

石炭の加熱過程における各種パラメータの変化と 軟化溶融挙動との関連

鷹嘴 利公*・吉田 貴紘*²・飯野 雅*²・熊谷 治夫*³・加藤 健次*⁴

Relationship between Variation of Parameters and Behaviors of Coals during Heating

Toshimasa TAKANOHASHI, Takahiro YOSHIDA, Masashi IINO, Haruo KUMAGAI and Kenji KATO

Synopsis : For high-caking Warkworth and low-caking K-Prima coals, Geiseler plastometry, differential scanning calorimetry (DSC), proton magnetic resonance thermal analysis (PMRTA) and dynamic viscoelasticity were measured at a heating rate of 3°C/min under nitrogen. The amount of solvent-soluble constituent of the coals heat-treated at 3°C/min was also measured by using a solvent extraction with carbon disulfide-*N*-methyl-2-pyrrolidone mixed solvent at room temperature, which gives high extraction yields for the heat-treated coals in the softening range. Changes in various chemical and physical parameters from the measurements were compared with one another to investigate the mechanism of softening and fusibility of coals. We suggest that the softening is occurred by a physical relaxation of aggregates in coal macromolecular structure and the amount of the solvent-soluble constituents greatly increases, resulting in enhancing the softening and fusibility. The mobility parameter from PMRTA, the viscoelastic parameter and Geiseler fluidity gave the maximum at similar temperature, showing that fusibility is the result of increased mobility of whole coal. The dynamic viscoelastic measurement was found to be a useful and convenient means for the study on caking behaviors of coals, since it can estimate concurrently both the fluidity and the elasticity of coals.

Key words : solvent extraction; fluidity; mobility; viscoelasticity; fusibility.

1. 緒言

石炭の軟化溶融現象は、加熱過程における化学構造の変化が支配していると考えられるが、その機構は未だに不明の点が多い。最近、非微粘結炭などの軟化溶融しにくい石炭をコークス原料に用いる手段として、急速で石炭を加熱する前処理が考えられている。しかしながら、この処理による軟化溶融性の向上の理由が、石炭のいかなる化学構造の変化が関連するのかについては明らかではなく、今後次世代コークス製造プロセスを開発する上で、その軟化溶融の発現の機構を明らかにし、コークス製造における制御技術を確立していくことが必要不可欠である。

石炭の軟化溶融の発現においては、古くから低分子量成分の寄与が指摘されてきたが¹⁻⁴⁾、最近、二硫化炭素-*N*-メチル-2-ピロリジノン(CS₂-NMP)混合溶媒抽出法により、石炭中に元々含まれる重質成分の寄与の重要性が報告されている⁵⁾。さらに、示差走査熱量測定(DSC)からは、軟化溶融前に特徴的な吸熱のピークが見られ、軟化溶融現象と関連しているのではないかと考えられている^{6,7)}。

これまで、軟化溶融性の指標としては、主にギーセラール流動度が用いられてきたが、最近、石炭の化学構造、網目

(ネットワーク)構造に関係した新しい指標がいくつか提案されている⁸⁻¹⁰⁾。Lynch, Sakurovらは、高温 in-situ ¹H-NMR測定(Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis, PMRTA)法により、昇温過程における石炭中のプロトンの緩和挙動を観察し、その結果をもとに軟化溶融性に関する新たなパラメータ(M_{2T}16, 2次モーメント)を提案した^{8,9)}。このパラメータは、石炭の流動性を分子レベルで評価する方法として注目されている。また、著者らは最近、昇温下で石炭の動的粘弾性を測定する手法を開発し、高感度で石炭網目構造の粘性と弾性の評価が可能であることを報告している¹⁰⁾。

そこで本研究では、粘結炭であるワークワース炭と非微粘結炭であるK-プリマ炭を試料として、3°C/minの昇温過程で起こる溶媒可溶成分、ギーセラール流動度、DSCによる熱量、¹H-NMRスペクトルより算出した2次モーメント、動的粘弾性の各変化を調べることにより、各種パラメータと軟化溶融との関連について検討した。

2. 実験方法

石炭試料としてワークワース(Warkworth)炭とK-プリマ

平成10年9月18日受付 平成11年2月3日受理 (Received on Sep. 18, 1998; Accepted on Feb. 3, 1999)

* 資源環境技術総合研究所 (National Institute for Resources and Environment, 16-3 Onokawa Tsukuba 305-8569)

* 2 東北大学反応化学研究所 (Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University)

* 3 北海道大学エネルギー先端工学研究センター (Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University)

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

Table 1. Analyses of coal samples.

	Ultimate analysis (wt%, daf)					Proximate analysis (wt%, db)			Caking property					
	C	H	N	S	O ^a	VM	Ash	FC	ST ^b	MFT ^c	RT ^d	log MF ^e	TD ^f	CSN ^g
Warkworth	84.7	5.9	1.8	0.6	7.0	34.2	13.8	52.0	391	433	460	2.00	21	6.0
K-Prima	81.2	5.9	1.3	0.4	11.2	43.4	3.8	52.8	390	414	452	0.60	0	2.0

^aBy difference. ^bSoftening temperature. ^cMaximum fluidity temperature. ^dResolidification temperature. ^eLog (Gieseler maximum fluidity). ^fTotal dilatation. ^gCrucial swelling number.

(K-Prima)炭を用いた。石炭を250 μm以下に粉碎し、80°Cで12時間真空乾燥した。Table 1にそれらの石炭の諸分析値を示す。石炭を窒素下、3°C/minで昇温する過程における化学的、物理的变化を以下の各実験を行い測定した。

溶媒可溶成分量は、次の手順で熱処理炭を調製し、室温で二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジノン(CS₂-NMP)混合溶媒で溶媒抽出することにより得られた抽出物量で定義した¹⁰⁾。石炭5gを内容積100 mlのオートクレーブに入れ、窒素初圧1 MPa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熱処理炭を調製した¹⁰⁾。また、ギーセラー流動度測定は、標準測定法(ASTM D2639)により行った。

熱量変化は、示差走査熱量計(DSC, Shimadzu DSC-50Q)を用いて行った。石炭試料約10 mgをサンプルセルに入れ、室温から500°Cまでの熱量変化を測定した。測定終了後、30°Cまで10°C/minで冷却し、同様の測定を再び行った。

高温 in-situ ¹H-NMR測定は、オーストラリア連邦科学・工業研究機構(CSIRO)により開発された Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis (PMRTA)装置を用いて行った。石炭試料0.2 gを窒素下、室温から600°Cまで3°C/minで加熱し、1~2 min毎にソリッドエコーシグナルを測定した。そのシグナルをフーリエ変換して得られるスペクトルをもとに、2次モーメント(M₂₂, 16)を算出した。このパラメータは、石炭の軟化熔融域での流動性を高感度に表すことが報告されている^{8,9)}。

動的粘弾性測定はレオメータ(Rheometrics ARES 2K-STD)を用いて行った。石炭試料0.8 gを錠剤成型器にて20 MPaの圧力で、直径20 mm、厚さ2 mmのペレットに成型した。測定治具には平行プレート(25 mm)を用いた。あらかじめ窒素雰囲気下で300°Cに加熱したオープン中に試料ペレットを挿入し、垂直方向の初期加重を1 N与えた状態で500°Cまで加熱した。周波数分散測定を加熱下20秒間隔で行った。周波数(角速度)は7.0 rad/s、歪みは0.05から1.0%で行った。試料が線形的粘弾性挙動を示すと仮定した場合、試料に歪み(γ)を正弦的に与えたとき、応力(τ)は、位相差をδとして、次の二成分に分けられる。

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \tau_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta \\ &= \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

ここで

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \dots \dots \dots (2)$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \dots \dots \dots (3)$$

(2)、(3)式のG'を貯蔵弾性率、G''を損失弾性率と呼び、それぞれ試料の弾性、粘性を示す。また、両者の損失正接は

$$\tan \delta = G''/G' \dots \dots \dots (4)$$

で表される。

3. 結果および考察

3.1 各測定パラメータの変化

Fig. 1はCS₂-NMP混合溶媒抽出率とギーセラー流動度の温度変化である。(a)、(b)それぞれワークワース炭、K-プリマ炭の結果である。なお、K-プリマ炭のギーセラー流動度は、測定温度範囲において数回転であった。ワークワース炭、K-プリマ炭ともに390°C付近のギーセラー測定の軟化開始温度より抽出率が急激に増加していることがわかる。混合溶媒による抽出率は、熱処理炭を急冷した後に溶媒で抽出しているため、実際の加熱過程における可溶成分量を表していない可能性がある。一方、熱処理炭の構造解析の結果、400°C以下では、ほとんど構造変化が起きていないことが分かっている¹¹⁾。また、もしこうした温度で結合解裂が支配的であるならば、結合解裂とともに再結合反応が起こるはずで、低分子量成分の増加とともに溶媒不溶成分がともに増加するはずである。熱処理炭の混合溶媒可溶成分をさらにクロロホルムとピリジンで溶媒分別を行ったところ⁵⁾、クロロホルム可溶成分のような軽質成分はそれほど変化せず、逆にピリジン不溶-混合溶媒可溶成分の重質な成分の顕著な増加が確認されており⁵⁾、この結果から考えても、溶媒可溶成分の増加が結合解裂によるものではないことを示唆している。詳細は後で述べる。さてFig. 1から、抽出率の増加が顕著に見られる370°Cを境として急激な構造変化が起きていることが示唆される。両石炭の増加割合から見ると、粘結炭であるワークワース炭で多く

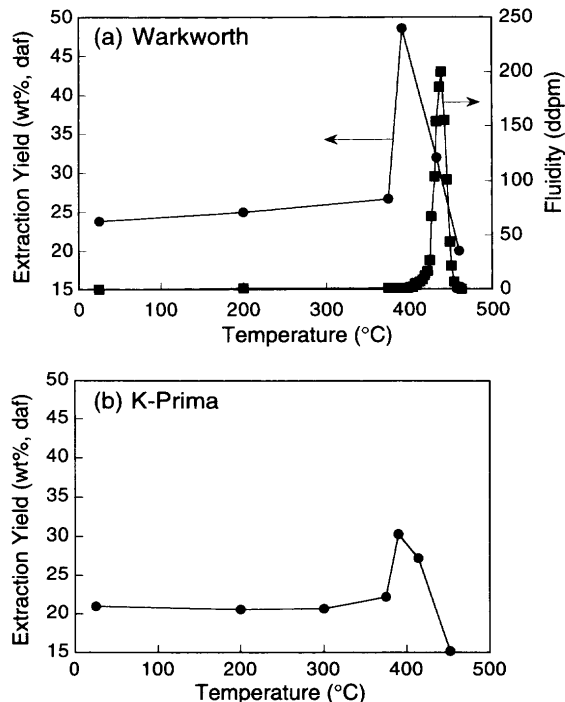


Fig. 1. Changes in extraction yields of the heat-treated coals and Gieseler fluidity of the coals: (a); Warkworth coal, (b); K-Prima coal.

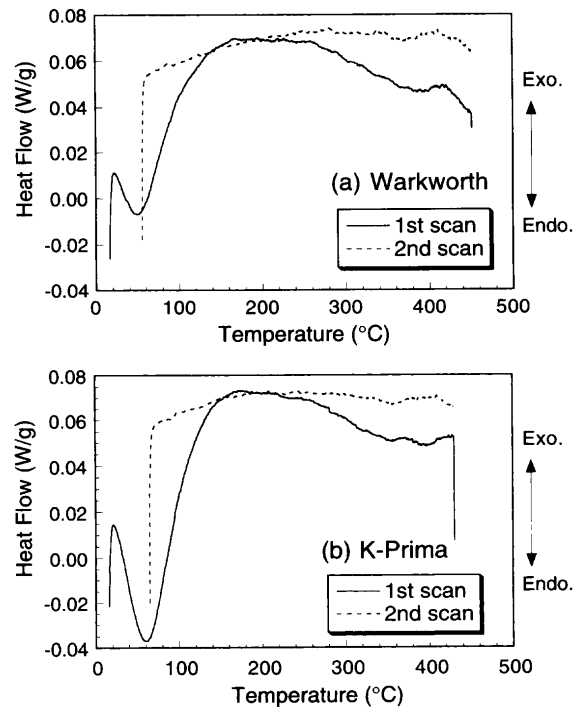


Fig. 2. DSC thermograms of the coals: (a); Warkworth coal, (b); K-Prima coal.

の溶媒可溶成分が現れていることがわかる。熱処理炭の最大溶媒抽出率とギーセラー測定による最高流動度が良い相関関係を示すことが報告されている⁵⁾。Fig. 1(a)の流動度の変化を見ると、400°C付近から急激に増加し、最高流動度温度(433°C)で最大となっており、溶媒可溶成分量に比べてピークが高温側に現れている。また、K-プリマ炭では流動度が数回転であり、ギーセラー測定では検知されない変化であることを示唆している。

Fig. 2は、同じ昇温過程におけるDSC測定による熱量変化を示す。両石炭において220°Cから軟化溶解開始温度の390°C付近にかけてブロードな吸熱ピークが見られる。Fig. 1の溶媒可溶成分量やギーセラー流動度に比べて、かなり低温から検知されている。このピークの理由としては、低分子成分の揮発、非共有結合の解離、凝集構造の緩和などが考えられる。ただし、こうした温度での重量減少は少なく⁶⁾、また、室温での溶媒抽出から得られた抽出物をDSC測定すると、こうした吸熱ピークがその温度範囲に見られないことから、低分子成分の揮発では説明されない⁷⁾。また、部分的な非共有結合の解離によるものであれば、昇温後の冷却で再び新たな非共有結合を形成すると考えられ、2回目の測定でもピークが見られるはずである。従って、現在のところ凝集構造の緩和による吸熱過程と考えている。もちろん、凝集構造の緩和には石炭構造内の非共有結合の解離が伴うものであり、ここで言う凝集構造の緩和とは、エントロピー的に有利なマクロ構造の非可逆的な緩和過程と考えられるが、DSCの結果が示すようにエンタロピー的には不安定な(吸熱)変化である。

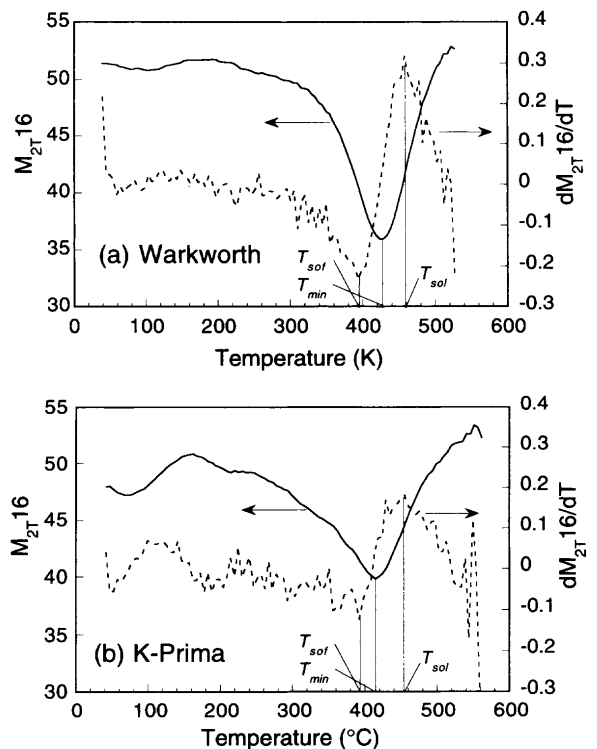


Fig. 3. PMRTA results of the coals: (a); Warkworth coal, (b); K-Prima coal.

Fig. 3は高温 in-situ ¹H-NMR測定からの2次モーメント $M_{2T,16}$ 値の変化を示す⁸⁾。両石炭を比較すると、K-プリマ炭では200°C程度の低い温度から徐々にピークが現れているのに対し、ワークワース炭では420°Cを頂点としたシャープなピークであることがわかる。このピークは、軟化溶

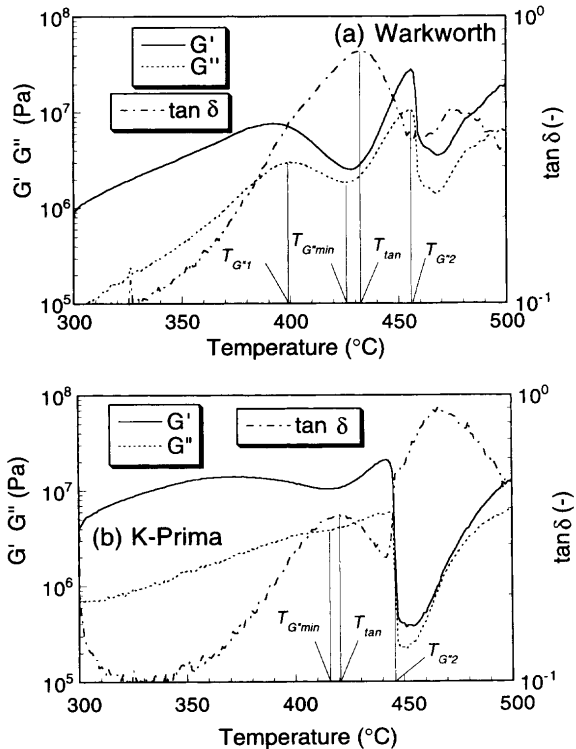


Fig. 4. Dynamic viscoelastic analysis results of the coals: (a); Warkworth coal, (b); K-Prima coal.

融域で運動性の高い成分が多く存在することを示している。SakurovsらによるPMRTAからの溶解性の指標となるパラメータに従うと⁹⁾, Fig. 3からワークワース炭, K-プリマ炭に対して, それぞれ軟化開始温度 T_{sof} 392°C, 393°C, 運動性極大値温度 T_{min} 423°C, 414°C, 再固化温度 T_{sol} 459°C, 454°Cとなり, ワークワース炭の T_{min} を除いてジーセラー流動測定からのパラメータと良く一致している。

Fig. 4は, 300°Cから500°Cまでの石炭成型ペレットの動的粘弾性の結果を示す。Fig. 4(a)のワークワース炭の結果から, 300°Cからの温度上昇とともに粘性を表す損失弾性率 G'' が増加し, 398°Cで1度目の最大を与えた。この温度はジーセラー測定の軟化開始温度(391°C)付近である。また, 弾性を表す貯蔵弾性率 G' も395°C辺りから急激に減少している。これらの結果は, 徐々に試料が軟らかくなっていることを示している。その後428°C付近で G' , G'' が極小値を与え, 弾性項に対する粘性項の比を示す $\tan \delta = G''/G'$ の値が, 最大値を取っていることがわかる。この測定法によると, 軟化開始温度 $T_{G'1}$ 392°C, G'' 極小値温度 428°C, $\tan \delta$ 最大値温度 T_{max} 433°C, 再固化温度 $T_{G'2}$ 457°Cとなる。

3・2 各パラメータ変化と軟化溶融現象の関連

以上の結果から, 混合溶媒可溶成分量, ギーセラー流動度, DSCによる吸熱ピーク, 2次モーメント, 粘弾性パラメータが軟化溶融域で顕著な変化を示すことがわかった。各パラメータの変化を比較すると, いずれのピークも極大(あるいは極小)値を与えた後に再び減少(増加)してい

るが, それぞれピーク位置, 形が異なっていることがわかる。それらの結果をもとに, 軟化溶融現象は次のように説明される。

昇温とともに最も低い温度で変化が見られているのは, DSC熱量変化と2次モーメントですでに200°Cから変化が見られている。この過程は温度範囲から考えて共有結合の解裂によるものとは考えられず, 温度上昇に伴う構造緩和であると考えられる。これは芳香環同士の相互作用や水素結合などの分子間相互作用が協同的に働いて形成される強固な凝集構造が熱的に緩和され, 石炭分子が動き易くなる過程である。すなわち, DSC熱量変化と2次モーメントは, 部分的な分子構造の緩和による影響も受けるために, 比較的低温からピークが現れていると考えられる。

一方, 抽出率が増加するのは, 吸熱ピークが最大を示した直後で(390–400°C), かなりの構造部位が熱的に緩和された結果として抽出率が大きく増加したものと考えられる。すなわち, 抽出物中には, 芳香環同士の相互作用や水素結合を始めとする多くの分子間相互作用によるサイトが存在すると考えられ, 温度増加とともにそれらの分子間相互作用が解放されることにより, 抽出率が大幅に増加したと考えられる。従って, 390–400°C域で得られる多量の抽出成分は, 共有結合の解裂によるものではなく, 物理的な構造緩和によるものと言える。

他のパラメータと異なり, 400°C以上で抽出率が減少しているのは, 構造緩和で得られた成分が熱による結合解裂によりラジカルを生成し, 抽出率測定の際の急冷時にそれらが再結合反応, あるいは残渣骨格へ付加反応することにより残渣に取り込まれたためと考えられる。

ジーセラー流動度のピークが, 他の2次モーメントや粘弾性パラメータに比較して狭い範囲で見られるのは, 2次モーメントや粘弾性が化学的な動き易さを反映しているために低温から検知できるのに対して, ギーセラー流動度は溶融前の固体状態では検知不可能であるためと考えられる。Fig. 1で示したように, 非微粘結炭であるK-プリマ炭で検知不可能であることも同じ理由によるものと考えられる。従って, 非微粘結炭も含めて高感度に低い温度からの軟化溶融現象を評価するためには, ギーセラー流動測定では難しく, 高温 in-situ ¹H-NMR測定や動的粘弾性測定が望ましい。

石炭を加熱した際に起こる構造変化として, 上記の過程(200–400°Cで見られる凝集構造の緩和, および400°C以上で急激に進行する結合解裂, 再結合)以外に酸素官能基の反応を考慮する必要がある。酸素官能基の反応性は炭化水素部分に比べて高いと考えられるために, すでに200°C程度から徐々に変化しているものと予想される。Fig. 3(b)に示したK-Prima炭の2次モーメントの変化から, ワークワース炭に比べてかなり低い温度から運動性が増加していることを示している。これらを考慮すると, 非微粘結炭では,

酸素官能基を多く含むために、上記の構造緩和過程以前に起こる酸素官能基の構造変化が、後の軟化溶解性に影響している可能性がある。

4. 結論

ワークワース炭とK-プリマ炭の3°C/minでの昇温過程における溶媒可溶成分量、ギーセラー流動度、DSC熱量変化、2次モーメント、動的粘弾性を測定し、その相互の関連から石炭の軟化溶解について議論した。その結果通常350–400°Cで見られる軟化溶解発現は、石炭マクロ構造が元々有する凝集構造の物理的な緩和過程によって支配され、それによって溶媒可溶成分量の急激な増加とともに起こることがわかった。その後、400°C以上では、結合解裂反応が急激に進行し、2次モーメントや粘弾性指標とともにギーセラー流動度も極大値を与えらる。軟化溶解性を高感度で測定する方法として、高温NMR測定に加えて動的粘弾性測定法が有用であることが示された。

この研究は、社団法人日本鉄鋼協会の支援により、「石炭粒子の粘結機構解析研究会」のもとで実施されたもので

ある。高温NMR測定および解析において、オーストラリアCSIROのWebster博士、Sakurovs博士にご指導頂いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) R.V.Wheeler and A.H.Clark: *J. Chem. Soc.*, **103** (1913), 1704.
- 2) R.V.Wheeler and C.Cockram: *J. Chem. Soc.*, **117** (1927), 854.
- 3) D.W.van Krevelen, C.van Heerden and F.J.Huntjens: *Fuel*, **30** (1951), 253.
- 4) H.A.G.Chernin and D.W.van Krevelen: *Fuel*, **36** (1957), 85.
- 5) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and K.Fukada: *Energy Fuels*, **12** (1998), 913.
- 6) Y.Yun and E.M.Suuberg: *Fuel*, **72** (1993), 1245.
- 7) T.Takanohashi, Y.Terao, M.Iino, Y.Yun and E.M.Suuberg: *Energy Fuels*, **13** (1999), 506.
- 8) L.J.Lynch, D.S.Webster and W.A.Barton: *Advances in Magnetic Resonance*, vol. 12, ed. by J.S.Waugh, Academic Press, New York, (1988), 385.
- 9) R.Sakurovs, L.J.Lynch and W.A.Barton: *Magnetic Resonance of Carbonaceous Solids*, ed. by R.E.Botto and Y.Sanada, *Advances in Chemistry Series No. 229*, American Chemical Society, Washington, DC, (1993), 229.
- 10) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino and K.Kato: *Fuel*, (in print).
- 11) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and K.Fukada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 366.