

# 加熱処理炭の構造変化に及ぼす昇温速度の影響

鷹觜 利公\*・吉田 貴紘\*・飯野 雅\*<sup>2</sup>・豊田 雅臣\*<sup>3</sup>  
小島 紀徳\*<sup>3</sup>・加藤 健次\*<sup>4</sup>

Effect of Heating Rate on Structural Changes of Heat-treated Coals

Toshimasa TAKANOHASHI, Takahiro YOSHIDA, Masashi IINO, Masaomi TOYODA,  
Toshinori KOJIMA and Kenji KATO

**Synopsis** : For high-caking Goonyella and low-caking Witbank coals, dynamic viscoelasticity was measured at heating rates of 3–80°C/min. An increase in heating rate shifted the temperature which gives the maximum fusibility to higher temperature. Structural analyses (solvent extraction, ultimate analysis and FT-IR measurement) for the heat-treated coals showed that the temperature which the extraction yields, H/C atomic ratio and aromaticity greatly change also shifted to higher temperature by increasing heating rate, while (O+S)/C atomic ratio was not influenced by the heating rate so much. The enhanced fusibility by an increase in heating rate can be the result of decrease in possibility of cross-linking related to oxygen and sulfur functionalities.

**Key words**: heat-treated coal; structural analysis; solvent extraction; viscoelasticity; heating rate.

## 1. 緒言

近年、非微粘結炭などの軟化溶解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。その概念は、現在研究開発が進められている SCOPE21 でも採用されているが、この急速処理による軟化溶解性の向上の理由が、石炭のいかなる化学・物理構造の変化に関連するののかについては不明の点が多い。今後のプロセス開発の上で、その急速昇温効果の機構を明らかにし、多炭種に適用可能な次世代コークス製造技術を確認していくことが必要不可欠である。

我々はこれまで、各温度での熱処理炭を二硫化炭素/*N*-メチル-2-ピロリジノン混合溶媒抽出することにより、各石炭の軟化溶解域でその抽出率が大きく増加することを明らかにした<sup>1,2)</sup>。また、その熱処理の昇温速度を増加することにより、粘結炭であるワークワース炭に対して、抽出率の増加する領域がより高温側にシフトし、最大抽出率も大きく増加することを報告している<sup>1)</sup>。

非微粘結炭の特徴として、原炭中の酸素含有量が高いことが挙げられ、それが軟化溶解性に負の影響を与えることが考えられる<sup>3-5)</sup>。Solomonらは<sup>3,4)</sup>軟化溶解域以前で進行する水酸基やカルボキシル基の反応によりエーテル架橋が生成し、それが後の軟化溶解性に影響することを指摘して

いる。また、粘結炭の酸化前処理により、その軟化溶解性が減少することが報告されている<sup>6,7)</sup>。

そこで本研究では、粘結炭であるグニエラ炭と非微粘結炭であるウィットバンク炭を試料として昇温速度を変えた熱処理を行い、その溶媒抽出率、元素分析、FT-IR測定から各々の化学構造変化を調べ、昇温速度の粘結性に与える影響について検討した。

## 2. 実験方法

グニエラ(Goonyella)炭、ウィットバンク(Witbank)炭の原炭の他、ウィットバンク炭を約10000°C/minで380°C、410°Cまで急速加熱処理した石炭(それぞれH380Witbank、H410Witbankと標記する)を試料として用いた。各試料は

Table 1. Ultimate and proximate analyses of coals.

Sample	Ultimate analysis (wt%, daf)					Proximate analysis (wt%, db)		
	C	H	N	S	O <sup>a</sup>	VM	Ash	FC
Goonyella	90.2	5.2	1.9	0.6	2.2	24.6	8.7	66.7
Witbank	85.4	5.2	2.0	0.5	6.9	32.7	7.5	59.8
H380Witbank <sup>b</sup>	85.7	5.0	2.1	0.5	6.7	31.2	7.7	61.1
H410Witbank <sup>b</sup>	85.4	5.1	2.1	0.5	7.0	30.1	7.9	62.0

<sup>a</sup> By Difference. <sup>b</sup> Rapid heat-treated Witbank coals at 380 and 410 °C

平成13年2月7日受付 平成13年3月9日受理 (Received on Feb. 7, 2001; Accepted on Mar. 9, 2001)

\* 産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門 (Institute for Energy Utilization, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa Tsukuba 305-8569)

\* 2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

\* 3 成蹊大学工学部 (Faculty of Engineering, Seikei University)

\* 4 新日本製鐵(株)技術開発本部 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 2. Caking properties of coals.

	Softening temperature (ST, °C)	Maximum fluidity temperature (MFT, °C)	Resolidification temperature (RT, °C)	Log (Max. fluidity) (DDPM)	Total dilatation (%)
Gooniyella	406	463	498	3.1	162
Witbank	406	431	458	0.9	0
H380Witbank	404	431	455	0.9	0
H410Witbank	403	425	449	0.7	0

日本鉄鋼協会より頂いた。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 にそれらの諸分析値を示す。また各石炭の軟化溶解性指標をTable 2に示す。

非微粘結炭の軟化溶解性に及ぼす昇温速度の影響を調べるために、昇温速度を3, 10, 50, 80°C/minで変化させた時のウィットバンク炭の動的粘弾性測定を次のように行った。石炭0.8gを20MPaの圧力下ペレット成型し(半径20mm, 厚さ約2mm), それを半径25mmの平行板プレートに挟み, 下部プレートに微小歪み(<0.1%)を周波数(1Hz)でかけることにより, 昇温過程における貯蔵弾性率( $G'$ ), 損失弾性率( $G''$ ), および両者の損失正接( $\tan \delta = G''/G'$ )を測定した。ここで $G'$ は弾性的性質,  $G''$ は粘性的性質を示し,  $\tan \delta$ は試料の流動性と関連するパラメータである。この粘弾性測定法により, これまでゲーセラール流動度測定では評価が困難であった広範囲の石炭の軟化溶解性の評価が可能であることを報告している<sup>8,9)</sup>。測定法の詳細は別報に記載されている<sup>9)</sup>。

加熱処理炭の作製は赤外線イメージ炉を用いて行った。石炭試料0.4gを炉に入れ, ヘリウム中で室温から加熱し, 設定温度(200~550°C)に到達後, 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。

各試料0.3gを室温で二硫化炭素/*N*-メチル-2-ピロリジノン( $CS_2/NMP$ )混合溶媒で室温抽出し, 残渣の重量から次の式で抽出率を求めた<sup>1)</sup>。

$$\text{Extraction Yield (wt\%, daf)} =$$

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

各熱処理炭に対して元素分析とFT-IR測定を行った。FT-IR測定は, 試料5mgを200mgのKBrと混合し, 拡散反射法で測定した。また未粉碎(粒径1.5mm)のウィットバンク原炭, H380Witbank, H410Witbank炭に対して, メタノール収着等温線を30°Cで測定し, 急速加熱処理による細孔構造変化について検討した。測定法の詳細は別報に記載されている<sup>10)</sup>。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 動的粘弾性に及ぼす昇温速度の効果

Fig. 1にウィットバンク炭に対して昇温速度を変化した時の $G'$ ,  $G''$ ,  $\tan \delta$ の温度分散の結果を示している。これま

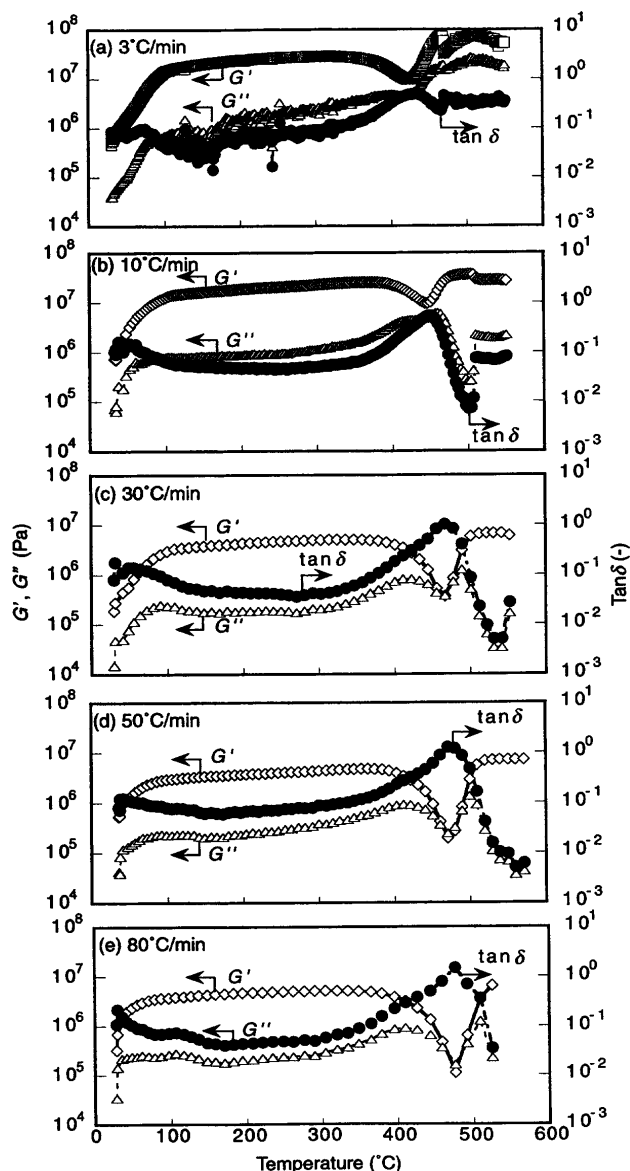


Fig. 1. Effect of heating rate on dynamic viscoelasticity of Witbank coal.

での結果から, 軟化溶解域において $G'$ ,  $G''$ がともに減少し, それとともに $\tan \delta$ が最大値を与え, この最大値がゲーセラール流動測定からの最高流動度と関連することがわかっている<sup>8,9,11)</sup>。Fig. 1から, 3°C/minで見られた430°C付近の $\tan \delta$ の最大値が昇温速度の増加とともに高温側にシフトし, 80°C/minではその温度が475°C付近に存在することがわかる。Fig. 2に昇温速度に対する $\tan \delta$ 最大値とその時の温度をプロットした図を示す。その温度が昇温速度の増加とともに高温側にシフトし, またその最大値も昇温速度の増加とともに大きくなっていることがわかる。図から, 30°C/min以上で $\tan \delta > 1$ となっており, この $\tan \delta > 1$ (すなわち $G'' > G'$ )の領域では, 試料の粘性項が弾性項を上回ることから, 試料がゾル状態で高い流動性を有していることを示している。さらに, Fig. 2から, その昇温速度の影響は3~30°C/minで顕著に見られ, それ以上では $\tan \delta$ 最大値, およびその温度とも増加傾向が緩やかであることから,

このウィットバンク炭では、30°C/min程度の昇温速度での処理により、その流動性向上が十分期待できることが明らかとなった。

### 3.2 熱処理炭のキャラクタリゼーション

Fig. 3に熱処理炭 (a) グニエラ炭, (b) ウィットバンク炭) のCS<sub>2</sub>/NMP抽出率を熱処理温度に対して示す。25°Cの値は未処理の原炭の抽出率を示している。グニエラ炭では、原炭中ですでに42%の高い抽出率を与え、3°C/minの昇温速度の時、390°C付近の処理で抽出率が最大となっているのに対して、100°C/minの昇温速度の場合には、最大を示す温度が高温側にシフトし、またその時の抽出率が3°C/minの最大値に比べて高くなっていることがわかる。この傾向は以前ワークワース炭で見られた傾向と同様である<sup>2)</sup>。一方、非微粘結炭であるウィットバンク炭の場合、原炭の抽出率は16%と低く、3°C/minの昇温では405°C付近で最大となっているものの、その抽出率は22%といまだに低いことがわかる。これに対して100°C/minの場合、グニエラ炭と同様に最大値を与える温度が高温側にシフトし、最大32%の抽出率が得られた。この最大抽出率とギーセラー流動度の間には高い相関関係があることが報告されており<sup>2)</sup>、粘結炭と同様に非微粘結炭に対しても、昇温速度の増加により抽出率が増加し、軟化溶解性を向上させる方法として急速加熱処理が有効であることが示された。

Fig. 4に各熱処理炭のH/C原子数比値を熱処理温度に対

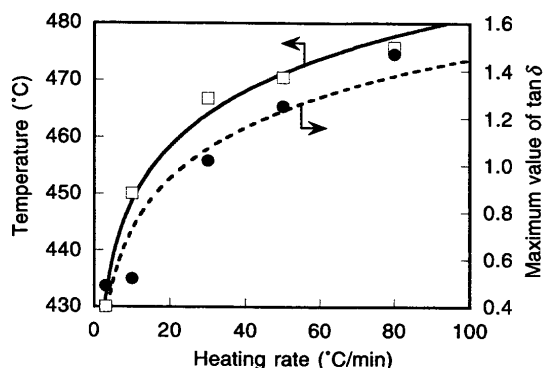


Fig. 2. Maximum value of tan  $\delta$  and the temperature as a function of heating rate.

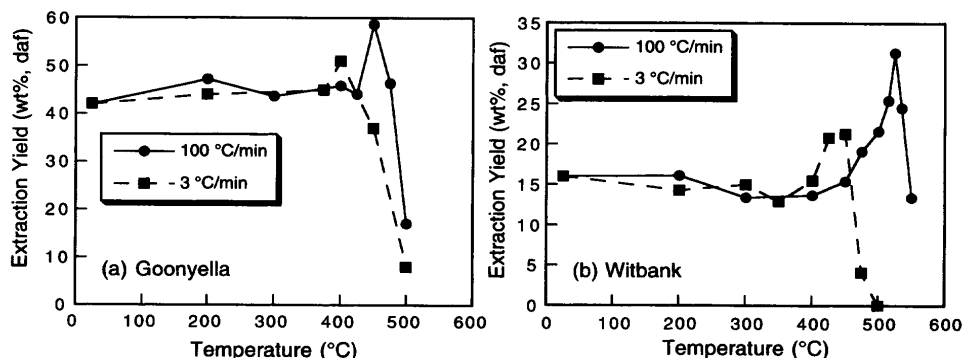


Fig. 3. Effect of heating rate on the extraction yield of heat-treated Goonyella (a) and Wibank (b) coals.

してプロットした結果を示す。グニエラ炭(a)では、3°C/minの昇温速度では400°C以上で急激にH/C値が減少しているのに対して、100°C/minの場合では420°Cから徐々に減少しており、その減少の程度は3°C/minの場合と比べて小さいことがわかる。また、Fig. 3(a)と関連して考えると、3°C/minの場合の抽出率の減少とH/Cの減少傾向が良く一致していることがわかる。一方、ウィットバンク炭(Fig. 3(b))でも昇温速度の影響は類似であり、昇温速度の増加により、H/Cの減少し始める温度が高温側にシフトしていることが明らかである。

Fig. 5には熱処理炭の(O+S)/C値の処理温度に対するプロットを示す。ばらつきは見られるが、グニエラ炭、ウィットバンク炭とも処理温度の増加とともにその値が徐々に減少する傾向が見られ、またその変化が昇温速度にあまり依存していないことがわかる。以上の結果から、炭種によらず、H/Cの変化は昇温速度に影響されるのに対して、(S+O)/C値はその影響が小さいことがわかった。

Fig. 6はFT-IR測定からの脂肪族炭素ピーク強度(2960 cm<sup>-1</sup>)と芳香族炭素ピーク強度(3030 cm<sup>-1</sup>)の比(Al<sub>C-H</sub>/Ar<sub>C-H</sub>)を熱処理温度に対してプロットした結果を示す。グニエラ炭では、3°C/minの時400°C以上でそのピーク強度比が大きく減少するのに対して、100°C/minではそれほど大きな減少は見られていないことがわかる。また、ウィットバンク炭では、その減少が3°C/min、100°C/minでそれぞれ420°C、500°Cから急激に減少していることがわかる。このピーク強度比の変化は、Fig. 4に示したH/C値の変化と対応していることから、その減少に関与する反応は芳香族化反応であり、昇温速度の増加によりいずれの石炭でもその反応の遅れが生じていることを示唆している。またFig. 3(b)で顕著に見られたウィットバンク炭の抽出率の増加温度域が、H/C値並びにAl<sub>C-H</sub>/Ar<sub>C-H</sub>値の変化域と対応していることから、昇温速度増加による抽出率の高温シフトの現象も、芳香族部位の変化の遅れに関係しているのではないかと考えられる。著者らは、これまでの報告で、熱処理炭の抽出率の増加は、メチレン結合等の共有結合解裂によるものではなく、熱による凝集構造の物理的な緩和によるものであることを述べており<sup>11)</sup>、本研究で見られた昇温速度

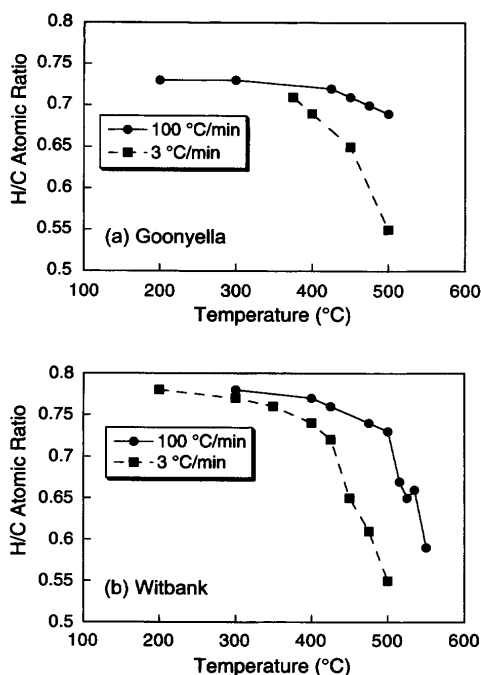


Fig. 4. Effect of heating rate on changes in H/C atomic ratios of heat-treated Goonyella (a) and Wibank (b) coals.

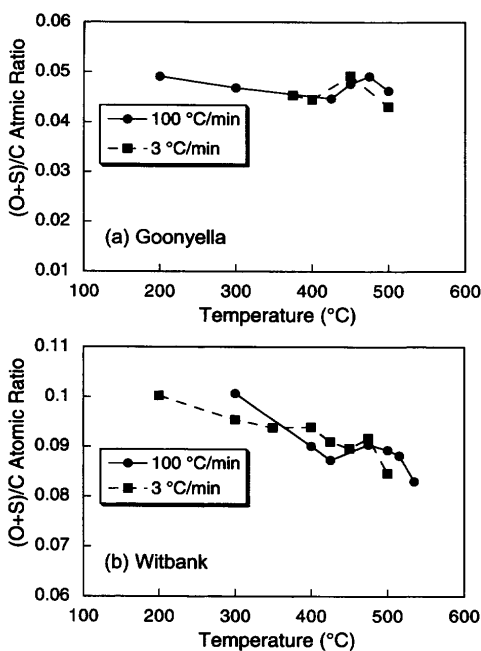


Fig. 5. Effect of heating rate on changes in (O+S)/C atomic ratios of heat-treated Goonyella (a) and Wibank (b) coals.

に対する遅れ挙動は、石炭内部の芳香族クラスター同士の凝集構造の緩和ではないかと考えている。こうした熱による構造緩和現象は、Yun, SuubergらによるDSC測定で見いだされており<sup>12)</sup>、その構造緩和を示す吸熱ピークが昇温速度の増加とともに高温側にシフトすることがわかっている<sup>13)</sup>。

また、Fig. 3で示した昇温速度の増加に伴う抽出率の増加は次のように説明される。処理炭の(O+S)/C値は昇温速

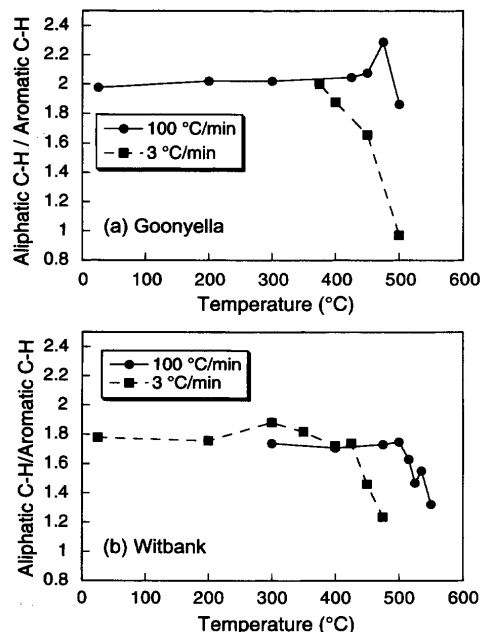


Fig. 6. Effect of heating rate on changes in aliphatic C-H/aromatic C-H ratios of heat-treated Goonyella (a) and Wibank (b) coals.

度にほとんど影響されずその処理温度で決まることから (Fig. 5), 3°C/min, 100°C/minでの凝集構造緩和の温度域 (Fig. 3の抽出率の増加からそれぞれ420°C, 520°C付近)における酸素含有量に違いが表れる。すなわち、昇温速度の増加により、構造緩和が起こる温度域での酸素、硫黄官能基量が低くなり、エーテル結合架橋反応等の割合が低下するために結果として抽出率が増加したものと考えられる。また、昇温速度の違いにより、昇温過程での酸素官能基の反応形態が異なることも予想される。すなわち、ゆっくりと上昇させた場合、分子間、分子内での反応が起こり易く、結果的に分子間でエーテル結合などの新たな架橋が形成されやすいのに対して、速く上昇させた場合には酸素官能基それ自身の脱離反応が起こりやすくなることが考えられる。

### 3.3 急速処理炭の構造変化

Fig. 1, 3の結果から、昇温速度の増加により非微粘結炭でも抽出率が増加し、軟化溶融性の向上に昇温速度の効果が認められることが明らかとなった。しかしながら、上述の通り、抽出率が増加しているのは、100°C/minの昇温速度で500°Cという高温域での処理であり、実際の急速昇温プロセスでの予熱処理 (380°C程度)の理由については上述の結果からは説明できない。例えば、Table 1の元素分析値に示すように、原炭と急速処理炭の間には違いが見られていない。また、CS<sub>2</sub>/NMP混合溶媒抽出率を測定したところ、ウィットバンク原炭、H380Witbank、H410-Witbankでそれぞれ、13.7、15.4、15.7%であり、有意な増加は認められなかった。さらにFT-IRスペクトル測定からも急速処理炭と原炭にほとんど違いは見られなかった。これらの結果は、380°C、410°Cの急速処理 (約10000°C/min)

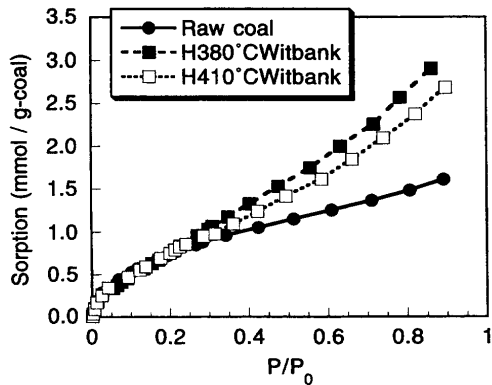


Fig. 7. Methanol sorption isotherms at 30°C for Witbank raw coal, H380Witbank and H410Witbank.

では、化学構造の変化はほとんど起きていないことを示している。

一方、急速昇温では粒子の表面が一瞬にして加熱処理されるために、その表面構造が変化している可能性がある。そこで、予熱処理に伴う石炭表面の化学的・物理的変化を測定する目的で、メタノール蒸気をプローブとした収着測定を未粉碎の急速処理炭と未処理炭（原炭）に対して行った時の収着等温線を Fig. 7 に示す。図からいずれの急速処理炭も原炭に比べてメタノール収着量が増加していることがわかる。とくに 380°C での処理炭でその量が高くなっている。相対圧で見ると、0.2 ぐらいまではすべての試料で違いが見られず、それ以上で差が大きくなる。相対圧が 0.4 以上の収着量の増加は、石炭パルク内へのメタノールの浸透によるものと考えられ<sup>10)</sup>、急速処理により石炭の孔隙構造に変化が表れていることを示している。

以上の結果から、380°C での急速昇温処理により、化学構造には有意な変化は見られず、抽出率やギーセラー流動度も未処理炭と同程度であった。一方、処理により孔隙構造が変化している結果が得られ、この差がコークスの強度に影響を与えているのではないかと考えられる。今後、化学・物理構造変化と強度発現の関係を明らかにする必要がある。

#### 4. 結論

グニエラ炭、ウィットバンク炭を試料として、昇温速度を変えた粘弾性測定、溶媒抽出、元素分析、FT-IR 測定を行い、昇温速度の粘結性および構造変化に与える影響について検討した。その結果、昇温速度の増加とともに流動性、抽出率、H/C 値、芳香族性が大きく変化する温度域が高温側にシフトし、その時の流動性および抽出率の各値も向上することが明らかとなった。その流動性向上の理由は、昇温速度の増加により、凝集構造が緩和する変化に遅れが生じ、一方その温度域での酸素、硫黄含有量が高温域でより少ないことにより、エーテル結合架橋反応等の割合が低下するためではないかと考えられる。

本研究は、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」のもとに実施されたものである。動的粘弾性測定結果の解析と討論において、貴重なご助言を頂いた九州工業大学の梶原稔尚博士、三菱化学（株）の宗兼史典氏に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and K.Fukada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 366.
- 2) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and K.Fukada: *Energy Fuels*, **12** (1998), 913.
- 3) P.R.Solomon, D.G.Hamblen, R.M.Carangelo, M.A.Serio and G.V.Deshpande: *Energy Fuels*, **2** (1988), 405.
- 4) P.R.Solomon, M.A.Serio, G.V.Deshpande and E.Kroo: *Energy Fuels*, **4** (1990), 42.
- 5) E.M.Suuberg, P.E.Unger and J.W.Larsen: *Energy Fuels*, **1** (1987), 305.
- 6) H.Seki, O.Ito and M.Iino: *Fuel*, **69** (1990), 317.
- 7) H.Seki, O.Ito and M.Iino: *Fuel*, **69** (1990), 1047.
- 8) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino and K.Kato: *Fuel*, **78** (1999), 865.
- 9) T.Yoshida, M.Iino, T.Takanohashi and K.Kato: *Fuel*, **79** (2000), 399.
- 10) T.Takanohashi, Y.Terao, T.Yoshida and M.Iino: *Energy Fuels*, **14** (2000), 915.
- 11) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, H.Kumagai and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 30.
- 12) Y.Yun and E.M.Suuberg: *Fuel*, **72** (1993), 1245.
- 13) T.Takanohashi, Y.Terao, M.Iino, Y.Yun and E.M.Suuberg: *Energy Fuels*, **13** (1999), 506.