

# 炭化前の急速加熱処理時における 石炭粒子の軟化溶融挙動

大塚 康夫\*・呉 志恒\*・富田 彰\*・板垣 省三\*<sup>2</sup>

Thermoplastic Behavior of Coal Particles during Rapid Heating prior to Carbonization

Yasuo OHTSUKA, Zhiheng WU, Akira TOMITA and Shozo ITAGAKI

**Synopsis :** During heating up to agglomeration temperature ( $<470^{\circ}\text{C}$ ) with 5-500 K/min heating rate, thermoplastic behavior of coals with different caking properties has been studied with a quartz-made fluidized bed reactor. When coal particles are heated near agglomeration temperature, the swelling occurs to a larger extent irrespective of coal type, and consequently both particle size and bed height increase without particle adhesion. The degree of the increase becomes larger at higher heating rates. Independently of caking property, the textures of coal particles after heating show that higher heating rates lead to not only the higher degree of swelling and softening but also the larger portion of the particles with vesicles and hollow spheres. Thus, thermoplastic properties of a non-caking coal as well as a caking coal can be improved greatly by heating at 400-500 K/min prior to carbonization.

**Key words :** coal ; fluidized bed ; particle size ; plasticity ; rapid heating ; swelling ; thermoplastic behavior.

## 1. 緒言

現行の室炉コークス製造技術のリプレースとして、成型コークス法<sup>1)</sup>をはじめいくつかの方法が検討されている<sup>2)</sup>。日本鉄鋼協会では、1990～1993年まで、特定基礎研究会「コークス製造のための乾留制御」部会が開かれ、次世代コークス製造法として、石炭を400～450°C付近まで急速に加熱した後、軟化溶融した石炭粒子を塊成化し、さらに炭化・仮焼を行なう方法が提案された<sup>3,4)</sup>。このような急速加熱処理を行なうことにより、乾留時間の短縮、石炭の溶融性の向上、ひいては使用炭種の拡大が期待される。

これまで、石炭の軟化溶融性に及ぼす加熱速度の影響に関しては、600～1000°Cの炭化領域での研究がいくつか認められ、加熱速度を増加させると、揮発分の発生量や脱離速度が大きくなるため、溶融性や膨張性が増すことが報告されている<sup>5-7)</sup>。しかし、炭化開始前の予熱温度領域(400～450°C)で、石炭粒子の軟化溶融挙動<sup>8)</sup>、加熱速度によってどのように変化するかについては、不明である。

そこで、本研究では、石炭を100～500K/minで炭化前の温度まで加熱し、熱処理時の石炭粒子の付着凝集挙動、膨張性、溶融性を明らかにすることをおもな目的とした。急速加熱の一つの狙いは、非微粘結炭の溶融性向上にあるので、特にこの点に着目した。また、本研究では、石炭の急

速昇温と均一加熱を実現できる流動層を使用した。

## 2. 実験方法

### 2.1 石炭試料

前述の部会より提供された標準試料を実験に使用した。予め0.25～0.50mmに整粒されたCerrejón(以後CERと略)炭とWitbank(WBK)炭はそのまま用い、Goonyella(GOO)炭については同一サイズに粉碎・分級して使用した。

Table 1に石炭の分析値を示す。ギーセラープラストメーターによる最高流動度は、CER炭とWBK炭では測定不能であり、GOO炭では980ddpmであった。3種類の石炭のなかでは、非微粘結炭のCER炭と強粘結炭のGOO炭をおもに用いた。空気酸化の影響を避けるため、試料は窒素封入容器に入れて冷蔵庫で保存するとともに、実験ができるだけ短期間で終了するように努めた。

### 2.2 実験装置

流動層装置は石英製反応管を使用し、流動層部分(内径25mm×320mm)とフリーボード部分(内径45mm×400mm)より成る。反応管下部に石英製フィルター(平均孔径25 $\mu\text{m}$ )を熔着し、分散板とした。電気炉としては、石炭粒子の流動状態を直接観察できるように、パイレックス製のゴールドファーネス(内径40mm×500mm)を用い、昇降装置に保持

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 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

Table 1. Analysis of coals.

Coal	(Code)	Ash VM FC			C H N S O					CSN
		(wt%, dry)			(wt%, daf)					
Cerrejon	(CER)	0.9	38.4	60.7	78.9	5.3	1.7	0.4	13.7	1
Witbank	(WBK)	7.7	32.9	59.4	83.6	5.1	2.2	0.6	8.5	2
Goonyella	(GOO)	7.7	25.6	66.7	87.1	5.1	1.8	0.6	5.4	5.1/2

して使用した。石炭加熱時に発生する水やタールの凝縮を防止するため、フリーボード部分をテープヒーターで保温した。

### 2・3 加熱方法

石炭粒子約20gを予めAr気流中で流動化させ、予熱した電気炉を上昇させることにより急速に加熱した。所定温度で一定時間(0, 30min)保持した後、炉を降下させて石炭粒子を急冷した。温度は流動層内に挿入した熱電対で測定した。観測された昇温プロファイルは、いずれの場合もほぼ直線であり、その傾きより加熱速度を求めた。流動層内の垂直方向(分散板上10~110mmの範囲)の温度分布は±2°Cと非常に良好であり、均一加熱が実現できることを確認した。

本実験の標準的加熱条件は、特に断らない限り、加熱速度90~120K/min(便宜的に100K/minと記述)、粒子滞在時間(加熱温度での保持時間)30minである。

### 2・4 特性評価

流動層内の石炭粒子が凝集し流動化不能になった温度を凝集温度と定義し、肉眼観察より求めた。重量減少率は、加熱前後の重量変化より乾燥基準で算出した。石炭の粒径分布は電磁振動ふるい器で測定し、層膨張は加熱前後における流動層内粒子の静止層高の比より求め、両者より、膨張性の程度を評価した。石炭粒子の表面状態の変化や光学的異方組織の発達程度は、それぞれ、走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡の観察結果に基づいて評価した。

## 3. 結果と考察

### 3・1 凝集温度

結果をTable 2に示す。凝集温度は、5~480K/minの範囲の加熱速度にはほとんど影響されず、炭種だけに依存する傾向が認められた。CER炭は470~480°C付近で凝集する一方、WBKとGOO炭では、430°Cを越えると凝集が起こり流動化不能となった。最高流動度が大きい石炭ほど、凝集温度が低くなるという報告<sup>9)</sup>があるが、本実験では、最高流動度が著しく異なるWBK炭とGOO炭は、ほぼ同程度の凝集温度を示した。理由は不明であるが、粒径やガス流速の影響が考えられるかもしれない。

本実験条件下では、石炭粒子が凝集した場合でも粒子間の付着力は弱く、冷却後の反応管に軽く振動を与えるだけ

Table 2. Agglomeration temperature of coal particles at different heating rates.

Coal	Heating rate (K/min)	Agglomeration temperature (°C)
CER	5	> 460
CER	25	> 465
CER	260	> 470
CER	480	475 - 480
WBK	100	> 430
WBK	230	> 430
GOO	5	> 430
GOO	120	435 - 440
GOO	200	435 - 440
GOO	480	> 430

で、石炭の大部分は単一粒子となり容易に回収された。以下では、特に断らない限り、石炭粒子が凝集せずに流動化している条件下における結果を示す。

### 3・2 重量減少率

Fig. 1に、3種類の石炭の加熱時における重量減少率の温度依存性を示す。比較的炭素含有量が少なく揮発分の多いCER, WBK炭では、400°Cを越えると、15%以上の重量が減少した。炭化度が高く揮発分の少ないGOO炭の重量減少率は、最高加熱温度においても10%以下であった。

Fig. 2は、CER炭の重量変化に及ぼす加熱速度の影響を示す。400°C, 30min保持の条件では、重量減少率は加熱速度に依存しなかった。言い換えれば、Fig. 1に見られるように、粒子滞在時間が十分に長い場合には、重量減少率は温度のみによって決まる。一方、滞在時間が0minでは、加熱速度が増加すると重量減少率は低下し、その程度は100K/minまでの低速加熱領域で顕著であった。この傾向は加熱温度(410~460°C)に依らなかった。低速加熱では昇温過程における粒子滞在時間が長くなるため、大きな重量減少が観測されたものと考えられる。このことは、滞在時間が20倍も変化する5~100K/minの範囲では、加熱速度の増加に伴い重量減少率が著しく低下するという結果によっても裏付けられる。

Fig. 3はGOO炭の結果である。GOO炭の重量減少率は、

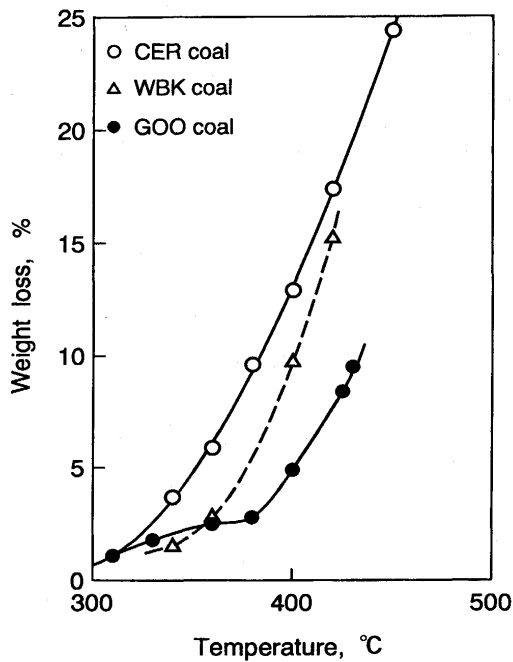


Fig. 1. Temperature dependence of weight loss upon heating coals at 100 K/min.

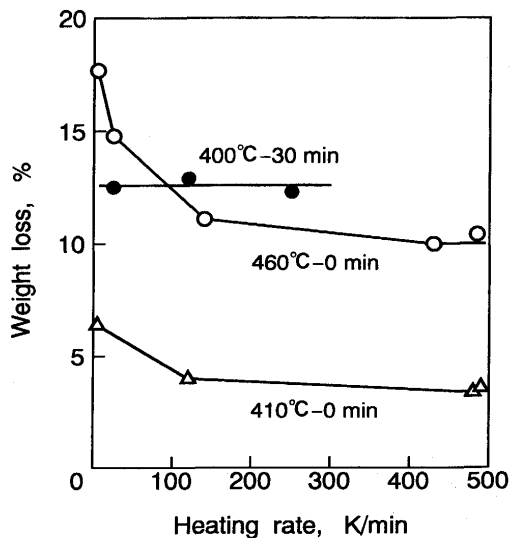


Fig. 2. Effects of heating conditions on weight loss for Cerrejon coal.

CER炭の場合と同様の加熱速度依存性を示した。つまり、滞在時間が30minと長い場合には、重量変化は温度のみに支配されるが、滞在時間0 minにおける重量減少率は加熱速度の増加とともに低下した。

### 3・3 層膨張

Fig. 4にCER炭加熱時の結果を示す。縦軸の値が1より大きい場合に、石炭粒子層の膨張を意味する。400~410°Cにおける値は1未満であり、粒子層は加熱によりむしろ収縮した。この現象は420°Cでも認められ、加熱速度や粒子滞在時間にはほとんど無関係であった。加熱温度が粒子凝集温度に近づくに従い、層膨張が明瞭に現われ、450°C、30min保持で

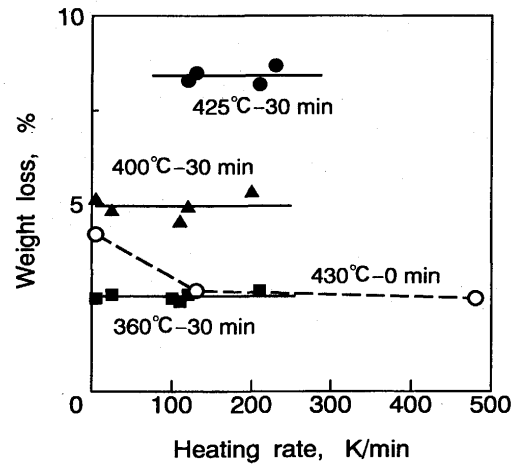


Fig. 3. Effects of heating conditions on weight loss for Goonyella coal.

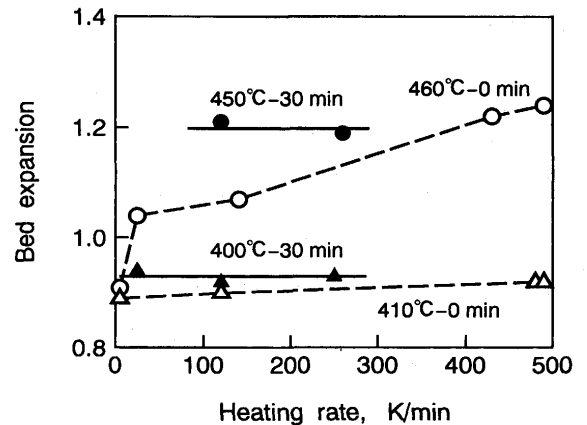


Fig. 4. Bed expansion as a function of heating rate during heating Cerrejon coal at different temperatures and residence time.

は粒子層は1.2倍に膨張した。温度を460°Cにすると、5 K/minの低速加熱では収縮が認められるものの、400~500K/minの高速加熱では、著しい層膨張が起こり、490K/minでの膨張率は25%に達した。

このような層膨張は石炭粒子自身の膨張によるものであり、非微粘結炭のCER炭の膨張性が加熱速度とともに増加するという結果は、大変興味深い。Fig. 2に示されるように、460°Cにおける重量減少量つまり揮発分発生量は高速加熱ほど小さく、490K/minの値は低速加熱(5~10K/min)時の60~70%であった。一方、両者の加熱速度の比は50~100倍に達するので、揮発分の発生速度は490K/minで大きくなると考えられ、その結果、石炭粒子の膨張性が高速加熱時に増加したものと思われる。また、石炭粒子の凝集温度の近傍において、膨張性の加熱速度依存性が顕著になるのは、粒子表面の軟化溶解性が増すためである。

Table 3に、標準的加熱条件(100K/min, 30min保持)におけるWBK炭粒子の膨張性を示す。360°Cでは収縮も膨張

Table 3. Distribution of particle size and bed expansion of Witbank coal.

Temperature <sup>a</sup> (°C)	Size distribution of coal particles (wt%)				Bed expansion <sup>b</sup>
	1.0 - 2.0	0.50 - 1.0	0.25 - 0.50	0.15 - 0.25 mm	
Raw coal	0	29.3	70.5	0.2	-
360	0	25.2	74.4	0.4	1.0
400	0	33.1	66.3	0.6	1.2
420	2.1	50.8	47.1	0	1.3

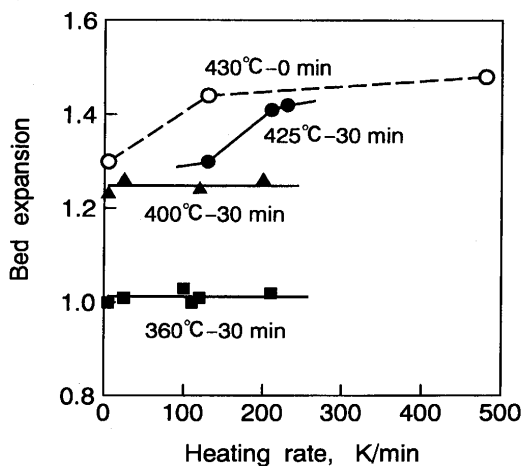
<sup>a</sup>Heating rate, 100 K/min; residence time, 30 min.<sup>b</sup>Ratio of static bed height after and before heating.

Fig. 5. Bed expansion as a function of heating rate during heating Goonyella coal at different temperatures and residence time.

も起こらなかったが、400～420°Cでは粒子層は1.2～1.3倍に膨張した。

Fig. 5は、GOO炭加熱時の層膨張に及ぼす加熱条件の影響を表わす。CER炭とは対照的に、GOO炭粒子層の収縮は本実験条件下では認められなかった。加熱条件が比較的穏和な場合には、例えば、360°C、30min保持や400°C、0 min保持では、層高は加熱前後で全く変化せず、これは加熱速度にも無関係であった。加熱条件が厳しくなると層膨張が起こり、標準的条件では、WBK炭(Table 3)でも見られたように、400、425°Cと温度の上昇に伴い膨張率も大きくなった。特に、GOO炭の凝集温度に近い430°Cでは、粒子滞在時間が0 minでも1.3倍以上の層膨張が観測され、膨張の程度は高速加熱ほど大きくなり、490K/minでは加熱前の約1.5倍に達した。このように、CER炭と同様に、強粘結炭のGOO炭の膨張性も加熱速度とともに増加することが明らかとなった。

### 3・4 粒径分布

前項で述べたように、石炭粒子は加熱時に収縮膨張挙動

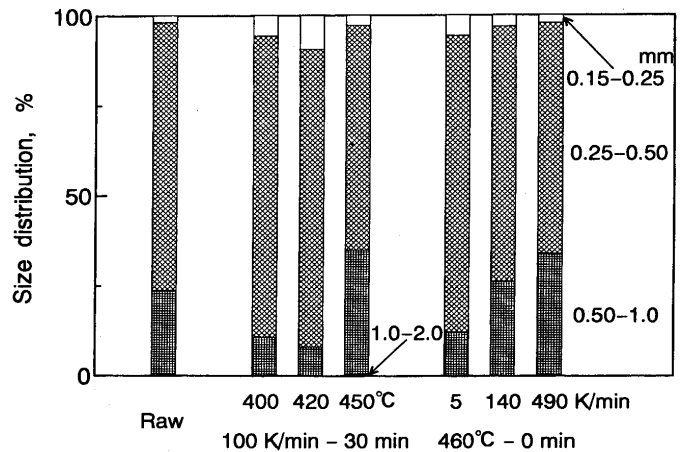


Fig. 6. Distribution of particle size of Cerrejon coal.

を示した。そこで、熱処理粒子の粒径分布を測定した。

Fig. 6にCER炭の粒径分布を示す。原炭には0.50～1.0 mmの粒子が25%程度含まれていた。CER炭を標準的条件(100K/min, 30min保持)で400～420°Cに加熱すると、0.50～1.0mmの割合が減少する一方、0.15～0.25mmの粒子の比率が増加した。つまり、加熱により微粉化が起こった。この結果は、Fig. 4で示した石炭粒子層の収縮と対応した。加熱温度を450°Cにすると、0.50～1.0mmの割合は原炭の場合より大きくなり、1.0～2.0mmの粗い粒子もわずかに存在した。また、460°Cで滞在時間0 minの条件では、5 K/minでは微粉化が認められたが、140、490K/minと加熱速度を大きくするとともに0.50～1.0mmの割合が増加した。このような粒径分布の加熱速度依存性は層膨張の結果(Fig. 4)とよく一致した。

Table 3はWBK炭の粒径分布を表わす。原炭には0.50～1.0mmの粒子が約30%含まれているのに対して、360°Cでは25%に減少しており微粉化が若干起こった。加熱温度が400、420°Cと高くなるにつれて、原炭に比べて、0.25～0.50 mmの比率が小さくなる一方0.50～1.0mmの割合が大きくなり、420°Cでは1.0～2.0mmの粒子も認められた。このよ

うに、粗い粒子が増えるに従い、層の膨張率も増加した(Table 3)。

Fig. 7にGOO炭の結果を示す。GOO炭では微粉化は観測されなかった。標準的な条件では、0.50~1.0mmの割合は、加熱温度の上昇とともに増加し、粒子凝集が観測された435°Cでは35%に達し、1.0~2.0mmの粒子も存在した。430°C、0 min保持では、CER炭と同様に、粗粒の比率は加熱速度の増加とともに増加し、480K/minにおける粒径分布は、粒子凝集が起こった場合(435°C)とほぼ同様となった。

Fig. 8は、原炭の粒径分布のシャープなGOO炭について、0.5~1.0mm粒子の割合と層膨張の関係を示したものである。その結果、石炭粒子層の膨張割合は0.5~1.0mmの比率に対して直線的に増加することが明らかとなった。つまり、層膨張の程度は粒径分布のみによって一義的に決まる。

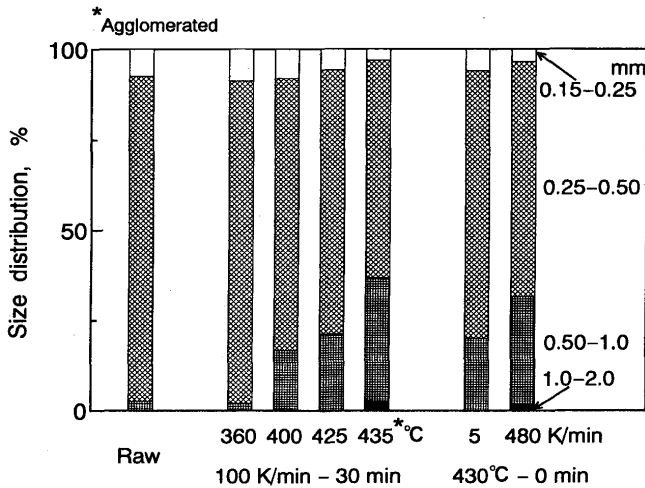


Fig. 7. Distribution of particle size of Goonyella coal.

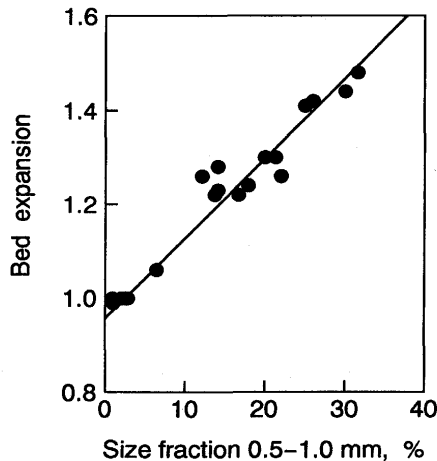


Fig. 8. Relationship between proportion of size fraction 0.5-1.0mm and bed expansion for Goonyella coal.

### 3・5 顕微鏡観察結果

上で述べたように、石炭を加熱すると、粒子層が膨張し粒径が増加した。これは、粒子同士の付着凝集によるのではなく、石炭粒子自身の膨張に基づく。粒子の膨張性は溶解性と密接に関連するので、層膨張や粒径分布に関して加

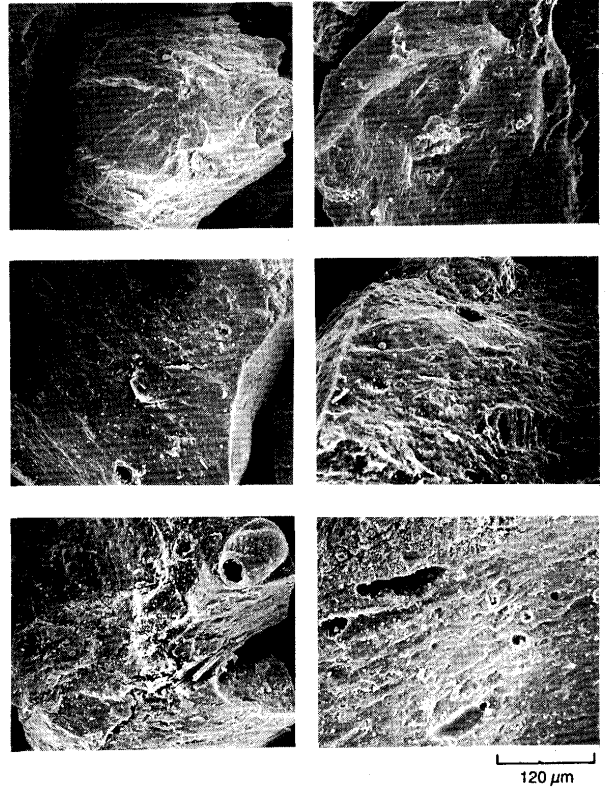


Fig. 9. SEM photographs of Cerrejón coal after heating at 460°C without soaking. Top, 5 K/min; middle, 140 K/min; bottom, 490K/min.

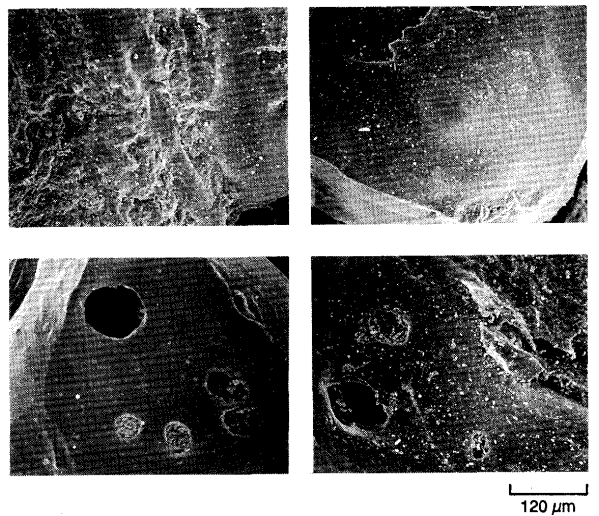


Fig. 10. SEM photographs of Goonyella coal after heating at 430°C without soaking. Top, 5 K/min; bottom, 480 K/min.

熱速度の影響が顕著に認められたCER炭とGOO炭について、加熱後の石炭粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)や光学顕微鏡で観察した。

Fig. 9は、CER炭を460°Cまで加熱して保持せずに急冷した試料のSEM写真である。この条件では、加熱速度が増加すると、重量減少率が低下する(Fig. 2)一方、粒子層が膨張し(Fig. 4)かつ粒径が増加した(Fig. 6)。写真から明らかなように、5 K/minの加熱速度では、石炭粒子の縁はまだ鋭角で粒子表面も平滑であるが、加熱速度が140, 490K/minと大きくなるに従い、粒子は丸みを帯びるとともに表面の溶融性も明瞭となり、気孔の生成も顕著となった。高速加熱領域で気孔の生成が顕著になることは、光学顕微鏡観察によっても確認され、490K/minでは一部に光学的異方組織が現れた。しかし、この場合でも、粒子同士の融着は観察されなかった。このように、非微粘結炭でも急速に加熱すると、膨張性や軟化溶融性が向上することが明らかとなった。

加熱速度に伴う粒子の表面状態の変化は、GOO炭でも観察された。Fig.10に示すように、加熱速度が大きいほど、表面の溶融性、粒子の膨張性、気孔の発生の程度はいずれも大きくなり、層膨張(Fig. 5)や粒径分布(Fig. 7)の結果をよく反映した。

## 4. 結論

流動層を用いて、炭化度や粘結性の異なる3種類の石炭を急速加熱し、石炭の膨張性や軟化溶融性に及ぼす加熱速度の影響について検討した。得られた結論は次の通りである。

(1)炭種にかかわらず、石炭粒子は加熱により膨張し、粒径が大きくなるとともに層膨張が起こった。凝集温度近くまで加熱した場合には、加熱速度の上昇とともに石炭の膨張性は大きくなった。

(2)加熱速度が大きいほど、石炭の軟化溶融性が増し気孔の生成も激しくなった。その結果、400~500K/minでの加熱により、粘結炭のみならず非微粘結炭の溶融性も向上した。

## 文 献

- 1) 美浦義明, 奥原捷晃: 燃料協会誌, **61** (1982), 169.
- 2) 持田 勲, 光来要三: 鉄と鋼, **77** (1991), 471.
- 3) コークス製造のための乾留制御, 日本鉄鋼協会特基研究会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1993)
- 4) 坂輪光弘: 鉄と鋼, **81** (1995), 261.
- 5) L.H.Hamilton: Fuel, **59** (1980), 112.
- 6) M.R.Khan and R.G.Jenkins: Fuel, **63** (1984), 109.
- 7) J.R.Gibbins, K.Khogali and R.Kandiyoti: Fuel Process. Technol., **24** (1990), 3.
- 8) 小島紀徳, 南雲篤郎: 鉄と鋼, **79** (1993), 1236.