

炭化時の機械的加圧が石炭の軟化溶融性に及ぼす影響

三浦 孝一*・中川 浩行*・堤 大三*²・藤澤 拓司*²・丹羽 健太郎*²

Effect of the Load of Mechanical Pressure during the Pyrolysis on the Enhancement of Caking Properties of Slightly Coking Coal

Kouichi MIURA, Hiroyuki NAKAGAWA, Daizou TSUTSUMI, Takuji FUJISAWA and Kentaro NIWA

Synopsis : We have previously found that the carbonization of coal under the load of mechanical pressure was effective for producing metallurgical coke from slightly coking coals. In this paper, the effect of pressure load on the carbonization behavior of coal was investigated by measuring gas formation rate and several solid properties such as yield, amount of tetrahydrofuran (THF) soluble and pore volume distribution to clarify the mechanism by which the coking properties increase. By increasing the load up to 40MPa, the formations of H₂ and CO were significantly suppressed, whereas the solid yield and the amount of THF soluble increased. Furthermore, the solid yield was found to decrease significantly for a slightly coking coal when the load was released at 350~400°C. This shows that a fairly large amount of volatile matters are retained in the coal under the pressure load. Judging from these results, thermal plasticity of coal are supposed to be enhanced because relatively low molecule compounds are retained in the coal due to effective hydrogen transfer under the pressure load. Analyses of the THF soluble by GPC and by ¹H-NMR clarified that organic compounds with 2~3 aromatic rings contribute to the enhancement of thermal plasticity of coal.

Key words : hot-briquetting method ; new coking process ; thermal plasticity ; hydrogen transfer.

1. 緒言

現行の製鉄用コークス炉は、使用できる炭種が限定されている、建設コストが高い、労働環境が劣悪、生産変動に柔軟に対応できないなど、種々の問題を抱えているため、これらの諸問題を解決できる新しいコークス製造法の開発が望まれている。その代表的なプロセスの一つとして古くから成形コークス法が検討されている¹⁻⁶⁾。例えば、Barkerが紹介したSapozhnikov法⁴⁾や吉田、山口ら⁷⁻¹¹⁾は、非粘結炭、微粘結炭を主原料として、加熱した石炭を加圧成形する方法でコークスの製造を試みている。また、周知のように日本鉄鋼連盟では、冷間成形による成形コークス法の技術が開発・検討された¹²⁾。

日本鉄鋼協会では、成形コークス法の成果を踏まえて、次世代コークス炉の検討が進められている。その中で、石炭を450~500°Cまで急速に昇温・加熱して溶融軟化させてその温度で塊成化し、その後ゆるやかに800°C程度まで昇温・炭化してコークスを製造する方法が提案されている¹³⁾。この方法は使用炭種が拡大される、急速昇温によりコークス製造時間が大幅に短縮される、コークス化最終温度の低下により耐火レンガを必要としない、設備のコンパクト化が図れる等多くの利点が期待できる。我々は、この方法を実

プロセスに実現していくための基礎的な検討を実施してきている¹⁴⁾。その中で、500°Cまで機械的に石炭を加圧しながら昇温して塊成化させた後、800°Cで乾留することにより、微粘結炭のOptimum炭から従来のコークスとほぼ同等の強度を持つコークスを製造できることを示した。さらに機械的加圧は、300~450°Cの温度域で塊成化に対して有効に働くことを明らかにした¹⁵⁾。しかしながら、機械的加圧によって微粘結炭の軟化溶融性が促進される機構は明らかにはされていない。そこで本研究では、微粘結炭と非粘結炭を対象に機械的加圧によって軟化溶融性が促進される機構を、①機械的加圧炭化時の生成ガスの分析、②325~500°Cで生成した固体の諸物性値の測定を通じて検討した。

2. 実験方法

本研究で使用した石炭は、CoalValley炭(CV)、Optimum炭(OP)、Witbank炭(WB)の3種類である。Table 1にこれら3種類の石炭の工業分析、元素分析値を示す。これらはいずれも微粘結炭、あるいは非粘結炭である。石炭は粉碎・ふるい分けして粒径を417~589 μ mとした後、110°Cで一昼夜乾燥させてから用いた。実験には機械的に加圧しながら昇温できる熱間成形器を用いた。約 2.5×10^{-3} kgの石炭

平成7年10月30日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Oct. 30, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

* 2 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

Table 1. Analyses of the coals used.

| | Proximate Analysis (dry basis, mass%) | | | Ultimate Analysis (d.a.f. basis, mass%) | | | | |
|-----------------|--|------|------|--|-----|-----|-----|----------|
| | VM | FC | Ash | C | H | N | S | O(diff.) |
| Coal Valley(CV) | 50.7 | 38.2 | 11.1 | 76.4 | 4.9 | 1.0 | 0.2 | 17.5 |
| Optimum(OP) | 58.3 | 31.5 | 10.2 | 81.7 | 4.9 | 2.1 | 0.6 | 10.7 |
| Witbank(WB) | 59.1 | 32.9 | 8.0 | 82.7 | 4.5 | 2.2 | 0.6 | 10.0 |

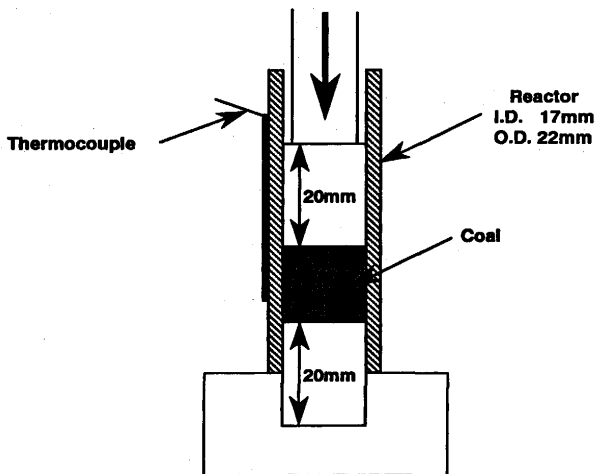


Fig. 1. Mold used for hot-briquetting slightly coking coals.

をFig. 1に示すモールドに充填し、一定の荷重(P)を負荷しながら開閉式のゴールドイメージ炉(真空理工RHL-P610P型)を用いて所定の温度(T_f)まで加熱した。昇温速度は20K/minとし、 $P=0, 10, 20, 40$ MPa, $T_f=325\sim 500^\circ\text{C}$ の間で変化させた。試料温度が T_f に達すると、電気炉の電源を切った後から炉を開き、加圧したままでモールドを扇風機で急冷した。冷却後固体を取り出し、収率測定、顕微鏡観察、THF抽出率の測定、THF可溶分の $^1\text{H-NMR}$ 分析とゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析細孔構造の測定を実施した。GPCは移動相にTHFを、検出器に示差屈折計を用い、あらかじめ分子量が既知の標準試料(ポリスチレン)の溶出時間から分子量と溶出時間の関係性を求めておき、抽出物の溶出曲線から分子量分布を求めた。細孔構造については、直径6 nm以上のマクロ孔は水銀ポロシメーターで、直径0.5 nm以下のミクロ孔はMolecular Probe法で測定した。さらに、一部の条件下ではモールド冷却時に加圧を解放する実験も実施した。この実験は、 T_f において試料内に存在する揮発性成分の量を評価するために実施したものである。また生成ガスを測定する際には、モールド全体を石英ガラス製の反応管で覆い、1 l/minの窒素で生成ガスをパージしながら2.5分間隔でガスバッグに採取し、ガスクロマトグラフで CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , HCG($\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 炭化水素ガス; 含酸素化合物を除く)を分析・定量した。

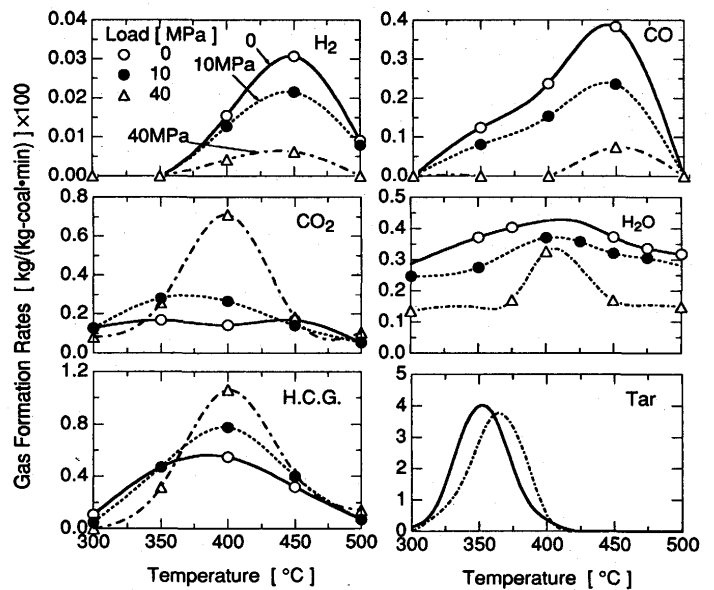


Fig. 2. Effect of load on the gas and tar formation rates for OP.

3. 実験結果および考察

3.1 ガス生成に及ぼす機械的加圧の影響

Fig. 2にOP炭熱分解時のガスとタールの生成速度に及ぼす荷重の影響を示す。タールの生成速度は、後に示す固体収率から計算した全揮発成分生成速度からガスクロで分析した5種類のガスの生成速度の和を差し引いて求めた。ガス生成の様子は、荷重の負荷によって大きく変化した。 H_2 と CO は荷重の増加により生成速度、全生成量とも大きく減少した。 H_2O の生成速度、生成量も若干減少した。一方、 CO_2 , HCGの生成速度、全生成量は荷重の増加により増加する傾向を示した。他の石炭についてもOP炭と同様の傾向が観察された。一般的に、 CO , H_2O のような無機ガスの生成は、石炭内での架橋形成反応を伴うといわれている¹⁰⁾。 CO , H_2O の生成量の減少は、石炭内での架橋形成反応が抑制されていることを示唆している。タールについては、荷重を負荷すると、全生成量が減少すると共に生成速度のピークが 20°C 程度高温側にシフトした。これらの結果は、機械的加圧が熱分解挙動に大きな影響を与えることを示している。

3.2 荷重負荷に伴う固体性状の変化

3.2.1 固体収率の変化

Fig. 3に、OP, WB炭について固体収率に対する T_f と荷重負荷の影響を示す。OP炭では、40MPaの荷重を負荷すると、 $325\sim 450^\circ\text{C}$ の温度域で、荷重なしの場合に比べて最高で0.05kg/kg-coal程度収率が増加した。WB炭についても20MPaの荷重を負荷すると、最高0.06kg/kg-coal程度の収率の増加が見られた。一方、 T_f において荷重を解放すると、揮発性の成分が揮発することによってかなりの収率の低下が見られ、機械的に加圧された状態では相当量の揮発性の

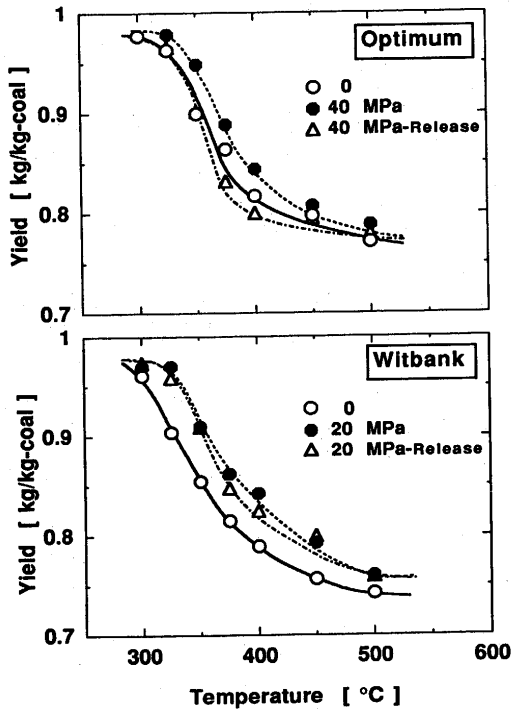


Fig. 3. Effect of load on the solid yields for OP and WB.

成分が石炭内に保持されていることがわかる。特にOP炭では $T_f=350\sim 400^\circ\text{C}$ において $0.05\sim 0.06\text{kg/kg-coal}$ も収率が低下し、無荷重の場合よりも小さな収率になった。この結果から、機械的に荷重を負荷すると、ただ単に無荷重の場合に揮発していた成分が石炭内に保持されるだけでなく、熱分解挙動も変化してより多くの揮発性の成分が生成することを示している。生成ガスの挙動と考え合わせると、機械的な加圧は、現象的には雰囲気ガスの圧力が増加した場合と同様の結果を与えている¹⁷⁾。

3.2.2 顕微鏡による観察

まず、荷重負荷が軟化溶解に及ぼす影響を検討した。Fig. 4に、OP炭について $T_f=500^\circ\text{C}$ で加圧成形した試料の顕微鏡写真を示す。無荷重では粒子がそれぞれ独立に存在しており、軟化溶解した様子は認められない。一方、 $P=40\text{MPa}$ では粒子間の境界が全く認められず、小さな気泡が全域で生成した跡が認められ、明らかに溶解した様子が窺える。 $P=0$ の場合は、試料内のどの位置でも同じ様な状態であったが、 $P=40\text{MPa}$ の場合、 350°C においては試料の上部と下部では様子が大きく異なり、上に近づくほど多くの気泡が生成した跡が認められ、明らかに上部ほど軟化溶解が進行していた。試料内で多少の温度差が生じていることが一因と考えられたが、揮発性成分が試料内を上部に拡散していくことも影響すると考えられた。いずれにしても、 40MPa の荷重を負荷すると、 350°C の時点ですでに軟化溶解が進行していることが認められた。

WB炭についてもOP炭と同様の状態が観察されたが、非

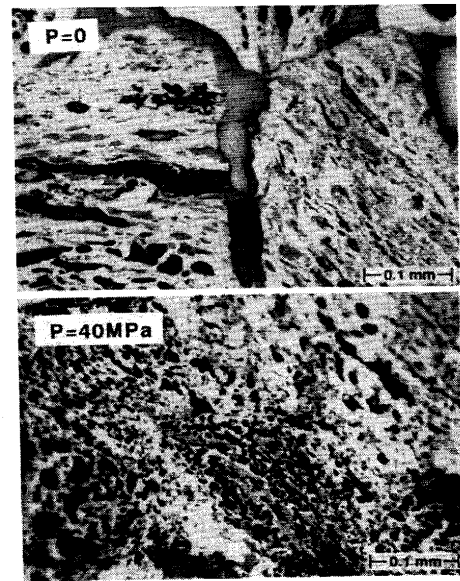


Fig. 4. Photographs of the cross-section of the sample prepared at 500°C for OP. (Above: $P=0$, below: $P=40\text{MPa}$)

粘結炭のCV炭では、 $P=40\text{MPa}$ でも粒子が融着している様子は窺えたが、全体としては等方性の組織を示しており、OP炭で観察されたような気泡の生成や溶解した様子は認められなかった。

3.2.3 細孔構造の変化

Fig. 5にマクロ孔(細孔径、 $D>50\text{nm}$)の容積分布に対する荷重荷重の影響を示す。 $T_f=350^\circ\text{C}$ 、 400°C いずれにおいても $P=40\text{MPa}$ のマクロ孔容積は原炭のそれより大きくなっているものの、無荷重と比較すると半分以下になっており、細孔径も全体的に小さくなっている。加圧時には明らかに石炭が軟化溶解していること、加圧すると固体のみかけ密度が増加することなどを考えあわせると、マクロ孔の生成する機構は無荷重の場合と $P=40\text{MPa}$ の場合とは大きく異なると考えられた。

Fig. 6には、マイクロ細孔構造の発達に対する荷重荷重の影響を示す。いずれの温度においても荷重が大きいほど全細孔容積は減少する傾向を示した。 350°C においては荷重が大きいほど細孔径も小さくなっているが、 $400, 450^\circ\text{C}$ では 0.42nm 付近の容積のみが減少している。 40MPa 程度の荷重の負荷によって物理的に細孔が収縮するとは考えがたい。したがって、機械的な加圧による細孔構造の変化は、石炭の熱分解挙動が変化した結果によるものと考えられる。いずれにしても、機械的な加圧はÅオーダー、すなわち分子レベルでの熱分解挙動に影響を与えていることは確かである。

3.2.4 THF抽出率

Fig. 7に、THF抽出率に荷重、熱分解温度が及ぼす影響の一例としてOP炭の結果を示す。 $P=40\text{MPa}$ の場合は、 T_f の上昇に伴い抽出率は増加し、 375°C で最大値に達した後減少し、 450°C では抽出されなくなる。一方、無荷重の場合

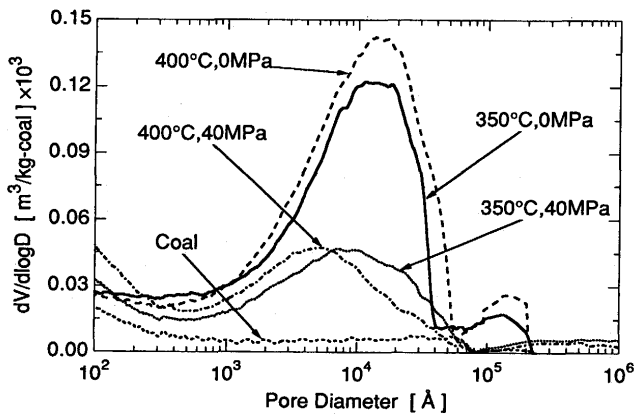


Fig. 5. Effect of load on the macropore ($D > 50 \text{ nm}$) volume distribution for OP.

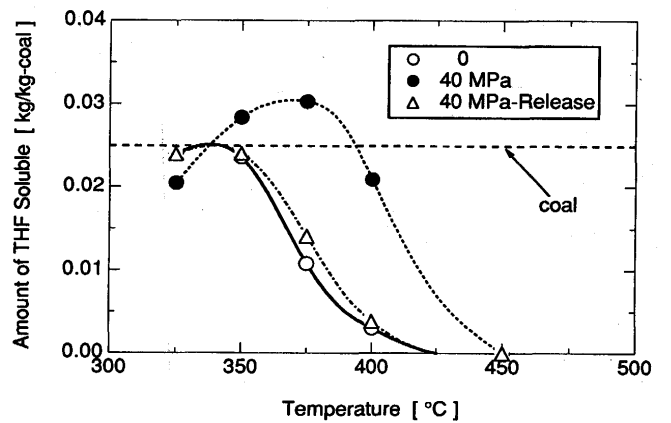


Fig. 7. Effect of load on the amount of THF soluble for OP.

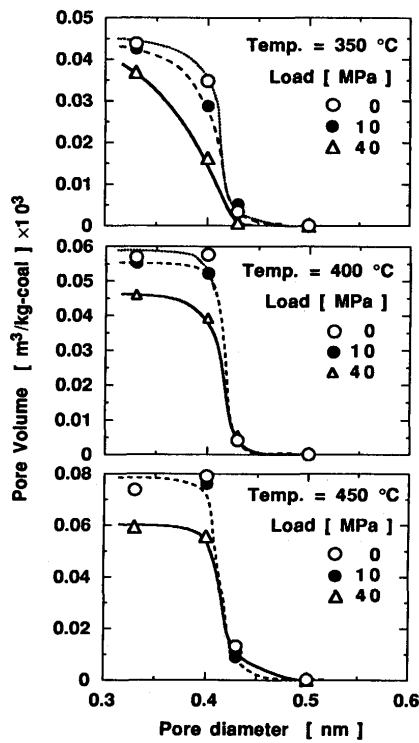


Fig. 6. Effect of load on the development of micropore for OP.

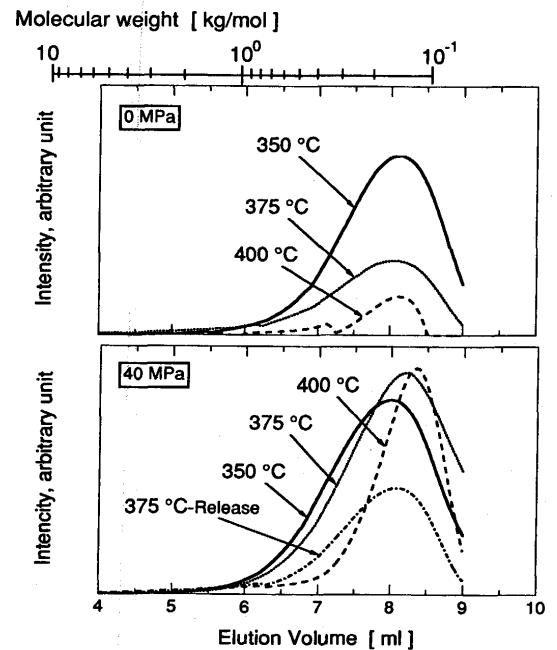


Fig. 8. Effect of T_f on the molecular weight distribution of THF soluble for OP. (Above: $P = 0$, below: $P = 40 \text{ MPa}$)

は T_f の上昇に伴い抽出率は単調に減少した。また、 T_f において荷重を解放した試料の抽出率はほぼ無荷重の場合と同じであった。 $P = 40 \text{ MPa}$ の抽出率と荷重解放時の抽出率の差は熱分解時に試料内に存在した揮発性物質に相当すると考えられ、その物質が軟化溶融の促進に寄与したものと考えられる。

3・3 軟化溶融促進成分の同定

機械的加圧時に軟化溶融を促進する成分を同定するために、GPC法によってTHF可溶分の分子量分布を測定した。Fig. 8にOP炭について無荷重の場合と $P = 40 \text{ MPa}$ の場合について T_f の影響を示す。どちらの図も縦軸は絶対値を示し

ていないが、試料間の相対的な量的関係を表せるように目盛られている。無荷重の場合、 T_f の上昇と共に抽出量は減少するが、分子量分布にはほとんど変化がない。それに対して、 $P = 40 \text{ MPa}$ では、 T_f の上昇と共に分子量分布が明らかに低分子側へシフトしていくことがわかる。これは、熱分解によって低分子化された揮発性の成分が P が大きい場合には石炭内に保持されるからである。また 375°C の 40 MPa と 40 MPa -Releaseの結果を比較すると、 40 MPa の荷重を負荷した試料中には無荷重の場合には揮発する成分が多量に残留していることがわかる。これらの成分の分子量は高々数百であり、このような分子量の小さな成分が軟化溶融を促進すると推定された。

分子量分布の結果から $P=40\text{MPa}$ で $T_f=350^\circ\text{C}$ と 375°C のTHF抽出物の平均分子量(重量基準)は200~500程度であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果から、THF抽出物の構造パラメータは、芳香族炭素指数 $f_a=0.73$ 程度、芳香族環縮合度指数 $H_{au}/C_a=0.73\sim 0.8$ 程度であることがわかった。これらの結果からTHF抽出物の分子の平均構造は、2~3環程度の芳香族化合物と推定でき、このような化合物が軟化溶解の促進に寄与していると考えられた。

3.4 機械的加圧による石炭の軟化溶解の促進の機構

機械的加圧時における生成ガスの分析および固体収率の測定結果は、前述のように現象的には雰囲気ガスの圧力が増加した場合と同様の結果である。雰囲気ガスの圧力が増加すると、揮発性成分の粒子外への拡散が抑制されるために粒子内で二次的気相反応が進行する。そのために H_2 、 CO の生成量が減少すると共に固体収率が増加する。一方、機械的な荷重を石炭層に加えたときの熱分解は次のように進行すると考えられる。まず、荷重によって石炭粒子が圧密され、石炭粒子の融着、溶解が進行する。その結果、揮発性成分の石炭粒子外への拡散が抑制される。粒子内に留まった揮発性成分は石炭の軟化溶解を促進させると同時にさらに揮発性成分の拡散抵抗を大きくし、粒子外への拡散を抑制する働きを持つ。その結果、石炭内に滞留した揮発性成分(タール)が水素供与を受けて低分子で安定化する可能性が高くなるため、 $350\sim 450^\circ\text{C}$ で起こる架橋形成反応が抑制される。低分子で安定化した成分は、軟化溶解を促進すると共に、最終的に固体となって石炭内に残留する。その結果固体収率が増加する。この機構はたとえば真田らの提出した機構¹⁸⁾で説明できる。この機構では、熱分解で生成したフラグメントに水素が供与され、再結合反応が抑制されると同時に CO の生成も抑制される。その結果、低分子で安定化した成分が増えると共に、 H_2 と CO の生成が同時に抑制されることになり、本実験で得られた結果とよく対応している。

以上の結果から、本研究で提案した機械的に加圧しながら加熱・炭化を行う熱間成形法は、石炭内の水素を有効に利用して軟化溶解性を向上させる有効な方法であるといえる。

4. まとめ

機械的に加圧しながら昇温する方法によって微粘結炭の軟化溶解が促進される機構を検討するために種々の検討を実施した結果、次の知見が得られた。

(1) 機械的加圧は熱分解挙動に大きく影響し、次の効果をもたらす。

(a) 生成物組成： H_2 、 CO 、 H_2O 収率の減少、 CO_2 、 HCG 収率の増加。これらの変化は、現象的には雰囲気ガスの圧力の影響と同じである。

(b) 生成固体性状の変化：固体収率の増加、マクロ孔、ミクロ細孔の減少、THF抽出率の増加、溶解成分残留量の増加、軟化溶解性の増加。

(2) 機械的加圧は石炭粒子の圧密、融着を促進し、石炭層を一体化させる。その結果粒子内のガス圧が上昇し、揮発性成分が粒子内に滞留することによって石炭の軟化溶解がおこる。軟化溶解がおこると揮発性成分の拡散速度がさらに低下し、低分子で安定化する反応が促進されるためにさらに軟化溶解が促進される。このようにして、機械的加圧によって石炭の軟化溶解が促進されると推定できた。

(3) 軟化溶解を促進する物質は分子量数百の2~3環程度の芳香族化合物であることが推定された。

本研究は(社)日本鉄鋼協会特定基礎研究会「コークス製造のための乾留制御部会」の援助を受けて行われた。三菱化学(株)の土橋幸二氏、関西熱化学(株)の天本和馬氏、(株)神戸製鋼所の上條綱雄氏から多くの助言を賜りました。ここに感謝致します。

文 献

- 1) 美浦義明, 奥原捷晃: 燃料協会誌, 61 (1982), 169.
- 2) 平本信義: 鉄鋼界, (1975)6, 32.
- 3) 奥原捷晃: 鉄鋼界, (1987)3, 42.
- 4) J.E.Barker: J.Inst. Fuel, 40 (1967), 387.
- 5) W.Reerink: J.Inst. Fuel, 43 (1970), 285.
- 6) N.M.Potter: J.Inst. Fuel, 43 (1970), 497.
- 7) 吉田雄次, 熊井順二郎, 山口 潔, 加藤 勉, 宮坂勝利, 白石稔: 燃料協会誌, 45 (1966), 575.
- 8) 吉田雄次, 熊井順二郎, 山口 潔, 白石 稔, 戸田雄三, 丸山勝久: 燃料協会誌, 46 (1967), 610.
- 9) 吉田雄次, 熊井順二郎, 山口 潔, 戸田雄三, 白石 稔, 丸山勝久: 燃料協会誌, 48 (1969), 738.
- 10) 豊田貞治, 熊井順二郎, 山口 潔, 丸山勝久: 燃料協会誌, 49 (1970), 718.
- 11) 熊井順二郎, 山口 潔, 丸山勝久, 豊田貞治: 燃料協会誌, 50 (1971), 655.
- 12) 奥原捷晃: 鉄鋼界, (1984)8, 86.
- 13) (社)日本鉄鋼協会「コークス製造のための乾留制御部会」部長(持田 勲): 私信
- 14) 三浦孝一, 林 順一, 佐野紀彰, 橋本健治: 日本エネルギー学会誌, 71 (1992), 1184.
- 15) 三浦孝一, 林 順一, 野口直樹, 橋本健治: 日本エネルギー学会誌, 72 (1993), 883.
- 16) M.Kaiho and Y.Toda: Fuel, 58 (1979), 397.
- 17) P.R.Solomon, M.A.Serio, G.V.Despade and E.Kroo: Energy & Fuels, 4 (1990), 42.
- 18) 真田雄三: 燃料協会誌, 62 (1983), 160.