

急速加熱処理が石炭構造およびコークス強度に及ぼす影響

松浦 慎*・佐々木 正樹*・齋藤 公児*²・加藤 健次*²・古牧 育男*³

Effects of Rapid Preheating on Coal Structure and Coke Strength

Makoto MATSUURA, Masaki SASAKI, Koji SAITO, Kenji KATO and Ikuo KOMAKI

Synopsis : At present, a rapid preheating process of coals prior to coke ovens is under investigation in the national project (SCOPE21). The effects of the rapid preheating of coals on the coal chemical structures and the resultant coke strength have been examined in the present study.

The cracking reactions of the coals appeared to be suppressed in the case of the rapid preheating (10^4 °C/min) of the coals up to their softening temperatures, compared to slow preheating (10^2 °C/min): the ratios of O/C and H/C in the rapidly preheated coals were found to be almost identical to those of the untreated coals. The NMR study revealed the enhanced mobility and structural relaxation of the coal molecules due to the rapid preheating.

The rapid preheating of the coals improved the resultant coke strength. The enhanced mobility of the coal molecules, observed in the present study, is thought to improve the thermoplasticity of the coals at the melting stage, which lead to the improved strength of the resultant cokes.

The effect of CO_2 and H_2O gas in the preheater on the resultant coke strength was studied. The estimated concentrations of CO_2 and H_2O gas was found to hardly oxidize the coals in the preheater.

In conclusion, the rapid preheating process of coals is thought to be effective to improve the resultant coke strength.

Key words: coal; coke; coking property; coal structure; SCOPE21; rapid preheating.

1. 緒言

現在、日本のコークス炉の稼働年数は平均で29年を経過している。今後コークス炉のリプレースがなければ、ここ数十年で大半が寿命に達するため、コークスの不足状態になることが予想されている。現行のコークス炉は、原料炭として強粘結炭を使用しなければならないという炭種制約、生産性の低さ、エネルギーの多量消費構造および環境問題等の多くの課題を抱えており、現行炉方式でのリプレースは困難な状況にあると考えられる。

これらの課題を解決するために、新たなコークス製造プロセスの開発が鉄鋼連盟参加企業により1994年から2002年の計画で実施されている¹⁻³。このプロセス (SCOPE21: Super Coke Oven for Productivity and Environmental enhancement toward the 21st century) の概要をFig. 1に示す。石炭の急速加熱はPreheater (気流塔) で行われる。気流塔で石炭を高温に予熱することによって、生産性の大幅な向上が可能である。また石炭を急速に加熱することで石炭のコークス化特性を改善し、コークス強度を向上させることを目的としている。

粘結炭を加熱した場合、一般に400°Cから500°Cの温度範囲で石炭が軟化溶融して流動性を示すことおよび軟化溶融温度範囲で加熱速度を増加させると石炭の流動性が向上することが知られている⁴。しかし、石炭が軟化溶融を開始する温度より低い温度範囲で加熱速度を大幅に変化させた場合の、石炭性状およびコークス強度に及ぼす影響について研究された事例は見られない。

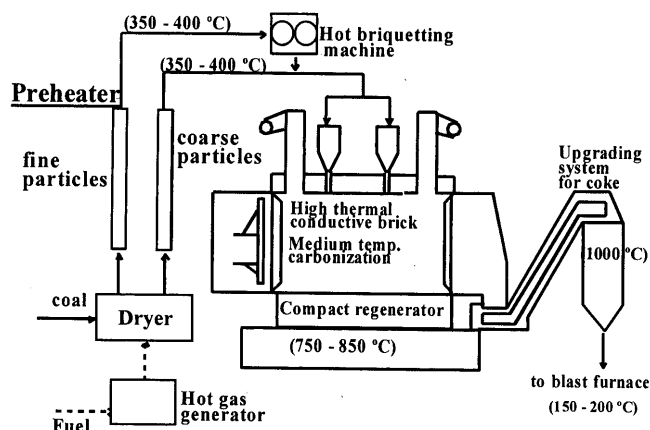


Fig. 1. SCOPE21 process flow.

平成13年7月23日受付 平成14年12月18日受理 (Received on July 23, 2001; Accepted on Dec. 18, 2002)

* 新日本製鐵 (株) 名古屋製鐵所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476-8686)

*² 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (現: 北九州市立大学) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now the University of Kitakyushu)

Table 1. Schedule.

(Fiscal year)									
1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	
Basic research (1.2kg/h)									
1. Coal Property									
2. Coke quality (1.600 ^{1.2})									
Lab. scale test (90kg/h)									
3. Coke quality (Dj ¹⁵⁰ ₁₅)									
Bench scale test (600kg/h)									
Pilot scale test (6,000kg/h)									

Table 2. Analyses result of the coal sample.

Coal	Proximate analysis		Ultimate analysis					Gieseler Plastometer			
	ASH	VM	C	H	N	S	O	ST	MF	RST	
	(dry%)		(daf%)					°C	°C	log(ddpm)	°C
Coal A	7.3	33.2	82.0	5.1	2.1	0.5	10.3	401	430	0.95	451
Coal B	8.4	35.0	81.0	5.3	2.0	0.5	11.3	387	434	2.24	458
Coal C	13.1	22.4	87.0	4.9	1.9	0.5	5.7	401	456	3.10	495

本報告では、(1) 急速加熱処理による石炭性状への影響、(2) 石炭の急速加熱処理によるコークス強度への影響、(3) 実機設備での加熱条件を考慮し、加熱ガス中の CO₂, H₂O 成分がコークス強度に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

本研究にあたり、Table 1 に示すようなスケジュールで試験設備をスケールアップさせて、基礎研究段階から実機設備の開発へ向けた検討を行った。初めに基礎研究として 1.2kg/h の小型試験設備を使用して、石炭性状の検討を行った。次に 90kg/h のラボスケール試験設備を使用してコークス強度の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 石炭試料

実験には、2種類の非微粘結炭(A,B)を単独に使用した単味炭、および非微粘結炭(AまたはB)と粘結炭(C)を各々 50mass% 配合した配合炭を使用した。実験に使用した非微粘結炭(A,B)、粘結炭(C)の工業分析値、元素分析値およびギーセラー流動性試験結果を Table 2 に示す。

2.2 試験装置

2.2.1 小型急速加熱-乾留試験装置 (1.2 kg/h)

実験に用いた小型急速加熱-乾留試験装置の模式図を Fig. 2 に示す。気流塔の寸法は内径 25mm、高さ 1800mm である。石炭は気流塔内で所定の温度まで加熱された後、サイクロンにて分離回収される。加熱ガスとして N₂ ガスを使用し、加熱ガス温度を 350~450°C の範囲に設定した。

実験には、非微粘結炭(A)を 0.3~0.4mm に粒度を調整し、1×10⁴°C/min の加熱速度で 350~450°C の間の所定の温度まで加熱した後に、N₂ ガス雰囲気中で冷却した石炭サンプル (以下、急速加熱炭と記す) を使用した。また、比較の

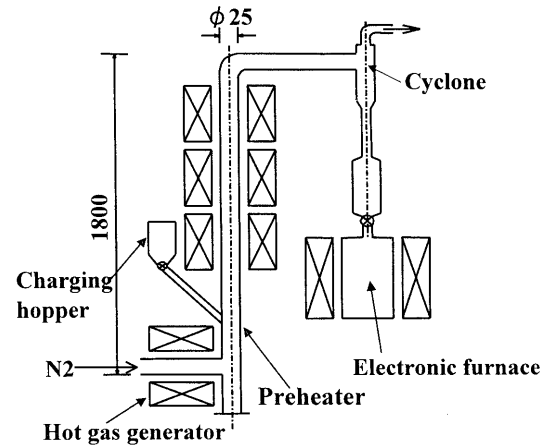


Fig. 2. Experimental apparatus for the small scale test.

ために電気炉中で 10°C/min で 350~450°C の間の所定の温度まで加熱した石炭サンプル (以下、低速加熱炭と記す) を用いて加熱処理時の加熱速度が石炭の性状に及ぼす影響を調べた。

急速加熱炭の粒子温度は粒子-ガス間の熱伝達を考慮した伝熱モデルを作成し、計算により推定した。今回の実験条件では固気比が 0.2 と小さいことから、伝熱モデルでは石炭粒子を単一粒子として取り扱った。

伝熱モデルの支配方程式は、エネルギー収支式と粒子の運動方程式とした。数値解析には Runge-Kutta Gill 法を用いた。粒子-ガス間の熱伝達係数は Ranz-Marshall の式より求めた。支配方程式は (1) 式および (2) 式で表される。

$$C_p m_p \frac{dT_p}{dt} = Q_{pc} + Q_{pr} \dots \dots \dots (1)$$

Q_{pc} : 対流電熱量, Q_{pr} : 輻射電熱量

$$Q_{pc} = \pi D_p^2 h_c (T_g - T_p)$$

C_p : 石炭粒子比熱, m_p : 石炭粒子質量,
 T_p : 石炭粒子温度, T_g : 雰囲気ガス温度

$$Nu = 2(1 + 0.276 Pr^{0.33} Re_p^{0.5})$$

$$Nu = \frac{h_c D_p}{\lambda_g}, \quad Pr = \frac{C_p \mu_g}{\lambda_g}, \quad Re_p = \frac{D_p |U_g - U_p| \rho_g}{\mu_g}$$

$$\frac{dU_p}{dt} = \frac{3\mu_g}{4\rho_p D_p^2} C_D Re_p (U_g - U_p) - g \dots \dots \dots (2)$$

$$Re_p = \frac{D_p |U_g - U_p| \rho_g}{\mu_g}$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.132 Re_p^f)$$

$$(0.01 < Re < 20) \quad f = 0.82 - 0.05 \log_{10}(Re_p)$$

$$= \frac{24}{Re_p} (1 + 0.194 Re_p^{0.831}) \quad (20 < Re_p < 737)$$

$$= 0.44 \quad (737 < Re_p)$$

本伝熱モデルによるシミュレーションにより推定した急速加熱処理炭の石炭粒子の昇温速度は、平均で 4×10^4 °C/min である。石炭の熱物性値は、見掛比重 $0.75 \sim 0.8 \text{ kg/m}^3$ 、比熱 $0.24 \sim 0.26$ 、熱伝導度 $1.40 \times 10^{-4} \sim 3.37 \times 10^{-4} \text{ kJ/m}^2/\text{m/s/K}$ であり、粒子表面が 400°C に加熱された場合、粒子直径が 1 mm では中心温度は 1 秒以内に表面温度と等しくなる。

小型急速加熱試験-乾留試験装置では、急速加熱炭 200 g をステンレス製のレトルト容器に装入して長さ 90 mm 、幅 50 mm 、高さ 350 mm の電気炉を用いて乾留し、コークスを製造した。コークス強度は、 CO_2 反応後強度 (CSR) 測定用の I 型シリンダーを用いて 600 回転させた後の試料を、篩い目 1.2 mm の篩いで篩い分けし、篩い上の重量割合を $I_{1.2}^{600}$ として表した。

2.2.2 急速加熱炭の性状評価方法

石炭揮発分の測定は JISM8812 に従った。また石炭の赤外吸収スペクトルの測定には、KBr 拡散反射法を用いた。

固体 ^{13}C NMR の測定には、日本電子製 EX-400 を使い、共鳴周波数 100.5 MHz で測定した。測定温度は室温であり、試料管は 6ϕ ジルコニア製、試料の回転速度は 5.7 KHz である。測定データは炭素核の縦緩和時間に着目して検討した。

固体 ^1H NMR (CRAMPS 法) の測定には、Chemmagetics 社製の CMX-300 を使い、 300 MHz で室温条件のもと測定した。固体 NMR による石炭分子構造解析は、齋藤らにより検討が進められている解析手法に基づいた⁵⁾。

2.2.3 急速加熱炭のコークス強度評価方法

本試験の目的は高炉での使用を想定してコークスのドラム強度評価を行うことであり、通常の高炉用コークスと同サイズの塊コークスを製造した。試験装置の模式図を Fig. 3 に示す。気流塔の寸法は $\phi 65 \text{ mm}$ 、 $H 8000 \text{ mm}$ であり、石炭を加熱するガスとしては、LPG の燃焼排ガスを N_2 で希釈したガスを用いた。気流塔内のガス温度は、 8 カ所に設けられている熱電対で測定した。急速加熱炭 90 kg を幅 400 mm 、長さ 600 mm 、高さ 600 mm の電気炉を用いて乾留した。

実験に使用する石炭は、石炭を加熱する際の粒子温度のばらつきを小さくするとともに、粒度分布を実機プロセスに近づけることを考慮して、最大粒径が 1.5 mm となるように調整した。石炭の加熱処理は次の手順で実施した。まず流動層乾燥分級機にて石炭の乾燥と 250°C までの予熱を行い、 0.3 mm を分級点として微粉炭と粗粒炭をそれぞれ気流塔投入ホッパーへ搬送する。その後、気流塔で微粉炭と粗粒炭を急速加熱する。急速加熱した微粉炭はロールコンパクターにより熱間成形を行い、混炭機にて急速加熱し

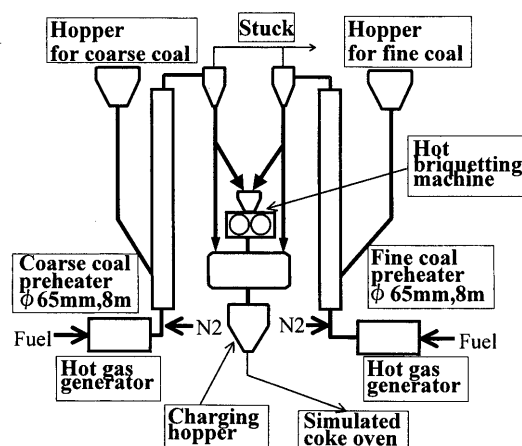


Fig. 3. Experimental apparatus for the lab. scale test.

た粗粒炭と混合する。混合した急速加熱炭を移動式ホッパーを用いて乾留炉上部の装入口から装入した。乾留炉の制御温度は 1250°C で一定とした。

コークス強度は、以下の方法で測定した。コークス強度を測定するコークスサンプルについて、落下強度試験 (JISK2151) で用いるシャッター試験機を使用して $2 \text{ m} \times 3$ 回の衝撃を与えた後に、コークスサンプルを回転強度試験 (JISK2151) のドラム試験機で 150 回転させた後、篩い目 15 mm で篩い分け、 15 mm の篩い上に残存したコークス試料の質量割合をドラム強度 DI_{15}^{150} として評価した。

2.2.4 加熱ガス組成によるコークス強度への影響の評価方法

石炭を急速加熱処理するガスは、熱経済性向上の観点から、実機プロセスでは循環して使用する方法が考えられる。石炭の加熱ガスを循環使用すると、石炭が加熱する際に発生する CO_2 および H_2O が循環ガス中に含まれることになる。しかし、加熱ガス中に酸素成分の CO_2 および H_2O ガスが含まれると、石炭を加熱する際に石炭が酸化されてその粘結性が低下し、コークスの強度が低下することが懸念される。そこで、前記のラボ実験装置を用いて、石炭を加熱するガス組成がコークス強度に及ぼす影響について調べた。

石炭の急速加熱処理はラボスケールの急速加熱装置を用いて加熱ガス中に所定量の CO_2 および H_2O を混合することにより、加熱ガス中の CO_2 、 H_2O の濃度を調整した。急速加熱処理した石炭をコークス乾留炉で乾留してコークスを製造した後、コークスのドラム強度 DI_{15}^{150} を測定して加熱ガス組成のコークス強度への影響を評価した。

3. 結果と考察

3.1 急速加熱処理による石炭性状への影響

3.1.1 急速加熱処理による石炭の化学性状への影響

Fig. 4 に、石炭到達温度と揮発分の関係を示す。加熱に

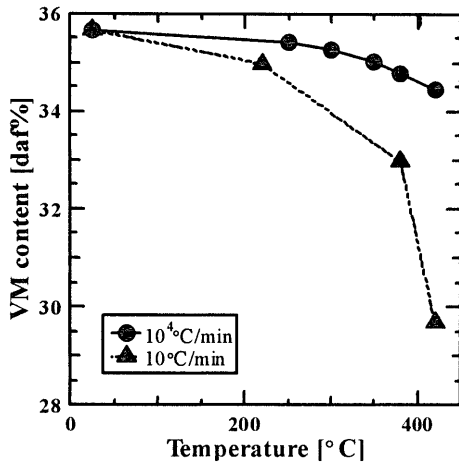


Fig. 4. Effect of heating rate and temperature on VM content.

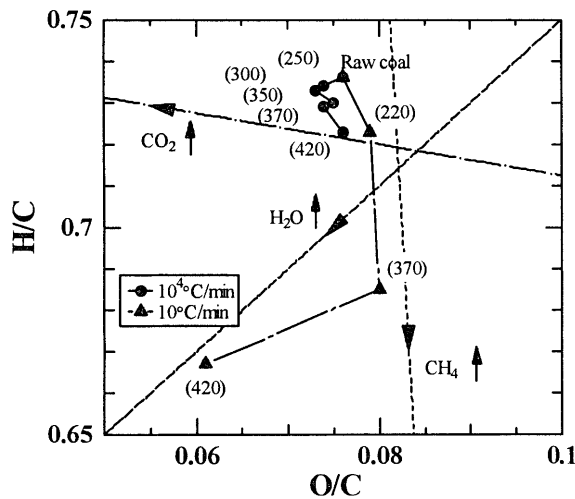


Fig. 5. Relation between O/C and H/C.

よる揮発分の減少量は、軟化開始温度に近い370°Cまで加熱した条件と比較すると、急速加熱炭では1%以下であるのに対し、低速加熱炭では2.7%である。さらに420°Cまで加熱した場合は、低速加熱炭では揮発分が6%減少したのに対して、急速加熱炭では1.2%の減少にとどまっている。低速加熱炭の到達温度は熱電対での測定であるのに対して、急速加熱炭の到達温度は伝熱モデルによる推定であり、両者の温度指標が同一ではないことが比較する上での誤差要因となりうる。しかしながら、事前に伝熱モデルによる推定値と実測値は良好に一致することを確認しており、今回の急速加熱炭と低速加熱炭の比較は妥当であると考えている。

Fig. 5 に O/C と H/C の関係を示す。急速加熱炭では H/C と O/C が原炭とほぼ同じ状態を維持しているのに対して、低速加熱炭は、370~420°Cまで加熱した場合に H/C と O/C の変化が著しく、脱水反応や脱メタン反応などの熱分解反応が進行していることが推察できる。

Fig. 6, 7 に FT-IR スペクトルを示す。図中には比較のために原炭のスペクトルおよびその差スペクトルを同時に示

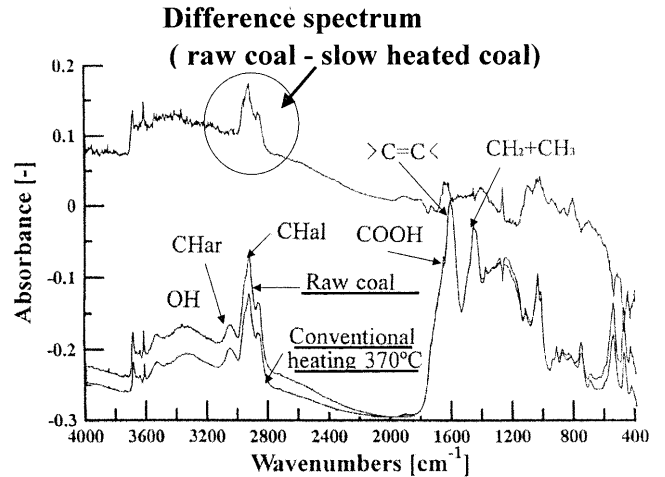


Fig. 6. FT-IR spectrum of raw coal and slow heated coal.

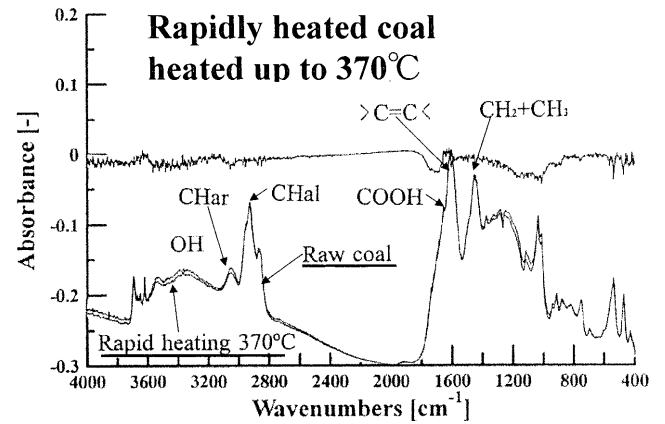


Fig. 7. FT-IR spectrum of rapid heated coal.

している。Fig. 6 に示す低速加熱炭では、脂肪族 CH (2910~2840 cm⁻¹) が大幅に減少している。芳香族 >C=C< (1600 cm⁻¹) についても減少が見られる。これらの結果から、低速加熱炭では熱分解が進行しているといえる。一方、Fig. 7 に示すように原炭と急速加熱炭のスペクトルは大部分で一致しており、特に脂肪族 CH (2910~2840 cm⁻¹)、芳香族 >C=C< (1600 cm⁻¹) については、低速加熱炭の場合と比べると変化が少ない。

また、OH 基のピークは、水素結合の結合状態によりブロードなピークを形成しているが、低速加熱炭ではそのピークそのものが変化しており、OH 基自身が減少していると考えられる。一方、急速加熱炭では低速加熱炭のような大きなピークの変化は見られない。OH 基については、三浦らは FT-IR スペクトルの OH ピークを詳細に観察し、水素結合の結合エネルギーの程度によりピークを分割して解析することで、加熱状況での水素結合が再配列することを報告している^{6,7)}。

以上の結果から、加熱処理炭の化学性状をまとめると、急速加熱炭は低速加熱炭と比較して事前処理としての加熱処理時の熱分解反応が抑制されており、O/C, H/C についても原炭とほぼ同じ状態を維持していることが明らかと

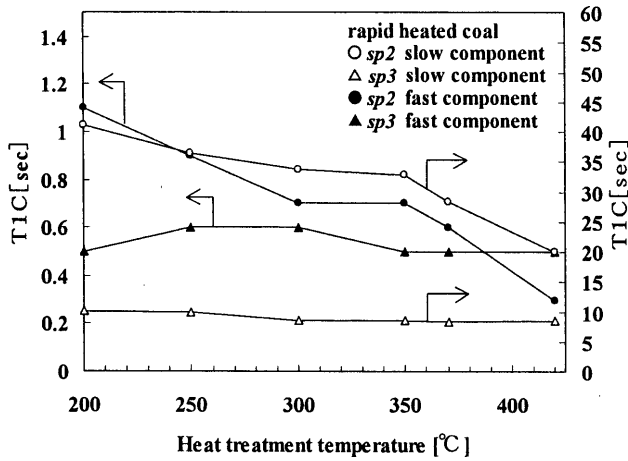


Fig. 8. Effect of particle temperature on relaxation parameters (T_1C) derived for rapid heated coal.

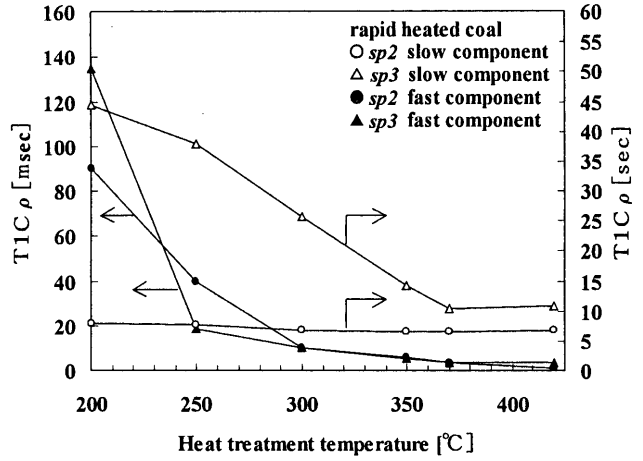


Fig. 10. Effect of particle temperature on relaxation parameters ($T_1C\rho$) derived for rapid heated coal.

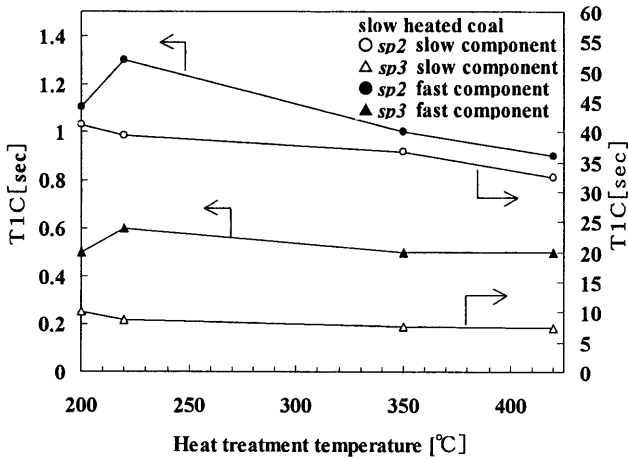


Fig. 9. Effect of particle temperature on relaxation parameters (T_1C) derived for slow heated coal.

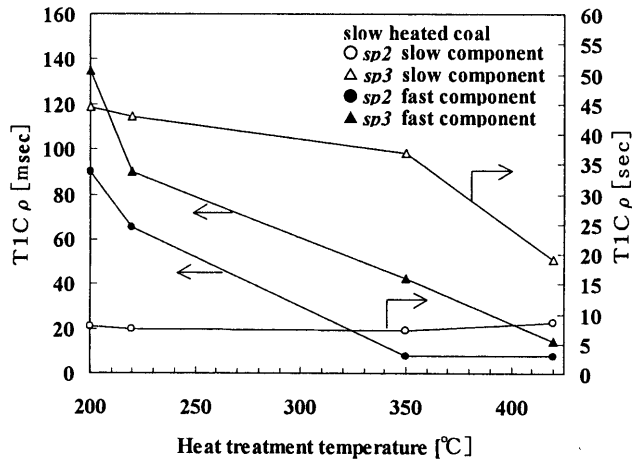


Fig. 11. Effect of particle temperature on relaxation parameters ($T_1C\rho$) derived for slow heated coal.

なった。

3.1.2 急速加熱処理による石炭の分子構造変化への影響

急速加熱炭の固体NMRによる石炭分子構造解析を行い、石炭分子構造の変化がコークス化反応に影響を及ぼす可能性について検討した。NMRで得られる縦緩和時間には実験系縦緩和時間 (T_1) と回転系縦緩和時間 ($T_1\rho$) があり、これらの縦緩和時間は材料の種々の機能を反映している場合が多く、分子構造のマクロ的、ミクロ的な運動性によって支配されている。石炭のような多成分の場合でも2成分の存在を仮定することで解釈が可能であり、加熱炭の構造解析例が報告されている⁵⁾。

今回は、緩和時間の温度による変化について検討した。Fig. 8 に急速加熱炭の T_1C を示す。 T_1C は炭素核の縦緩和時間であり、分子の局所的な運動を反映していると考えられる。急速加熱炭では350°Cより高い粒子温度でsp2 slow component とsp2 fast component の T_1C が減少している。一方、Fig. 9 に示すように、低速加熱炭のsp2 slow component とsp2 fast component は急速加熱炭のような変化は見られない。 T_1C の測定結果は、急速加熱により脂肪族側鎖の運

Table 3. Spectrum analysis by CRAMPS.

Heating rate	[°C/min]	-	1×10^4				
Particle temperature	[°C]	25	250	300	350	380	420
Ph-OH, Ph-S, Ph-N	[8.3ppm]	10.5	10.7	10.5	11.8	11.4	13.6
(Hydrogen-bond)OH, COOH	[10.5ppm]	13.1	12.9	13.3	10.9	11	8.7

動性が向上したことを反映していると考えられる。次に、Fig.10, 11 に $T_1C\rho$ を示す。 $T_1C\rho$ は炭素核の回転座標系での緩和時間である。Fig.10 に示すように急速加熱炭のsp3 slow component は200°C から350°Cにかけて44sから10sへ減少しており、Fig.11 に示す低速加熱炭と比較して減少量が大きい。また Fig.10 に示す急速加熱炭のsp3 fast component は200°C から250°Cにかけて135msから19msへ減少し、350°Cにて8ms程度であるのに対し、Fig.11 に示す低速加熱炭は急速加熱炭のような200°C から250°Cにかけての大きな変化は見られず、350°Cにて45ms程度と急速加熱炭に比べて値が大きい。 $T_1C\rho$ の測定結果は急速加熱した石炭の骨格構造の運動性が向上していることを反映していると考えられる。

今回、石炭凝集構造中の非共有結合のひとつである水素

Table 4. Analyses result of the coal sample.

	Coal temp. [°C]	Ultimate analysis							
		C (daf%)	H (daf%)	N (daf%)	S (daf%)	O (daf%)	N/C	S/C	O/C
raw coal	25	83.76	5.14	2.09	0.58	8.43	0.021	0.003	0.075
rapidly preheated coal	235	83.92	5.13	2.12	0.51	8.32	0.022	0.002	0.074
	300	84.02	5.13	2.11	0.50	8.22	0.022	0.002	0.073
	340	83.90	5.10	2.11	0.51	8.38	0.022	0.002	0.075
	370	83.93	5.10	2.17	0.52	8.29	0.022	0.002	0.074
	410	83.84	5.05	2.10	0.52	8.49	0.021	0.002	0.076
slowly preheated coal	220	83.58	5.03	2.10	0.49	8.80	0.022	0.002	0.079
	370	83.70	4.78	2.08	0.53	8.91	0.021	0.002	0.080
	420	85.94	4.78	1.79	0.52	6.98	0.018	0.002	0.061

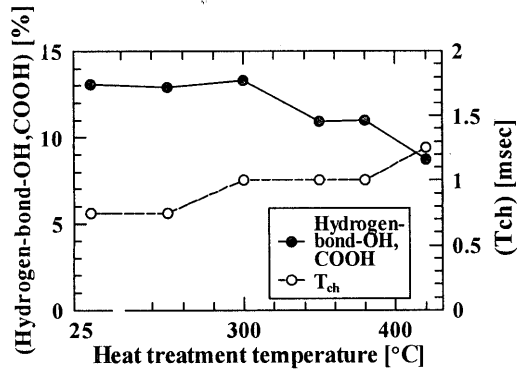


Fig. 12. Effect of particle temperature on hydrogen-bond ratio.

結合の変化に着目し、CRAMPS (Combined Rotation and Multi Pulse Spectroscopy) 法⁵⁾による測定を行った。Table 3に測定結果を示す。10.5 ppm成分は、-COOH基と水素結合に参与している-OH基である。また8.3 ppm成分は水素結合していないPh-OHと、Ph-S, Ph-Nを表している。検討にあたり-COOH, Ph-S, Ph-Nが一定であると仮定した。Table 4に元素分析結果を示す。各元素の変化をN/C, S/C, O/Cの原子数比で評価することで仮定の妥当性を検討した。その結果、急速加熱炭はN/CとO/Cの変化が小さいこと、S/Cについてはその存在割合が小さいことから、今回の仮定は妥当であると結論した。一方、低速加熱炭ではO/C, H/Cの変化が急速加熱炭よりも大きく、同様の評価はできないと考えられる。

Fig.12に測定結果を示す。300°C以下では水素結合OH基濃度の変化は見られないが、300°C以上になると水素結合OH基濃度が減少していることがわかる。

また、縦緩和時間 T_{CH} と粒子温度との関係を示す。縦緩和時間のひとつである T_{CH} は、CP状態での炭素核と水素核のエネルギーのやり取りを反映しており、C-H間の距離に依存すると考えられる指標である。急速加熱炭では粒子温度の増加に伴い T_{CH} が増加しており、マクロ的な分子構造の緩和を表している。

加熱処理と構造変化に関する従来知見として、Suubergらは⁸⁾、石炭を加熱した際のDSC (differential scanning calorimeter) 測定を行い、350°C付近で吸熱ピークを有する石炭が存在することを明らかにした。同一試料を冷却後、

再度加熱した場合には、吸熱ピークが観察されないことから不可逆変化であるとしている。また、この吸熱ピークは昇温速度の増加に伴い大きくなっている。この報告での昇温速度は80°C/minと急速加熱炭の昇温速度よりも小さいものであるが、一部の石炭について石炭凝集構造の緩和現象が昇温速度に依存することを示しており、興味深い知見である。この温度域では石炭の熱分解反応はほとんど生じていないため、この吸熱変化は高分子のガラス転移に類似する石炭分子構造の緩和現象 (structural relaxation) であると説明している。吸熱過程で起こる構造変化は、冷却過程で発熱変化により可逆的に元の構造に復することが妥当である。石炭で見られるこのような不可逆変化に関して、Mackinnonら⁹⁾は、石炭化の過程で生じた高いエントロピーが吸熱変化により低減されるために起こるものであり、熱力学的にはenthalpy relaxationで説明できるとしている。また、加熱時の水素結合の緩和時間については、Mullerら¹⁰⁾のpolybutadieneに水素結合基をもつphenylurazoleを導入した試料での粘弾性測定結果が報告されている。得られた緩和時間は400Kで 1×10^{-9} 秒程度であり、石炭と異なる試料の結果であるが、加熱による水素結合の緩和速度は非常に速いと推察される。反応速度の観点からも、石炭を急速加熱することにより、反応速度の遅い熱分解反応を抑制しつつ、石炭凝集構造の緩和を促進させることが可能であると解釈できる。

以上より、急速加熱炭の石炭分子構造の変化についてまとめると、NMRによる縦緩和時間の測定では、急速加熱炭での分子構造の運動性の向上と石炭の凝集構造が緩和されることを確認した。また300°C以上で水素結合に参与しているOH基が減少していることを確認した。

3・2 急速加熱処理によるコークス強度への評価

3・2・1 小型急速加熱-乾留試験装置によるコークス強度の評価

小型急速加熱-乾留試験装置を用いて非微粘結炭(A)を急速加熱した場合のコークス強度結果をFig.13に示す。コークスを見掛比重が同じレベルで比較した場合、I型強度で6~8ポイントのコークス強度の向上を確認した。

3・2・2 ラボスケール急速加熱-乾留試験装置での評価

Fig.14に非微粘結炭(A)と粘結炭(C)を質量比で1:1に混合した配合炭についての結果を示す。急速加熱した場合、

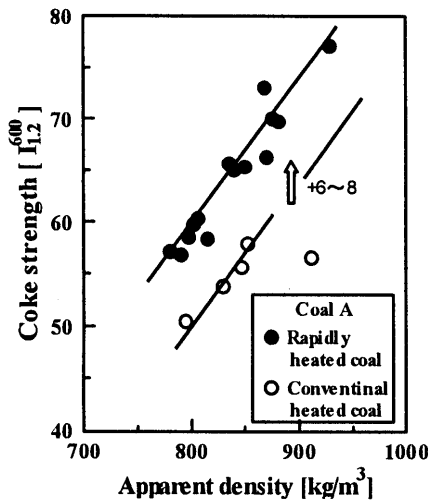


Fig. 13. Effect of rapid heating on $I_{1,2}^{600}$.

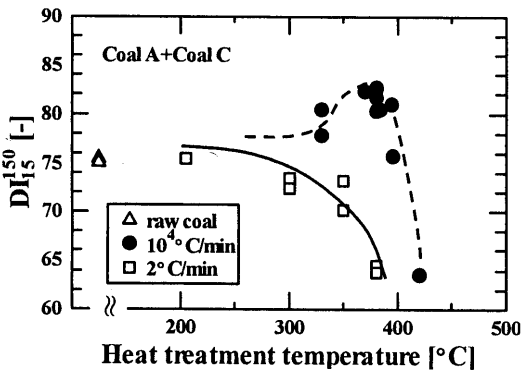


Fig. 14. Effect of heating rate and temperature on DI_{15}^{150} .

Table 5. Coke strength (DI_{15}^{150}) of the rapid heated coal.

	DI_{15}^{150}		ΔDI
	Non-heating 25°C	Preheating 350°C	
CoalA:CoalC =50:50(wt%)	79.5	82.5	+3
CoalB:CoalC =50:50(wt%)	81.0	87.0	+6

330~380°Cの範囲で DI_{15}^{150} が 3~5 ポイント向上した。一方加熱温度を急速加熱で 400°C 以上、低速加熱では 300°C 以上まで上げた場合に DI_{15}^{150} は低下した。これは石炭が過加熱されたために、コークス化性が低下したことが原因と考えられる。

Table 5 に粒径 1.5 mm 以下の急速加熱炭から製造したコークスのドラム強度を示す。粘結炭と非微粘結炭を各々 50 mass% 配合した条件で、非微粘結炭 (A), (B) を使用したいずれの場合も DI が向上した。また、コークス強度 (DI_{15}^{150}) も高炉で使用可能な $DI=82$ 以上を確保している。この結果、石炭を急速加熱処理することにより、コークスのドラム強度が向上することを確認した。

今回得られた知見に基づいてメカニズムを推察すると、急速加熱により熱分解反応が抑制され、石炭分子の凝集構

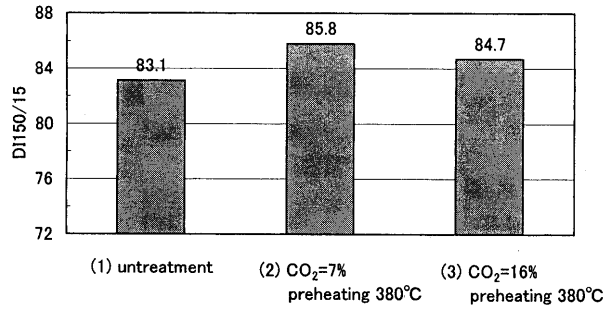


Fig. 15. Effect of CO_2 atmosphere on DI_{15}^{150} .

造が緩和されることにより石炭構造の運動性が向上する。その結果、石炭の軟化溶融温度範囲での軟化溶融性が向上し、コークス強度が向上したものと考えられる。

石炭構造の運動性と軟化溶融性の関連については、NMR イメージング法を用いて、軟化溶融開始から固化する過程における石炭構造の mobile 成分 (運動性の高い成分) の観察を行った結果が最近報告されている^{11,12)}。軟化溶融しやすい石炭では mobile 成分が加熱によりその領域を広げ、全体が溶融状態に至っていること、軟化溶融しにくい石炭では mobile 成分は部分的に存在したままで全体の溶融には至らないことを報告している。

これらの測定結果は、石炭中の mobile 成分が軟化溶融性に何らかの影響を与えていることを示している。急速加熱により石炭構造の運動性が向上する現象とコークス強度が向上するメカニズムを結びつける知見のひとつであるといえる。

3.3 石炭の急速加熱処理における加熱ガス組成のコークス強度に対する影響の検討

3.3.1 加熱ガス中の CO_2 成分のコークス強度への影響

Fig.15 に、加熱ガスに CO_2 を添加した場合のドラム強度を示す。通常のラボスケール試験での CO_2 濃度は約 7% (2) であるが、(1) に比べて DI_{15}^{150} が 83.1 から 85.8 に 2.7 ポイント向上する。

一方、 CO_2 を 15.8% 含む加熱ガスを用いて 380°C に急速加熱した場合 (3) は、(2) に比べて DI_{15}^{150} が 1.1 ポイント低下するが、石炭を急速加熱しない場合と比べると DI_{15}^{150} は 1.6 ポイント向上しており、急速加熱処理によるコークス強度向上が見られる。

パイロットプラントでは CO_2 濃度が 10% 以下であると推定されていることから考えると、急速加熱処理によるドラム強度向上効果は、2.7~1.6 ポイントであると評価した。

3.3.2 加熱ガス中の H_2O 成分のコークス強度への影響

Fig.16 に H_2O 添加時のコークス強度の変化を示す。 H_2O を 20% (5) および 35% (6) 含む加熱ガスを用いて 360°C に急速加熱した場合、通常の水分条件である $H_2O=9\%$ での 86.6 に対して $H_2O=20\%$ で 86.9、 $H_2O=35\%$ で 86.7 とコークスのドラム強度の低下は見られない。このことから、 H_2O を 20~35% 含む加熱ガスを用いて急速加熱処理した場

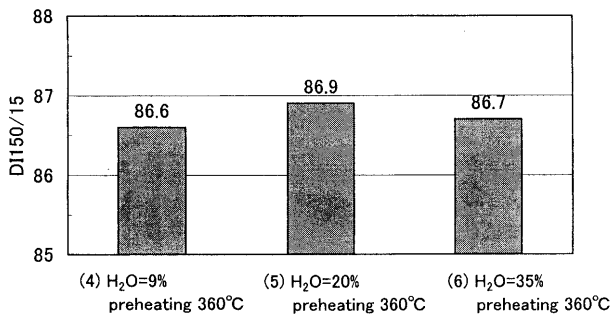


Fig. 16. Effect of H₂O atmosphere on DI_{150/15}.

合にも急速加熱炭の酸化の影響は小さく、コークスのドラム強度は低下しないものと考えられる。

石炭を急速加熱処理する加熱ガス中のCO₂およびH₂O成分コークス強度に及ぼす影響についてラボスケール試験設備を用いて検討した。その結果、パイロットプラントで想定している加熱ガス中のCO₂およびH₂O成分の濃度範囲では、急速加熱時における石炭酸化の影響はなく、コークス強度が約1~2ポイント向上する。

4. 結言

(1) 石炭を軟化溶融温度近傍まで急速加熱 (10⁴°C/min) した石炭は、低速加熱 (10°C/min) した石炭に比較して、熱分解反応が抑制されている。その結果、O/C, H/Cについても原炭とほぼ同じ状態を維持している。一方、石炭分子構造の変化についてNMRを用いて調べた結果、NMRによる縦緩和時間の測定では、急速加熱炭での分子構造の運動性の向上と石炭の凝集構造が緩和されている。

(2) 石炭を急速加熱処理することにより、コークスのドラム強度が向上する。

(3) 石炭の急速加熱処理による石炭性状変化および

コークス強度向上メカニズムは、以下のように推察した。

石炭を急速加熱処理することにより、事前処理工程における石炭の熱分解反応が抑制されるとともに、石炭分子の凝集構造が緩和される。その結果、石炭分子の運動性が向上するため、軟化溶融温度領域での石炭の軟化溶融性が向上し、コークス強度が向上する。

(4) 石炭を急速加熱処理する加熱ガス中のCO₂およびH₂O成分コークス強度に及ぼす影響についてラボスケール試験設備を用いて検討した。この結果、パイロットプラントで想定している加熱ガス中のCO₂およびH₂O成分の濃度範囲では、急速加熱処理時における石炭酸化の影響はないことがわかった。

本研究は(財)石炭利用総合センター(CCUI)および(社)日本鉄鋼連盟の委託研究の一環として実施されたものであり、発表に際してご許可頂いたことを感謝します。

文 献

- 1) K.Nishioka: Proc. 1st Int. Cong. on Science and Technology of Iron-making (ICSTI '94), ISIJ, Tokyo, (1994), 378.
- 2) S.Kubo: Proc. 3rd Int. Cokemaking Cong., CRM, Liege, (1996), 279.
- 3) K.Nishioka: Proc. 3rd Int. Cokemaking Cong., CRM, Liege, (1996), 285.
- 4) Van Krevelen: Coal, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1961), 289.
- 5) K.Saito, M.Hatakeyama, M.Matsuura, K.Kato and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 195.
- 6) K.Mae and K.Miura: *Energy Fuels*, **8** (1994), 874.
- 7) 前 一広, 三浦孝一: 第33回石炭科学会議発表論文集, 日本エネルギー学会, 東京, (1996), 153.
- 8) Y.Yun and E.M.Suuberg: *Fuel*, **72** (1993), 1245.
- 9) A.J.Mackinnon, M.M.Antxustegi and P.J.Hall: *Fuel*, **73** (1994), 113.
- 10) M.Muller, U.Seidel and R.Stadler: *Polymer*, **36** (1995), 3143.
- 11) K.Saito, I.Komaki, K.Hasegawa and H.Tsuno: Proc. 1999 Int. Symp. on Fundamentals for Innovative Coal Utilization, Hokkaido University, Sapporo, (1999), 73.
- 12) 齋藤公児, 古牧育男, 加藤健次, 長谷川憲一: 第36回石炭科学会議発表論文集, 日本エネルギー学会, 東京, (1999), 359.