

# 加熱処理炭の混合溶媒抽出率と 構造変化の流動性との関連

鷹背 利公\*・吉田 貴紘\*・飯野 雅\*・加藤 健次\*<sup>2</sup>・深田 喜代志\*<sup>3</sup>

Mixed Solvent Extraction Yield and Structural Changes of Heat-Treated Coals  
and Their Relation to Coal Fluidity

Toshimasa TAKANOHASHI, Takahiro YOSHIDA, Masashi IINO, Kenji KATOH and Kiyoshi FUKADA

**Synopsis** : Coals were heat-treated at the heating rate of 3°C/min or 100°C/min in an autoclave at 200~550°C under nitrogen, and then quenched rapidly to room temperature. The heat-treated coals were extracted with a carbon disulfide—*N*-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature. At the heating rate of 3°C/min, the maximum extraction yields were obtained at around the initial stage of softening, and the maximum yields showed a good correlation with the maximum fluidity of the coals. While, ultimate analysis and FT-IR measurement for the heat-treated coals showed that significant structural changes did not occur before the initial stage of softening. In the stages of maximum fluidity and resolidification, the extraction yield rapidly decreased, especially for caking coals. An increase in heating rate to 100°C/min shifted the temperature which gives the maximum extraction yield to higher temperature and the yield was high compared to the low heating rate (3°C/min), suggesting that the fluidity is increased by increasing the heating rate. Softening mechanism of coal was discussed from various coal structure models including associate model.

**Key words** : extraction yield ; fluidity ; structural change ; softening ; solvent soluble substance.

## 1. 緒言

現在のコークス炉は老朽化が目立ち始め寿命を迎えつつあり、現在のままでは21世紀初頭には世界的なコークス不足が生じる。そのため新コークス炉の開発が推進されているが、炉の建設コスト、生産性の向上、作業環境の整備などいくつかの解決すべき問題点が残されている。

そうした次世代のコークス製造技術を開発するためには、基本となる石炭のコークス化機構を十分理解する必要がある。すなわち、広範囲の炭種の利用と事前事後処理も含めた乾留技術の開発を行うためには、石炭の特性に応じて運転条件を制御する必要があり、石炭の軟化溶融、粘結、再固化の現象を支配する因子を見つけなくてはならない。

石炭の軟化溶融は石炭化度と関連することが知られており、基本的には石炭構造因子がその現象を支配している。これまで溶媒抽出率とコークス化性に相関があることが知られ<sup>1-3)</sup>、軟化溶融機構を説明する2つの説が提案されている。 $\gamma$ 成分理論<sup>4-9)</sup>とメタプラスト理論<sup>10,11)</sup>である。 $\gamma$ 成分とは石炭中に含まれるクロロホルム可溶分のことで、低分子量の成分が多いほど石炭の粘結性が良好であるという考え

である。一方、メタプラスト理論は、加熱過程において石炭骨格から開裂して生成する低分子量成分の寄与に基づいた考えである。Neavel<sup>12)</sup>は溶融現象を石炭液化機構と同様に考え、結合開裂で生成した低分子化合物(ビチューメン)が熱により生成した石炭ラジカルに水素を供与し安定化することにより可塑性が生ずると述べている。この機構に関連して横野<sup>13)</sup>は、石炭の水素供与能と水素受容能を測定し、水素移動に基づく石炭熱分解フラグメントの安定化に着目したコークス化モデルを提案している。最近ではこの水素供与理論に基づいたラジカル安定化化合物の添加により、流動性が向上されることが報告されている<sup>14-16)</sup>。

これまで幾つかの瀝青炭に対して二硫化炭素—*N*-メチル-2-ピロリジノン(CS<sub>2</sub>—NMP, 体積比1:1)混合溶媒が、室温で40~80wt%の高い抽出率を与えることが報告されており<sup>17,18)</sup>、ある種の石炭中にはもともとかなりの量の溶媒可溶成分が存在することを示唆している。Seki<sup>19,20)</sup>はこの混合溶媒抽出物と粘結性の関連について検討し、石炭中には $\gamma$ 成分よりも重質な高分子量成分がもともと存在し、そうした成分もまた石炭の粘結性に影響を与えていることを報告している。

平成7年10月31日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Oct. 31, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

\* 東北大学反応化学研究所 (Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

\* 2 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\* 3 NKK総合材料技術研究所 (Materials and Processing Research Center, NKK Corp.)

Table 1. Analyses of Coal Samples.

	Elemental Analysis (wt%,daf)					Ash (wt%,db)	Ro <sup>a</sup>	ST <sup>b</sup> (°C)	MFT <sup>c</sup> (°C)	RT <sup>d</sup> (°C)	Caking Property		
	C	H	N	S	O						Log MF <sup>e</sup>	TD <sup>f</sup>	CSN <sup>g</sup>
Luscar	88.3	4.6	1.5	0.3	5.3	9.5	1.2	420	464	490	2.3	33	7
Goonyella	88.1	5.1	1.9	0.6	4.4	9.8	1.1	397	456	498	3.0	120	7.5
Warkworth	84.7	5.9	1.8	0.6	7.0	13.8	0.8	391	433	460	2.5	21	6
K-Prima	81.2	5.9	1.3	0.4	11.2	3.8	0.6	390	414	452	0.6	0	2

<sup>a</sup> Reflectance <sup>b</sup> Softening Temp. <sup>c</sup> Maximum Fluidity Temp. <sup>d</sup> Resolidification Temp.

<sup>e</sup> Log (Maximum Fluidity) <sup>f</sup> Total Dilatation <sup>g</sup> Crucible Swelling Number

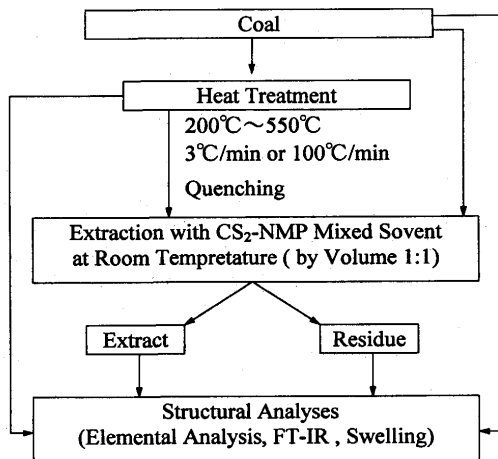


Fig. 1. Experimental Procedure.

そこで本研究では、原炭と熱処理炭をそれぞれCS<sub>2</sub>-NMP混合溶媒で溶媒抽出し、得られた抽出物と残渣の構造解析から、石炭の加熱過程における構造変化と流動性との関連について検討した。

## 2. 実験方法

試料にはラスカ(Luscar)炭, グニエラ(Goonyella)炭, ワークワース(Warkworth)炭, K-プリマ(K-Prima)炭を用いた。石炭を250 $\mu$ m以下に粉碎し, 80°Cで12時間真空乾燥した。Table 1に各石炭の諸分析値を示す。

実験手順をFig. 1に示す。石炭5gを内容積100mlのオートクレーブに入れ, 窒素初圧1MPaで室温から加熱し, 設定温度(200~550°C)に到達後, 氷水中へ容器を浸して室温まで急冷したものを熱処理炭とした。昇温速度は3°C/minと100°C/minで行った。この熱処理炭2gを室温で二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジノン(CS<sub>2</sub>-NMP)混合溶媒で溶媒抽出し抽出液を得た<sup>17,18)</sup>。抽出液からCS<sub>2</sub>とNMPをエバポレーションで除き, さらにアセトン-水混合液で十分超音波洗浄して残存する溶媒を除去した。また抽出残渣はアセトンで同様の手順で洗浄した。抽出物, 残渣を80°Cで12時間真空乾燥後, 残渣の重量から次の式で抽出率を計算した。

Extraction Yield (wt%, daf)

$$= \frac{1 - \text{Residue (g) / Coal Feed (g)}}{1 - \text{Ash (wt\%, db) / 100}} \times 100$$

熱処理炭, 抽出物, 残渣のそれぞれに対して元素分析とFT-IR測定を行った。FT-IR測定はJEOLJIR-100スペクトロメータを用い, 試料5mgを200mgのKBrと混合し, 拡散反射法で測定した。また残渣についてはテトラヒドロフラン(THF)を用いて溶媒膨潤値を測定した。内径3mmのガラス管に石炭試料約50mgを入れ, そこへTHF約8mlを加えて十分攪拌する。遠心分離5分後に膨潤した試料高さを測定し, 初期試料重量あたりの膨潤体積で溶媒膨潤値を表わした。抽出物についてはCS<sub>2</sub>-NMP混合溶媒を移動相としたサイズ排除クロマトグラフィーにより, 分子量分布を測定した。カラム充填剤には多孔質性シリカゲルを用い, 示差屈折率計で検知した。保持体積の測定値を分子量既知の標準ポリスチレンで校正して分子量を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 低速昇温(3°C/min)での熱処理炭の溶媒抽出率

Fig. 2に昇温速度3°C/minで熱処理したサンプルのCS<sub>2</sub>-NMP抽出率を熱処理温度に対して示す。25°Cの値は原炭の抽出率を示している。各石炭とも200~300°Cの熱処理では抽出率に変化が見られないが, 375°Cから400°Cにかけて抽出率が大きく増加していることが分かる。Table 1からこの温度付近は各石炭の軟化開始温度域であり, それ以降の最高流動温度域から固化温度域にかけて抽出率が大きく減少する傾向が見られる。炭種の違いで見ると, 粘結性の高いラスカ炭, グニエラ炭, ワークワース炭では, 400°C付近の熱処理で45%以上の高い抽出率を与えていることが分かる。またグニエラ炭とワークワース炭を比べると, グニエラ炭ではもともと原炭に42%の溶媒可溶成分量が存在し, 軟化溶融域では可溶成分量の増加は小さいことが分かる。一方ワークワース炭では, 原炭の溶媒可溶成分量は23%に過ぎず, 粘結性の低いK-プリマ炭と同程度であるが, 軟化溶融域で約25%の可溶成分量の増加が見られる。以上の結果から, 粘結性を示す石炭の中でも, もともと原炭に溶媒可溶成分

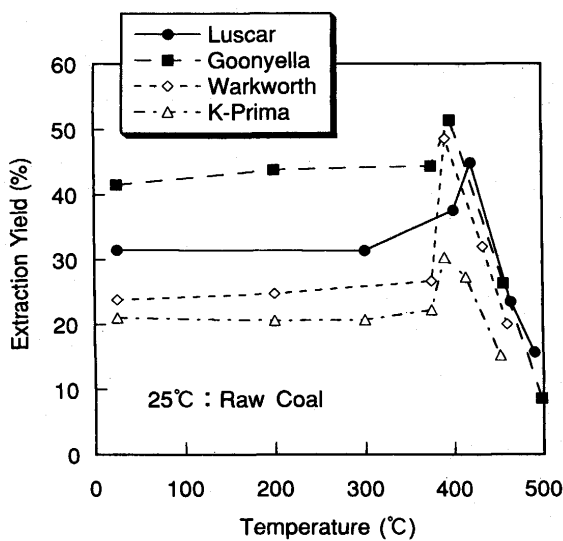


Fig. 2. Changes in Extraction Yields of Heat-treated Coals (3°C/min).

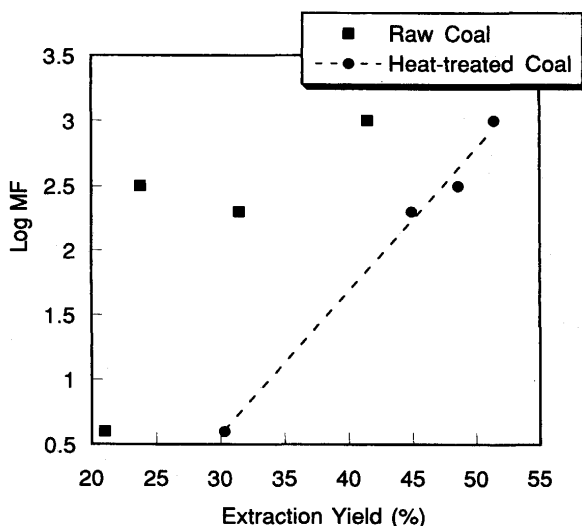


Fig. 3. Relationship between Extraction Yield and LogMF (3°C/min).

を多量に含む炭種と、熱により軟化溶融初期で多くの可溶成分が得られる炭種があることが明らかとなった。またK-プリマ炭ではもともとの原炭の抽出率も低いが、軟化温度域での可溶成分の総量も30%程度と低いことが分かる。さらに粘結炭の特徴として、最大抽出率を与えた後の最高流動温度域から再固化温度域にかけての抽出率の減少が20%以上と大きいことが分かる。このことは軟化溶融域において溶媒可溶成分が多い石炭ほど、再固化速度も大きいことを示唆している。

Fig. 3に各石炭の原炭の抽出率および軟化溶融域での最大抽出率とギーセラー最大流動度(logMF)の関係を示す。原炭の抽出率と流動度の相関も見られるが、それ以上に軟化溶融域での最大抽出率と良い相関関係を示している。従っ

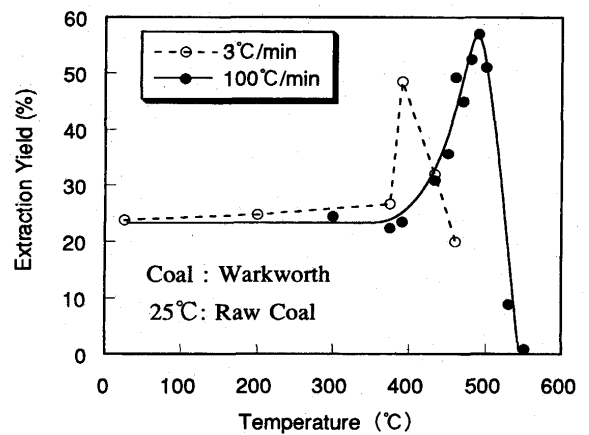


Fig. 4. Influence of Heating Rate on the Extraction Yield of Heat-treated Warkworth Coal.

て軟化溶融域で存在する溶媒可溶成分の総量が流動性に大きく関与する因子であることを示唆している。またそうした溶媒可溶成分は、これまで考えられてきたようなメタプラスト、すなわち熱分解過程で結合解裂により生成する成分と、原炭が20~45%含有する可溶成分の総和で表わされることを示している。また原炭に含まれる可溶成分は、これまで考えられてきた $\gamma$ 成分のような低分子量成分だけではなく、高分子量成分がかなり含まれることが分かっている<sup>21)</sup>。以上のようにCS<sub>2</sub>-NMP混合溶媒を用いて熱処理炭の抽出率の変化を見ることにより、熱処理炭に含まれる溶媒可溶成分量が、その石炭の軟化溶融性を支配する因子であることが明らかとなった。Neavel<sup>12)</sup>、横野<sup>13)</sup>らが提案する水素供与理論との関連については後述する。

### 3・2 熱処理炭の溶媒抽出率における昇温速度の影響と流動性との関連

Fig. 4にワークワース熱処理炭の溶媒抽出率に及ぼす昇温速度の影響を示す。100°C/minの昇温速度の熱処理炭では、430°C付近から抽出率が大きく増加し、490°C付近で最大抽出率を与えることが分かった。すなわち3°C/minの場合と比べて軟化溶融域が高温側へシフトしていることを示している。これまで昇温速度を増加することにより流動性および膨張性が向上することが報告されている<sup>22,23)</sup>。すなわち昇温速度の増加により、最大膨張体積、最大流動度、および流動範囲が増加し、再固化温度が上昇する。この理由として膨張体積の増加は石炭内の揮発性ガス量の増加によるものであり、流動性の向上は、石炭熱分解フラグメントの重質化反応に比較して分解反応が優先して起こるためと考えられている。Fig. 4から、両者を比べると抽出率は昇温速度の増加により高くなっており、また抽出率が30%以上の高い領域が100°C/minの場合の方が、420°C~520°Cの広範囲の温度域に渡っていることを示している。この結果は、前述の昇温速度の増加により最大流動度、流動範囲が増加し、再固化温度が上昇することを裏付ける結果であるとともに、軟化

溶融性が溶媒可溶分量に支配されるという上記の結果を支持するものである。

### 3・3 加熱過程における石炭構造変化

Fig. 5 に熱処理温度に対する熱処理炭, 抽出物, 残渣のH/C原子数比を示している。熱処理炭全体で見ると, 熱処理温度とともに徐々にH/C比が減少する傾向が見られ, 特に軟化溶融初期(390°C)以降でH/C比が大きく減少している。粘結性の高いグニエラ炭, ラスカ炭では, もともとH/C比が0.7程度と低く, 軟化溶融域でのH/C比の減少割合もK-プリマ炭に比べて小さいことが分かる。この結果をFig. 1の抽出率の変化と対比して考えると, 抽出率は375°C付近まで変化していないものの, H/C比の減少から徐々に構造変化は起こっているようである。これは主に脱水反応や脱炭酸反応などによるものと考えられる。一方, Fig. 5で抽出物と残渣

を比較すると, 軟化溶融域での抽出物のH/C比の変化は小さく, 残渣のH/C比が大きく減少する傾向が見られる。従って熱処理炭中の構造変化は主に骨格成分の残渣で起こっていることを示している。すなわち軟化初期段階において抽出率が最大となり, この辺りまでは残渣にも構造変化はそれほど見られないが, それ以降で抽出率が大きく減少し残渣量が増加するとともに, そのH/C比は大きく減少していくことが分かる。これは残渣中の水素化芳香族化合物の脱水素反応と芳香環同士の縮合反応によるものと考えられ, この時点での残渣が再固化により生成するセミコークスの前駆体である。

Fig. 6にはグニエラ炭(a)とK-プリマ炭(b)の各熱処理炭のFT-IRスペクトルを示す。グニエラ炭では400°Cから500°Cの軟化溶融域で2960 $\text{cm}^{-1}$ 付近の脂肪族C-H吸収ピークが

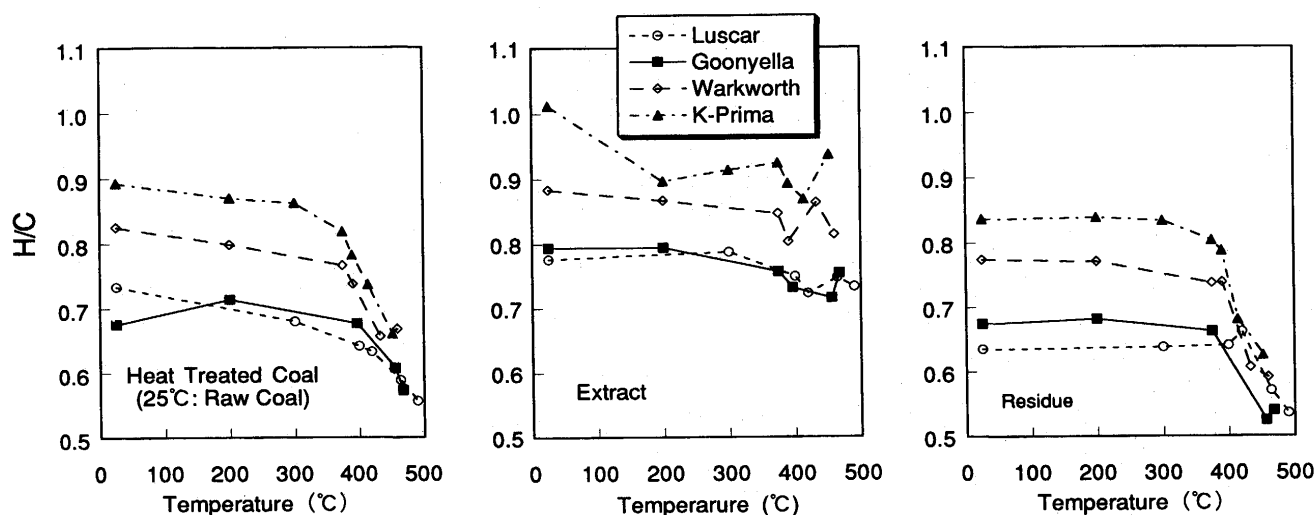


Fig. 5. H/C Changed of Heat-Treated Coals.

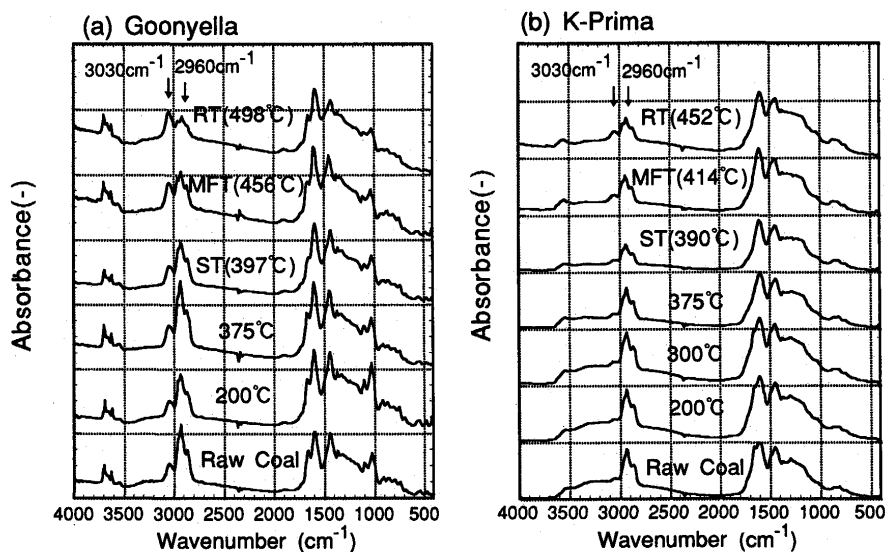


Fig. 6. FT-IR Spectra for Heat-treated Coals. (a) Goonyella, (b) K-Prima.

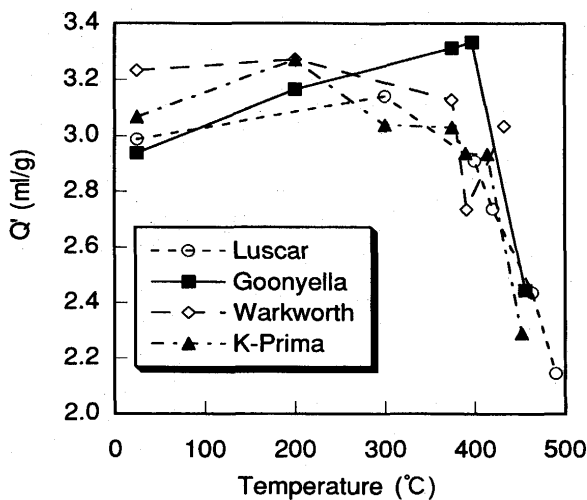


Fig. 7. Changes in Swelling Ratio of the Extraction Residues in THF.

減少し、 $3030\text{cm}^{-1}$ の芳香族C-Hの吸収ピークが増加しているのが分かる。一方、K-プリマ炭では $375^\circ\text{C}$ 以上において $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ の水酸基の吸収が減少し、 $3030\text{cm}^{-1}$ の芳香族C-Hの増加割合がグニエラ炭に比べて小さいことが分かる。以上の結果から石炭の軟化溶融域での構造変化は、粘結性の高い石炭では、脂肪族側鎖の分解と芳香族化反応が主に骨格成分である残渣で起こり、一方、粘結性の低い石炭ではそうした変化に加えて、水酸基などの分解反応がかなり起こっているものと考えられる。

Fig. 7に熱処理炭の抽出残渣のテトラヒドロフラン(THF)膨潤値を示している。グニエラ炭、ラスカ炭では $400^\circ\text{C}$ 以上で膨潤値が大きく減少する傾向が見られ、残渣中で架橋反応が進行していることを示している。この結果はFig. 2に示した抽出率が減少する領域と一致しており、粘結成分(抽出物)が骨格成分(抽出残渣)に取り込まれ、セミコクス前駆体の形成が進行していることを示唆している。一方、粘結性の低いK-プリマ炭を見ると、軟化開始温度域での膨潤値は変化せず、最高流動温度域から大きく減少する傾向が見られる。K-プリマ炭では前述のようにすでに $375^\circ\text{C}$ 付近から構造変化は起こっているものの、その変化は脂肪族側鎖、酸素官能基の分解・脱離が主であるため、芳香環の縮合反応などの重質化反応はそれほど進行せず、コクス化しないものと考えられる。

### 3.4 石炭の構造変化から見た軟化溶融機構

軟化溶融機構については、前述のように近年Neavel<sup>12)</sup>、横野<sup>13)</sup>が提案する水素供与理論が広く受け入れられている。この理論では、石炭中の $\gamma$ 成分やメタプラストは低分子化合物からなり、それらが豊富な水素を有し、骨格成分の結合解裂によって生成する石炭ラジカルに水素を供与することにより、軟化溶融が発現するという考えである。しかしながら石炭の分子内、分子間だけの水素移動(水素量)でそれ

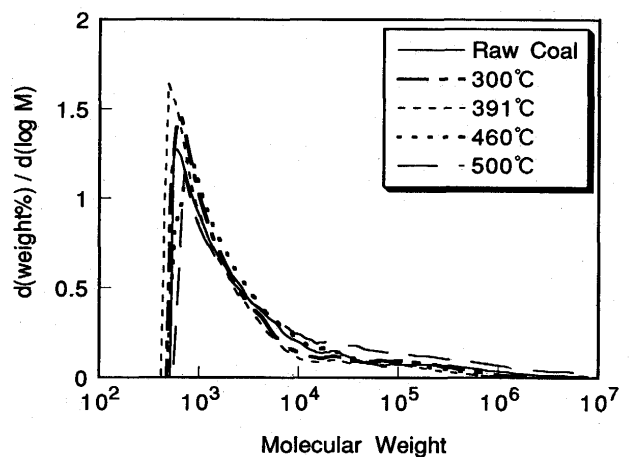


Fig. 8. Molecular Weight Distribution for the Extracts obtained from the Extraction of Warkworth Heat-treated Coals ( $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

ほど多くの低分子化合物が生成するとは考えにくい。また溶融前は固相反応であるので、生成ラジカルが水素を引き抜いて安定化する前に、ラジカルの再付加反応が優先して起こるのではないかと考えられる。

我々はこれまでに、数種の瀝青炭がもともと多くの溶媒可溶成分を含んでいることを見い出しており<sup>17,18)</sup>、最近、石炭の大部分がある連続した分子量分布を有する溶媒可溶分子の集合体からなるという考えが提案されている<sup>24-26)</sup>。Fig. 8にワークワース炭の原炭と熱処理炭( $100^\circ\text{C}/\text{min}$ )の溶媒抽出から得られた抽出物の分子量分布を示す。原炭からの抽出物と熱処理炭の抽出物の分布が類似しており、それらの分布が広範囲に渡っていることを示している。この結果は、石炭中に含まれる抽出物が必ずしも低分子とは限らず、また軟化溶融初期で現われる可溶成分も低分子化合物ではないことを示している。従って石炭が一連の分子量分布を有する分子集合体から形成されているものと仮定すると、軟化溶融初期では熱的な緩和により凝集構造が解放され、それがもともと存在する可溶成分に溶け込んで流動化すると考えることができる。水素供与理論との違いは、軟化溶融初期で現われる可溶成分が、共有結合の解裂によるものか、あるいは凝集構造内の分子間相互作用の緩和によるものかという議論に帰するが、それらの区別は難しい。しかしながら、軟化溶融初期で抽出率が大きく増加したこと、またその温度域での構造変化がそれほど見られないこと、および得られた抽出物の分子量分布が原炭のものに類似していることから考えると、ここで得られた結果は石炭の分子集合体説で説明されるのではないかと考えている。

## 4. 結論

二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジノン混合溶媒を用い

た溶媒抽出を熱処理炭に対して行い、その抽出率が軟化溶融初期領域で最大となることが分かった。粘結炭では、最高流動温度域から再固化温度域にかけて各温度での抽出率の減少が大きく、構造解析の結果から、これは芳香環の縮合反応など高分子化の進行によるものと考えられる。一方、非微粘結炭では、置換基の分解に伴う架橋形成反応が起こるため、縮合芳香環の形成が起こりにくいものと考えられる。

ワークワース炭に対して、熱処理の昇温速度の増加により処理炭の最大抽出率を与える温度域が高温側にシフトし、また抽出率の値も増加することが分かった。これは昇温速度の増加により溶媒可溶成分が増加し、結果的に流動性が向上することを示唆している。石炭にはもともと溶媒可溶成分が20%~45%存在し、メタプラストとともにその成分が軟化溶融時に大きな影響を及ぼすことが分かった。構造解析の結果、熱処理炭の抽出率が最大となる温度域までの構造変化はそれほど起きておらず、また熱処理炭の抽出物の分子量分布が原炭のものに類似することから、石炭が一連の分子量分布の集合体から形成される分子集合体説で上記の結果が説明された。今後、溶媒可溶成分の時間変化および温度変化から、軟化溶融現象の速度論的解析を行い、現象のモデル化に役立てたいと考えている。

## 文 献

- 1) I.G.C.Dryden and W.K.Joy: Fuel, **40** (1961), 473.
- 2) H.N.M.Dormans and D.W.van Krevelen: Fuel, **39** (1960), 273.
- 3) A.J.Szladow and B.S.Ignasiak: Fuel, **55** (1976), 253.
- 4) R.V.Wheeler and A.H.Clark: J.Chem.Soc., **103** (1913), 1704.
- 5) R.V.Wheeler and C.Cockram: J.Chem.Soc., **117** (1927), 854.
- 6) W.A.Bone: Proc.Roy.Soc., **100A** (1922), 582.
- 7) E.Audibert: Fuel, **5** (1913), 1704.
- 8) A.Gillet: Nature, **167** (1951), 406.
- 9) T.Shinmura: J.Fuel Soc. Jpn., **8** (1929), 379.
- 10) D.W.van Krevelen, C.van Heerden and F.J.Huntjens: Fuel, **30** (1951), 253.
- 11) H.A.G.Chерmin and D.W.van Krevelen: Fuel, **36** (1957), 85.
- 12) R.C.Neavel: Coal Science, ed. by M.L.Gorbaty, et al., (1982), 1.
- 13) 横野哲朗: 石炭のコークス化特性部会報告書, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1985), 83.
- 14) A.H.Clemens and T.W.Matheson: Fuel, **66** (1987), 1009.
- 15) A.H.Clemens, T.W.Matheson, R.Sakurovs and L.J.Lynch: Fuel, **68** (1989), 1162.
- 16) A.H.Clemens and T.W.Matheson: Fuel, **74** (1995), 57.
- 17) M.Iino, T.Takanohashi, H.Ohsuga and K.Toda: Fuel, **67** (1988), 1639.
- 18) T.Takanohashi and M.Iino: Energy Fuels, **4** (1990), 452.
- 19) H.Seki, O.Ito and M.Iino: Fuel, **68** (1989), 837.
- 20) H.Seki, J.Kumagai, M.Matsuda, O.Ito and M.Iino: Fuel, **68** (1989), 978.
- 21) M.Iino, T.Takanohashi, S.Obara, H.Tsueta and Y.Sanokawa: Fuel, **68** (1989), 1588.
- 22) P.Ferrero: Schweiz. Ver. Gas-u. Wasserfach. Monatsbull, **30** (1950), 275.
- 23) 千葉忠俊, 池田素直, 真田雄三: コークス製造のための乾留制御部会報告書, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1989), 55.
- 24) M.Nishioka and M.L.Gorbaty: Energy Fuels, **4** (1990), 70.
- 25) M.Iino, T.Takanohashi, T.Ohkawa and T.Yanagida: Fuel, **70** (1991), 1236.
- 26) T.Ishizuka, T.Takanohashi, O.Ito and M.Iino: Fuel, **72** (1993), 579.