移行する臨界点の含水率は、自由水→結合水の移行点とおおよそ、合致。

⇒この含水率を超えるように石炭中水分を維持できれば、自然発熱抑制可。



①石炭等の自然発熱時の昇温およびガス発生特性と水分挙動解明

- ✓ 高感度TG-DSCを用いて、各石炭(乾燥炭)における水分吸着熱量を測定した。
 - ✓ 水分吸着量と水分吸着熱量との関係は炭種、雰囲気温度に依らず同様であり、切片が0の上に凸な緩やかな曲線形状で近似することができた。
- 石炭への水分吸着熱の推定が可能になった。

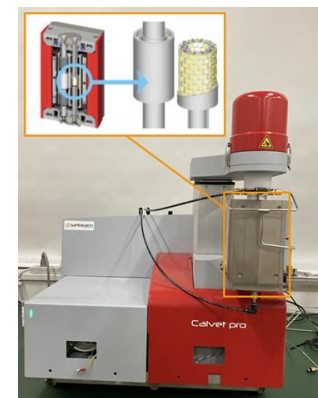
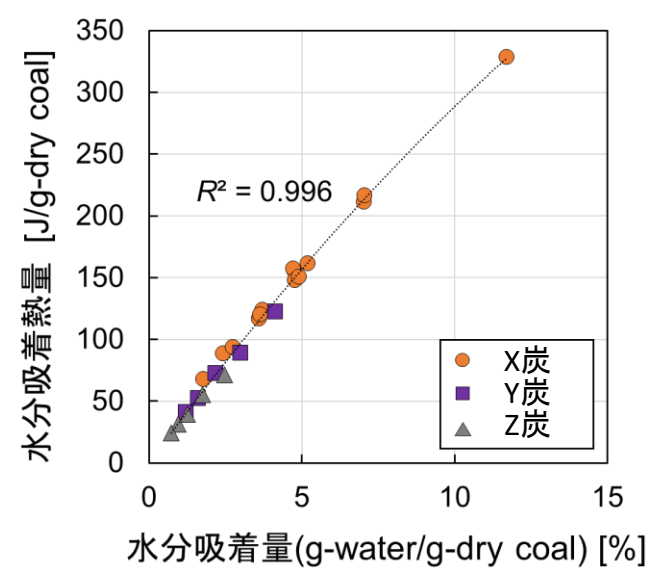
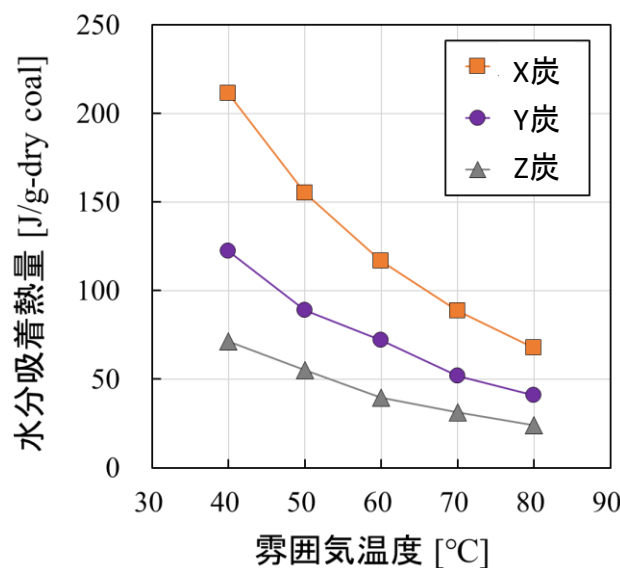
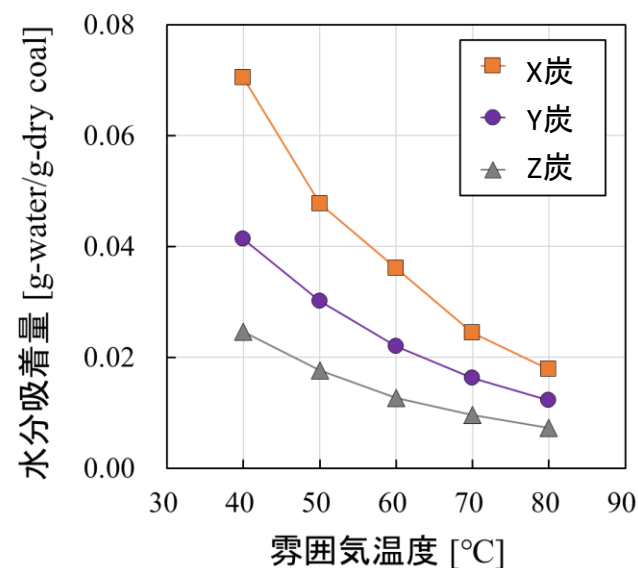
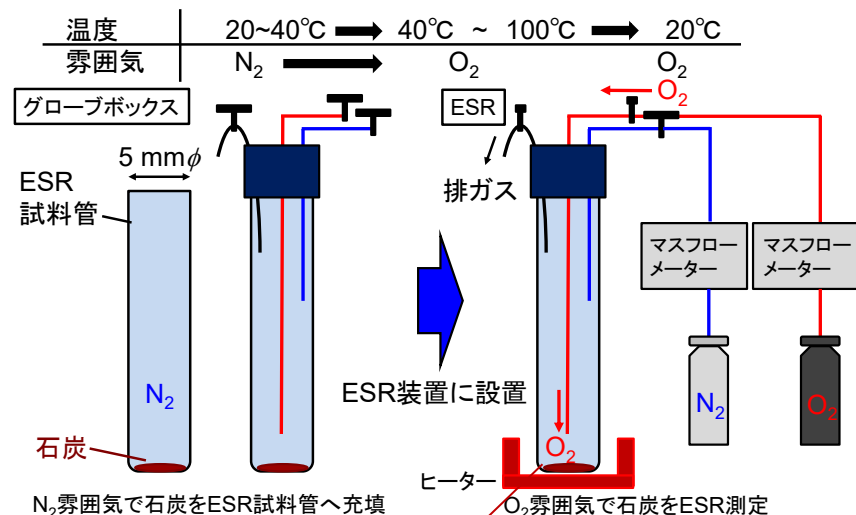


図 高感度TG-DSC

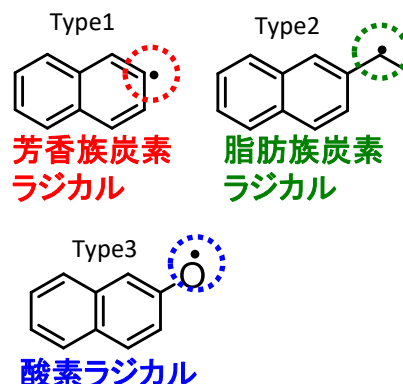
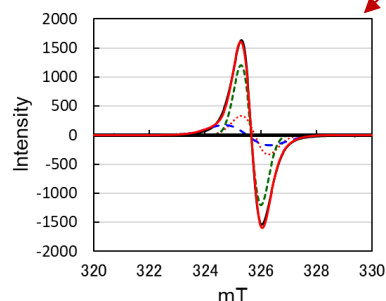


② 化学構造解析による低温酸化機構解明とそれに基づく 自然発熱抑制指針提示およびその実証

A. ラジカル生成挙動解析



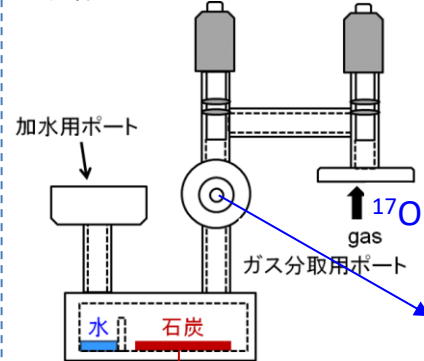
ESRスペクトルを測定、
波形分離し、ラジカル種を定量



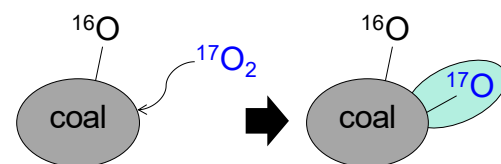
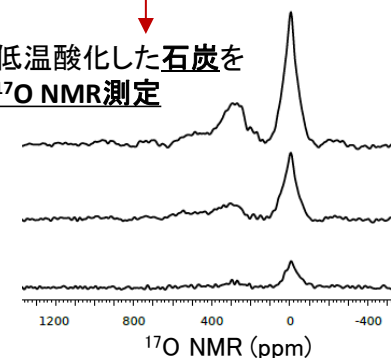
石炭試料を設置した試料管内に酸素を流通させ
低温酸化に伴う反応活性なラジカル生成量を定量

B. 酸素官能基解析

同位体ガス反応セル



低温酸化した石炭を
17O NMR測定



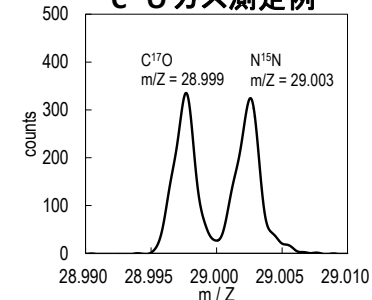
¹⁷O₂ガス雰囲気下で
石炭を低温酸化

<酸化条件>

石炭 1.0 dry-g
¹⁷O₂ 32 mL (密閉)
水 dry or 0.5g
温度 40, 60, 80 °C
時間 6days

低温酸化により石炭から発生したガス
を採取、高分解能質量分析

C¹⁷O ガス測定例



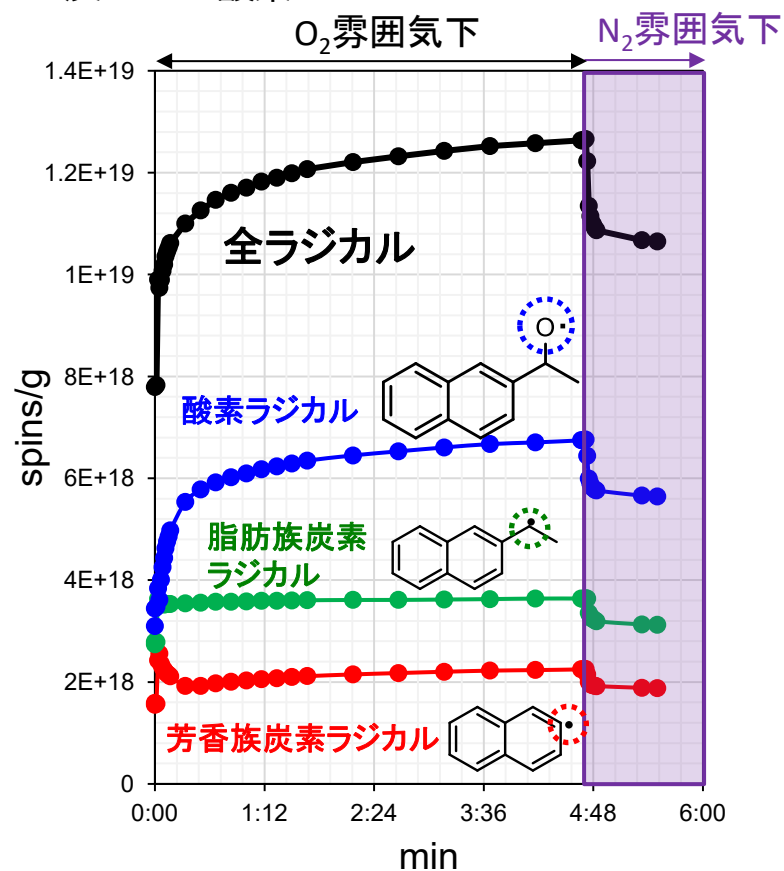
石炭試料と同位体酸素を封入、低温酸化による
-石炭の酸化・酸素官能基生成(NMR測定)
-分解、ガス発生挙動(ガス分析) を定量



② 化学構造解析による低温酸化機構解明とそれに基づく 自然発熱抑制指針提示およびその実証

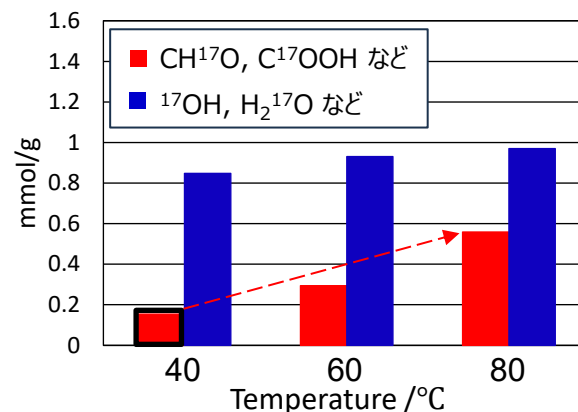
A. ラジカル生成挙動解析

Y炭60℃+酸素



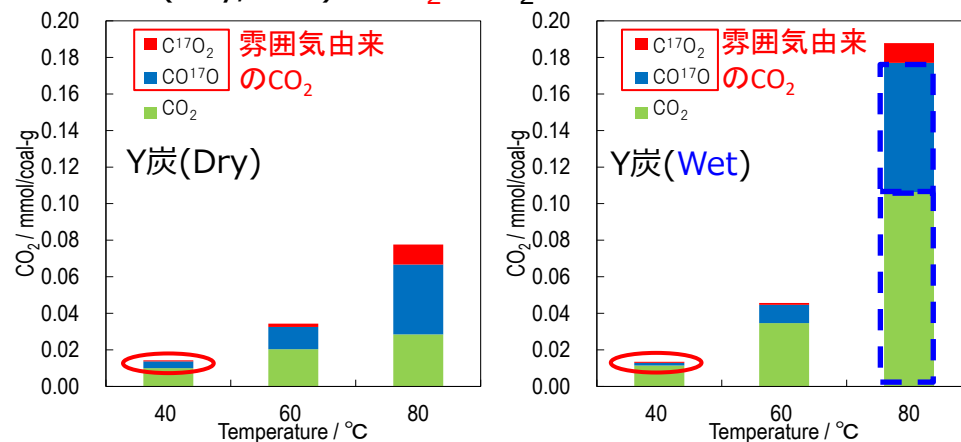
- ・酸化反応の進行に伴いラジカルが生成
- ・増加したラジカルは**酸素ラジカル**が支配的

B. 酸素官能基解析 Y炭+¹⁷O NMR測定



- ・低温(40℃)から雰囲気酸素¹⁷O由来の**酸素官能基(CH¹⁷O, C¹⁷OOH など)**の生成を確認。
- ・温度上昇に伴い、増加。

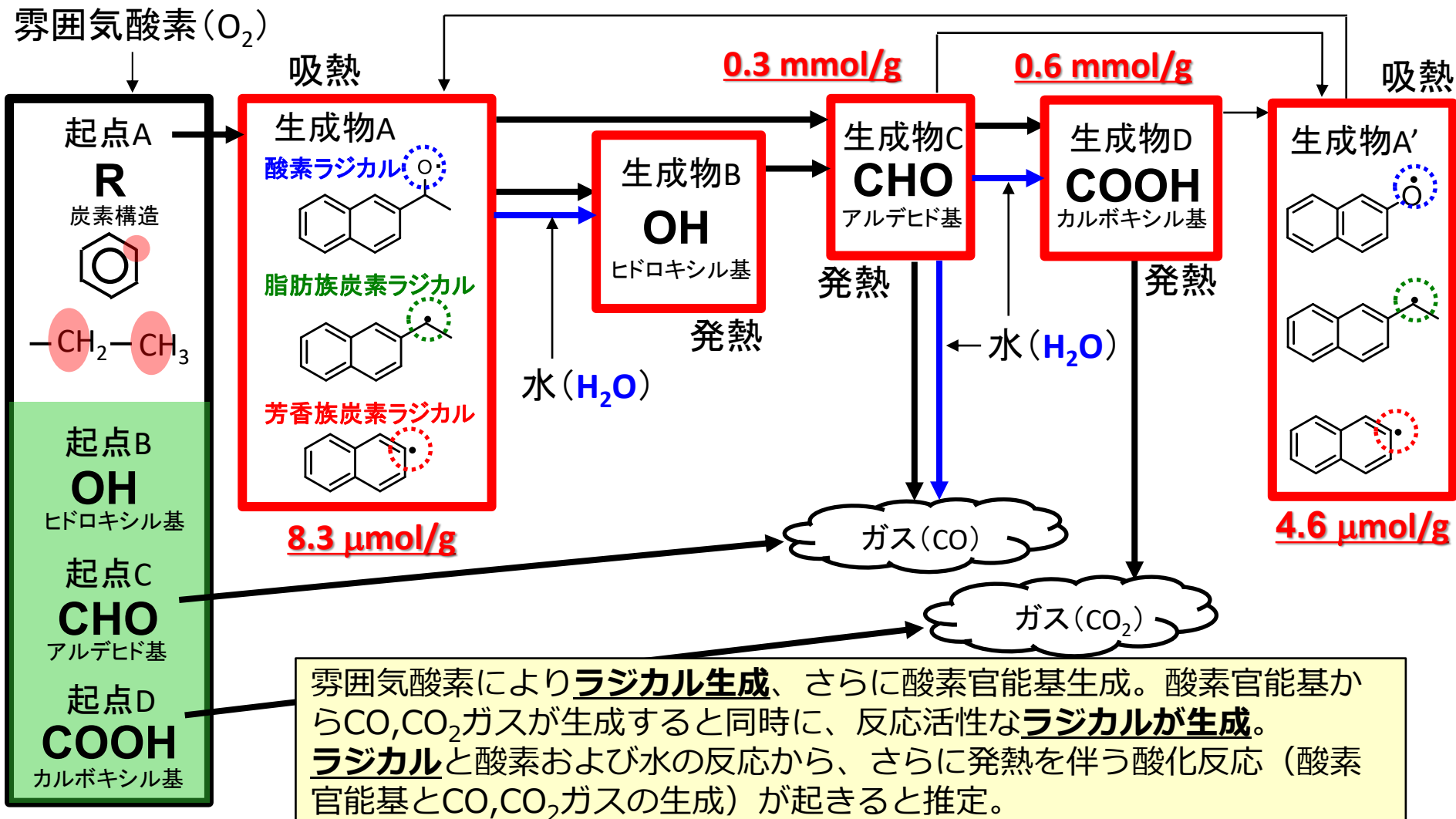
Y炭(Dry, Wet)+¹⁷O₂ CO₂ ガス分析



- ・40℃から、**雰囲気酸素¹⁷O由来のCO₂ガス**が少量発生、温度上昇に伴い増加。
- ・80℃で、**水の存在によりCO₂ガス発生量が増加**、酸化反応を進行させることを確認。

② 化学構造解析による低温酸化機構解明とそれに基づく 自然発熱抑制指針提示およびその実証

石炭の低温酸化反応機構 —Y炭 60°Cの例—





各研究項目進捗状況 石炭自然発熱現象のモデル化

Input

石炭の水分
(初期水分: W_0 ,
臨界水分値: W_{cr})

石炭の化学構造
(元素分析値, 平均分子構造,
ラジカル, 官能基)

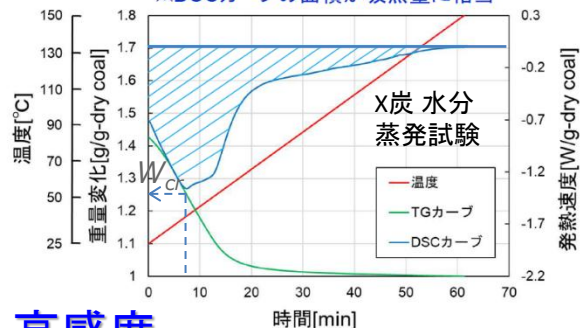
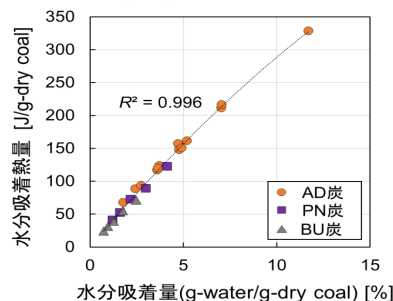
保管環境(大気温度, 湿度, 石炭の層厚 等)

水分吸脱着モデル

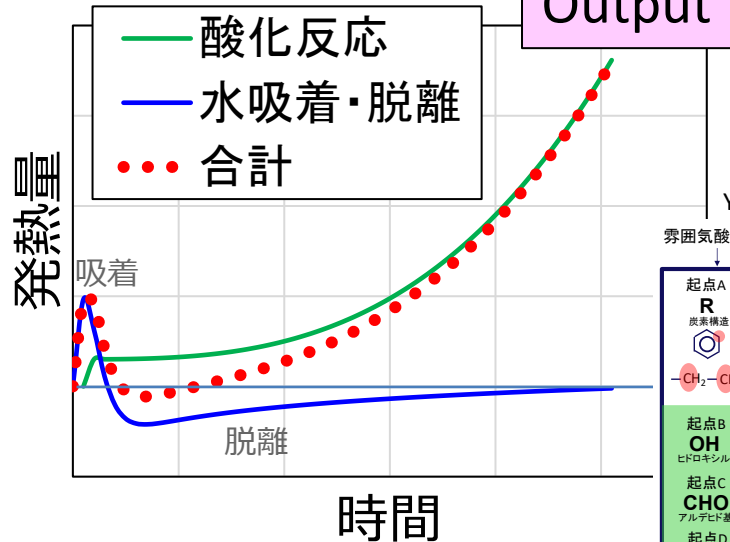
ラジカル反応モデル

代表103化学種 268素反応

※DSCカーブの面積が吸熱量に相当

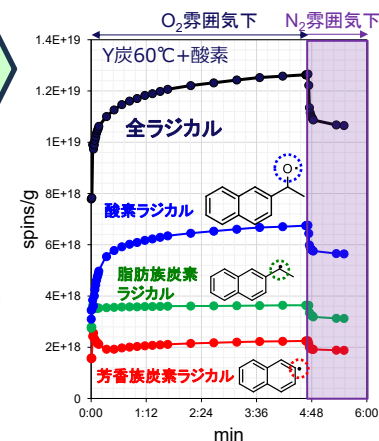
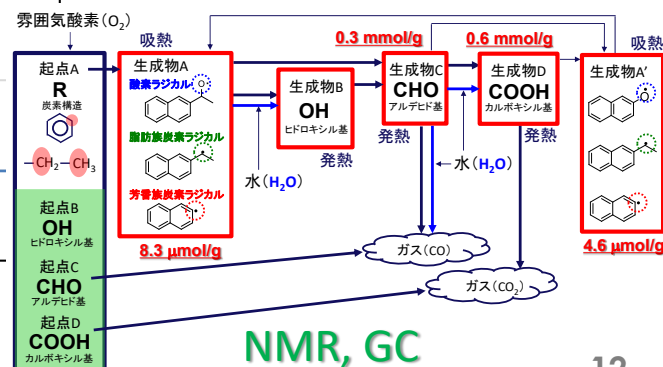
高感度
TG-DSC

初期条件
石炭水分: 中、大気湿度: 高



Output

Y炭 60°Cの例

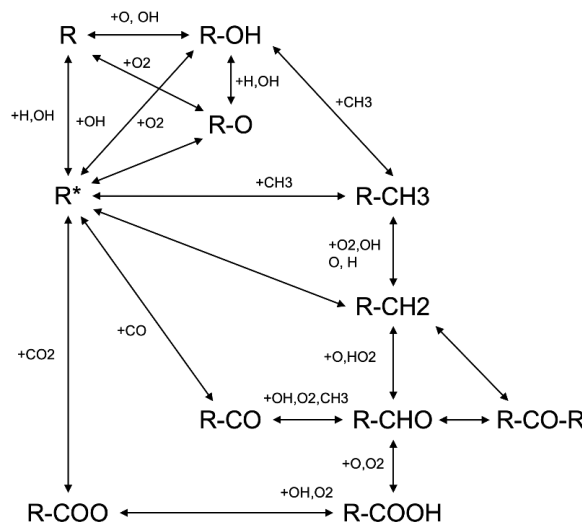


③自然発熱時の熱流体・反応数値解析

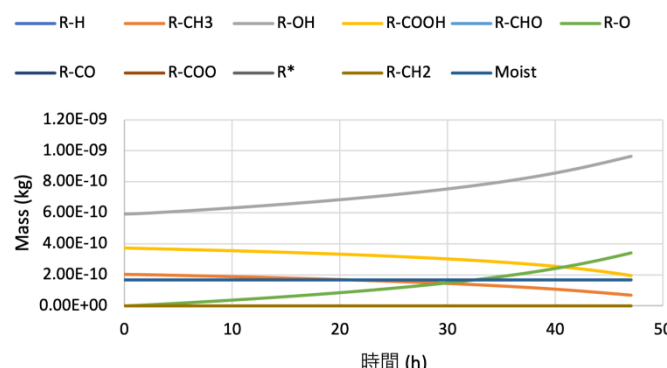
- 実施項目 ・2023年度:水分吸脱着モデル, およびラジカル反応モデルの数値解析ツールへの導入
・2024-25年度:数値解析ツールを用いた大型設備内石炭充填層の自然発熱現象の予測
・2025年度:炭化系バイオマス充填層への数値解析ツールの適用

- ・水分吸脱着モデル、および
- ・自然発熱ラジカル反応モデルを構築

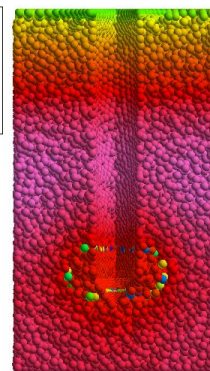
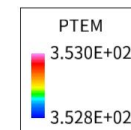
○数値解析ツールへ導入するとともに、
実験との比較等を通じて精度向上、
高度化を実施



石炭自然発熱ラジカル反応モデルの提案



自然発熱時の石炭官能基の推移の予測

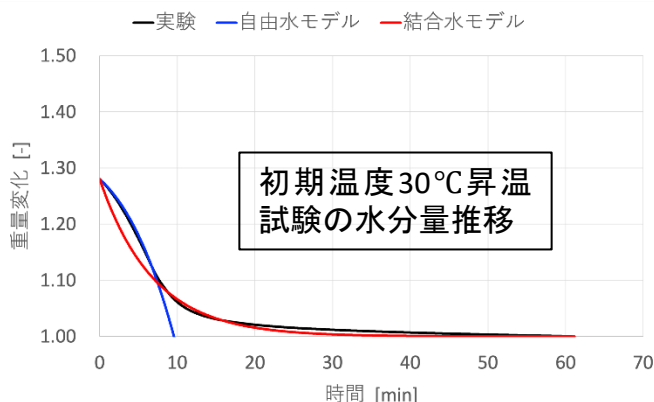


石炭充填層(R70装置) 温度分布の予測

ラジカル反応モデルの導入により、総括反応モデルに比してより物理現象に即した数値解析ツールの高度化を実現

●水分吸脱着モデルおよび自然発熱ラジカル反応モデルが導入された数値解析ツールを大型設備内石炭充填層の自然発熱現象予測へ適用(2024年度)

●炭化系バイオマス充填層へ展開(2025年度)



水分吸脱着モデルと実験との比較

現状の技術課題

事業項目	目標と達成度合い	課題	今後の方針
①石炭等の自然発熱時の昇温およびガス発生特性と水分挙動解明 ・昇温特性とガス発生特性 ・水分の吸脱着現象および石炭と水との反応現象解明	・石炭中水分と環境中湿度との関係性解明(達成) ・Labレベルで石炭の発熱に転ずる臨界水分値があることを見出す。(達成) ・その臨界値が石炭中の水分形態に依存していることを見出した。(達成)	・大規模試験での、水分調整による自然発熱抑制技術の検証 ・炭化バイオマスの臨界水分の存在の確認	・大型設備による検証(～2025) ・炭化バイオマスを用いた試料中水分と環境中湿度との関係性解明(～2025)
②化学構造解析による低温酸化機構解明と、それに基づく自然発熱抑制指針提示およびその実証	・石炭の低温酸化反応機構の解明(達成) ・中型試験(2kg)で発熱抑制材による発熱抑制効果を検証(過達)。	・発熱抑制材の発熱抑制メカニズム検討と大規模試験での効果検証 ・発熱リスクを判定する指標策定、分析・評価法の確立 ・炭化バイオマスの低温酸化反応機構、発熱性の評価	・大型試験で発熱抑制効果実証(2025) ・化学構造から発熱リスクを判定する指標の検討。分析・評価の迅速化(2025) ・炭化バイオマスを用いた石炭と同様の反応解析(2025)
③自然発熱時の熱流体・反応数値解析	水分吸着モデル、およびラジカル反応モデルを数値解析ツールへ導入するとともに、R70実験およびESR実験を対象に検証計算を実施。(達成)	・大型設備内の石炭充填層の自然発熱現象の予測	・ラジカル反応モデルをベースとする固気混相流数値解析ツールの開発(2025) ・本熱流体・反応数値解析を用い、大型設備内の石炭充填層の自然発熱現象を予測(2025)

NEDO 事業後の方針

【成果】

- ・石炭の低温における水分の挙動や低温反応機構を解明した。
 - ・それに基づいた自然発熱抑制技術を開発した。
- ⇒水分挙動や反応機構に基づく自然発熱抑制技術を現場に適用することで、低品位な石炭の発火の懸念を払しょくできる。

【経済効果】

- ・石炭の自然発熱性を抑制することで、自然発火を未然に防止できる。
(数十～数百億円/件の損失を防ぐと考えられる。)

【事業化の方針】

1. 自然発熱抑制技術の現場への適用

①石炭中水分維持による発熱抑制

石炭種毎に、恒温→昇温になる「臨界水分値」を把握
「臨界水分値」以上で保管することで、自然発熱を抑制

②酸化反応機構に基づく発熱抑制

石炭に発熱抑制材を添加し、自然発熱を抑制

2. 自然発熱リスク分析・評価法

本プロジェクトで開発した自然発熱リスク分析・評価法の実用化に向けた
評価体制の整備と暫定的な社会実装

まとめ

◆成果の普及

講演（セミナー、シンポジウム等）	論文	特許
・18件 （2021年 2件） （2022年 5件） （2023年 6件） （2024年 5件）	・5件 （2022年 2件） （2023年 2件） （2024年 1件）	・4件 （2021年 1件） （2022年 1件） （2023年 1件） （2024年 1件）

◆1年で解決すべき事項

- 炭化バイオマスの自然発熱性評価
- 大型実証試験装置を用いた
自然発熱抑制技術の検証



大型実証試験装置（電中研）