

# 石炭／コークス化反応の連続ガスモニタリングシステムの開発

西藤 将之\*・藤岡 裕二\*・齋藤 公児\*

Development of Continuous Monitoring System for Gas Generation Behavior during Coking Reaction

Masayuki NISHIFUJI, Yuji FUJIOKA and Koji SAITO

**Synopsis :** For characterizing coking reaction, it can be important information to realize gas generation behavior on pyrolysis of coal. In this study, a new monitoring system for gas generation behavior during coking reaction has been established. This system consists of main three parts, carrier gas supplier part, reaction part with a tube in an electric furnace and detector part of Fourier-transform infrared spectroscopic analyzer (FT-IR) and of a sensor for hydrogen. Coal sample in nitrogen flow was heated with an electric furnace, and generated gas was lead to FT-IR and a gas sensor with nitrogen gas carrier. This method has a good time-resolved of second order, so that a short time reaction of coal pyrolysis can be monitored continuously. Using this system, different gas profiles on coking reaction of two coals with opposite characters could be obtained. This system is great effective in detailed characterization of coal pyrolysis, because it is able to monitor continuously the reaction with in-situ to high temperature (more than 600°C) it cannot be examined by any other methods.

**Key words:** coking; coal; sensor; gas monitoring.

## 1. 緒言

近年、製鉄コスト低減のため、これまで劣質とされていた安価な原燃料の利用が拡大されている。この中で、コークスの原料である石炭も新規の安価炭が利用されるようになったが、より効率的に利用するためには、各石炭のコークス化性状を詳細に把握、評価することが重要になってくる。

コークス工程において、1000°Cに熱せられたコークス炉内で石炭は乾留されるが、温度上昇に伴い石炭は軟化、熔融、再固化の過程を通じて最終的に高炉操業に供するに十分な強度を有するコークスを得る。このときの軟化状態やその開始温度はコークス化を目的とした石炭を評価する指標として旧来からの粘度測定<sup>1)</sup>やNMRなどによる化学構造の変化をとらえた結果<sup>2)</sup>が利用されているが、600°Cを超える高温域についての情報についてはその変化を直接観察できるような方法がなく、従って再固化に至るまでの全反応を把握するには至っていない。

一方、石炭のコークス化過程では、その熱分解時のガス発生挙動を把握することはこれが反応と密接に関係するだけに特に重要であると考えられる。このため、これまでにも多くの研究<sup>3,4)</sup>が行われているが、実験に用いられた石炭の種類は限定されており、熱分解の条件も軟化熔融近傍の400~500°C程度までのものがほとんどであって、石炭の再固化が完全に終了する高温域までの系統的な検討はな

されていない。

これら研究におけるガス分析手法としてはガスクロマトグラフィー(GC)が一般に用いられている<sup>5)</sup>。この方法は、存在する多種のガス成分をカラムによって分離した後測定するため、短時間で変化する反応生成ガスを連続的に測定することは原理上困難である。すなわち、GCでは単位時間における平均的なガス濃度の変化が断片的に捉えられるだけであり、連続して進行するコークス化反応の個々の素反応を詳細に把握することはできない。また、検出器として質量分析計(MS)を用いる手法もあるが、発生ガスのMSへの導入には工夫が必要な上、雰囲気も制限される。

そこで、本研究では石炭のコークス化に伴う反応を全温度域にわたって観察できる方法を開発することを目的に、優れた時間分解能でガスモニタリングできる技術の確立を行った。

本論文では、赤外線吸収法やガスセンサを利用したガスモニタリングシステムを新たに検討し、実際に室温から1000°Cまでにわたる温度域において性質の大きく異なる2種の石炭についてガス発生挙動を調べたので、これらの結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

本実験では、供試料としてコークス性状が大きく異なる

Table 1. Chemical composition of coal samples (w/w%).

| Coal      | C    | H    | N    | O     | S    | Ash                              |
|-----------|------|------|------|-------|------|----------------------------------|
| Goonyella | 79.4 | 4.60 | 1.76 | 4.23  | 0.84 | 9.45 (Si 4.62, Al 2.68, Ca 0.23) |
| Witbank   | 73.4 | 4.44 | 1.81 | 10.25 | 0.85 | 8.55 (Si 2.44, Al 2.52, Ca 2.04) |

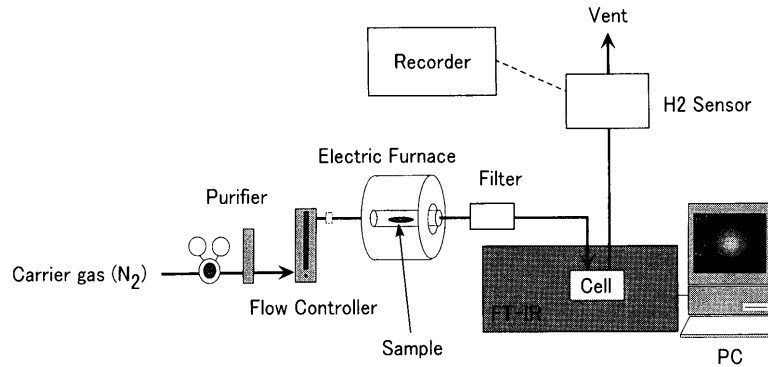


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

Goonyella (Go)炭, Witbank (Wi)炭の2種類の石炭を選んだ。実験に際しては、これらを100 mesh以下の粉体にしたものを使用した。Table 1に両石炭の化学組成を示す。

## 2.2 モニタリングシステムおよび操作

本実験で使用したモニタリングシステムの概略をFig. 1に示す。システムは試料加熱部, ガス搬送部, ガス検出部からなる。各部の接続には発生したガスの拡散を防ぐため、内径1 mmの管を用いた。試料の加熱には管状の電気炉(加熱部200 mm)を用い、熱電対により石炭試料が設置される加熱炉中央部を測温した。昇温条件は、コークス炉での石炭の昇温速度に実作業条件にほぼ等しいと考えられる3°C/minとして1000°Cまで加熱した。

ガス検出にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, 日本分光社製 VALOR-III) を用いた。通常は、ガスサンプラーやバッグでサンプリングした分析ガスを測定セル内に封入して測定するが、測定間隔をできるだけ短くして時間分解能を向上させ、ガス発生挙動を連続的にモニタリングする目的で、生成した分析ガスを直接分光セル内にキャリアガスで導入して測定した。さらに、FT-IRでは検出できない水素の測定には半導体(SnO<sub>2</sub>)ガスセンサ(フィガロ技研社製TGS821)を利用し、他ガスと同時測定を行った。感度変化を避けるため、ガスセンサは50°Cの高温槽内に設置し、センサ素子自体についても測定ガスの通過による感度低下が起こりにくい流路の構造とした。

石炭試料は約0.05 gを透明石英管(内径12 mm, 容量約40 ml)内の石英ポートに均一に設置し、試料加熱開始前に窒素ガスで十分に管内を置換した後、電気炉による加熱操作を行った。

石炭の加熱の際、ガスと共に発生するタールはFT-IRの測定セルに付着して検出を妨害するため、試料加熱部の出

側にはグラスウールを詰めてこれを除去した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 発生ガスの同定

IRでのガス測定に際しては、測定時間間隔をなるべく短くし、分解能を最大にするように考慮した結果、以下のようなIR条件を設定した。

#### 【IR条件】

検出器：TGS

光束：センターフォーカス 13 mmφ

分解：4 cm<sup>-1</sup>

スキャンスピード：4 mm/sec

積算回数：2回

測定間隔：10秒

石炭からの発生ガスは、赤外線吸収スペクトルのピークからCH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が同定できた。C=3以上のガスは、本システムでは明確な検出ピークは得られなかった。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>に関して、標準ガスにより検討した結果、本システムでは10 ppmまでの検出が可能(SN比=3)であったので、それ以下の発生量レベルと思われる。他の発生ガス成分と比較して、ガス発生反応を大きく左右するほどの発生量ではないと考えられる。

### 3.2 水素センサによる水素ガスの測定

石炭から発生するガスとして、水素ガス(H<sub>2</sub>)も考えられる。しかし、赤外線吸収法では原理的に測定できないため、n型半導体(SnO<sub>2</sub>)式の水素センサを用いた。このセンサは、H<sub>2</sub>がセンサ素子を通過することにより発生する電気伝導度の差を測定するものであり、H<sub>2</sub>のみならず、電気伝導度を変化させる還元性のガスすべてに感度を持つ。そこで、

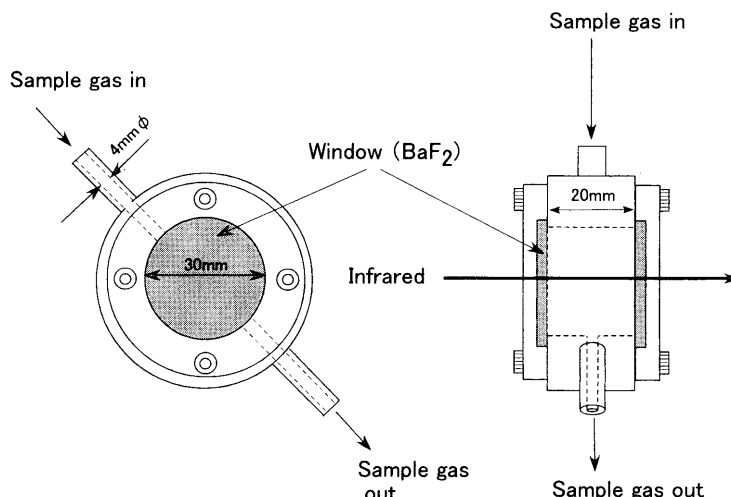


Fig. 2. Schematic diagram of improved IR cell.

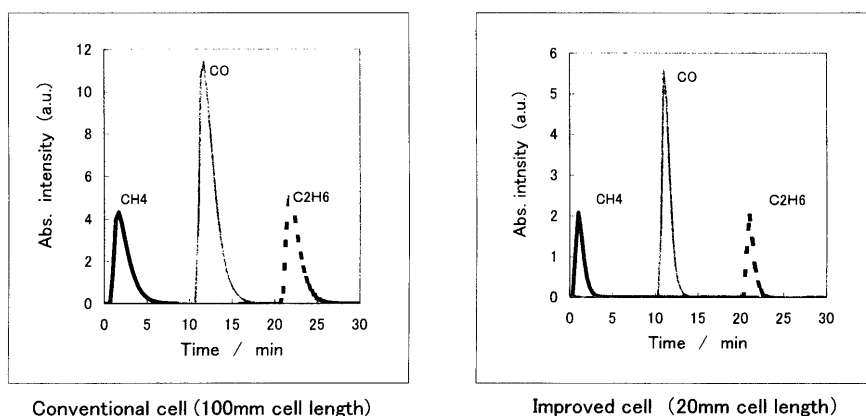


Fig. 3. Plug flow profiles of standard gases.

センサ素子に皮膜を施して分子ふるい効果を持たせ、センサ素子温度を水素と他のガス成分との感度差が最大となる温度に設定し、さらに水素に対して高感度になるようPdを添加して、H<sub>2</sub>にのみ感度を持つようにした<sup>9)</sup>。また、このときセンサによるH<sub>2</sub>定量は、本システムにおいては発生ガスのすべてを簡便に測定する目的で、発生ガスの分取を避け、FT-IRとは並列ではなく、直列に配置する方式とした。

Fig. 1のシステムにおいてCO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>をそれぞれ注入したとき、水素センサにより検出されたのはH<sub>2</sub>のみであり、他の還元ガスには感度がなかった。すなわち、水素センサにより、分離操作をせずH<sub>2</sub>を選択的に測定できることが確認された。

この結果、FT-IRおよび水素センサによるガス検出により、石炭を加熱した際に発生するすべてのガスのモニタリングを同一システムで行うことが可能となった。

### 3・3 ガス測定条件の検討

#### 3・3・1 IRガスセルの改良

発生したガスの挙動をそのまま測定するためには、検出器への導入、および検出器内でのガスの滞留を極力避ける

必要がある。また、発生ガスをFT-IRと水素センサを直列して測定する本システムでは、FT-IR（測定セル）でのガスの流れがそのまま水素センサでのH<sub>2</sub>測定に影響を与える。これらの理由から、FT-IRで利用される市販のガスセルは一般にガスフローでの測定用には設計されていないため、本実験ではそのままでは使用し難い。そこで、ガスの走流を妨げにくい構造のFT-IRの測定ガスセルについて検討した。光路長を2cmとし、さらにガス流れに対する影響を少なくするためにガスの入側と出側を対称な位置に設けた改良型セル(Fig. 2)を作成し、これを実験に使用した。光路長10cmの市販のガスセルと、本改良型セルを用いたときの各ガスのピーク形状をFig. 3に比較して示した。このときの各ガスは、それぞれ1mlのガスを測定系内にシリンジで一気に入射し、キャリアーガスの条件は60ml/minである。その結果、改良型セルの測定ではFT-IRのガス検出感度はランバートベールの法則に従い減衰するものの、十分に測定が可能な検出感度が得られることが分かった。また、ガスセンサによるH<sub>2</sub>測定についてもそのテーリングが抑えられ(Fig. 4)、時間分解能が向上した。このことから、以後の実験ではこの改良型測定セルを使用すること

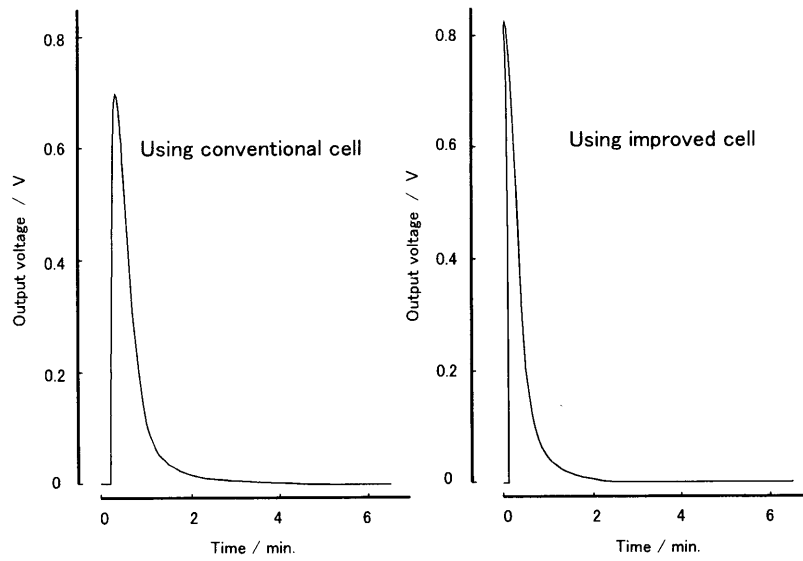


Fig. 4. Plug flow profiles of H<sub>2</sub> standard gas.

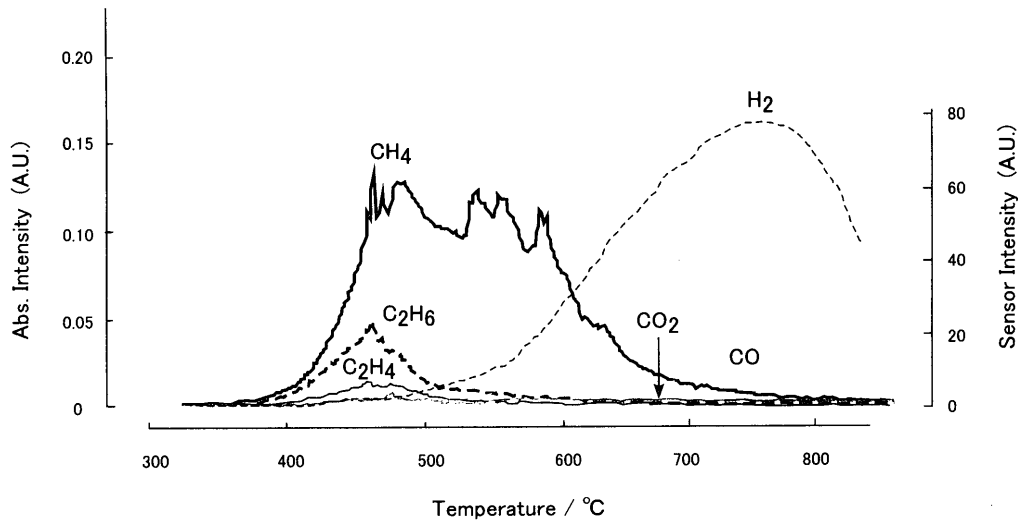


Fig. 5. Plug flow profile of gas generated from Gooneyella coal.

とした。

### 3.3.2 キャリヤース条件

キャリヤース条件はガスの圧力、流量によって調整した。本実験においては、ガス発生時の *in-situ* 情報を把握するべく測定セル内のガスの滞留をなるべく避けるため、ガス搬送を速くすることが望ましい。そこで、Fig. 1のシステムにおける最大流速を測定しこれを搬送条件とした。その結果、キャリヤースガスの流速は 60 ml/min (ガス圧：0.15 MPa) となり、測定中はこれが一定に保たれるようにフローコントローラで制御した。

### 3.4 石炭の加熱実験

Go, Wi炭を加熱した際に発生するガスの挙動を調べた。その結果を Fig. 5, Fig. 6にそれぞれ示した。

#### 3.4.1 ガスモニタリングシステムの正確さ

石炭の熱分解によるガス発生は、同時に石炭自身の重量

が減少することを意味する。このことを利用し、本ガスモニタリングシステムの正確さをマテリアルバランスの観点から検証した。石炭の重量減少は、Go, Wi炭それぞれを 3°C/min で 700°C まで加熱して熱重量測定した。そのパターンを Fig. 7 および Fig. 8 に示す。石炭を加熱した場合、揮発分としてガスの他にタール発生するが、揮発分に占めるタールの発生率は Go炭の場合は約 20%、Wi では約 40% 程度でガス発生が重量変化には支配的であると考えられる。また、700°C までの温度域で発生するガス成分の中で、石炭試料の重量変化に最も影響するものは比重や発生総量から CH<sub>4</sub> であると考えられる。以上のことを考慮して、両石炭の CH<sub>4</sub> 発生と TG による重量変化の測定結果を比較すると、両者は良い一致を示した。このことから、本システムで測定されるガスの挙動は石炭の熱分解反応の結果をそのまま測定できていることが確認され、定量的に反応を解

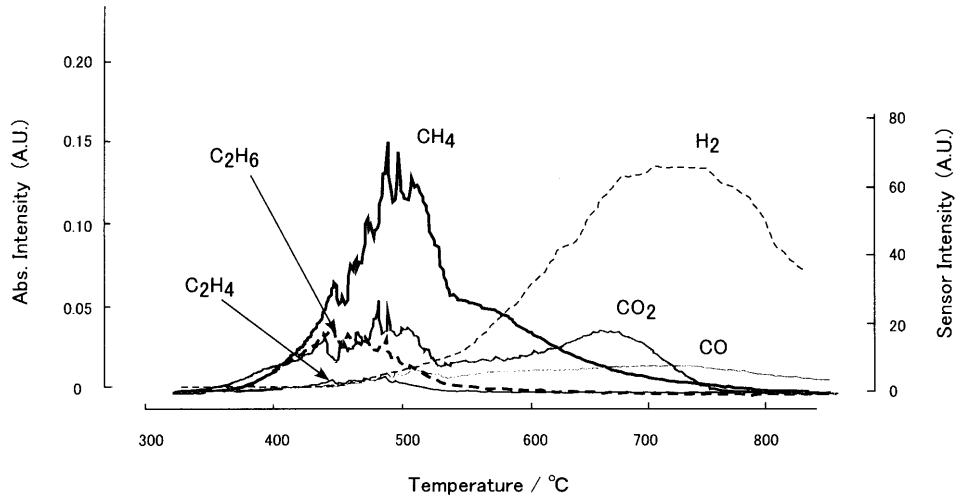


Fig. 6. Plug flow profile of gas generated from Witbank coal.

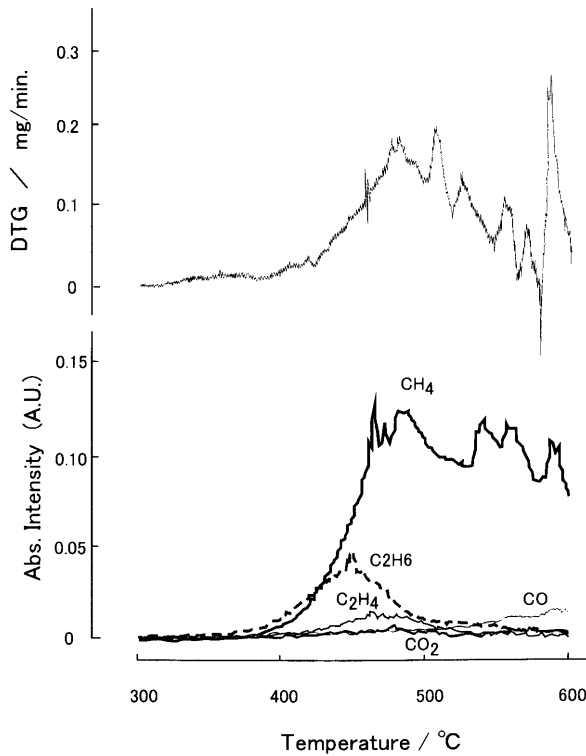


Fig. 7. Comparison of profile between gas monitoring and TGA (Go).

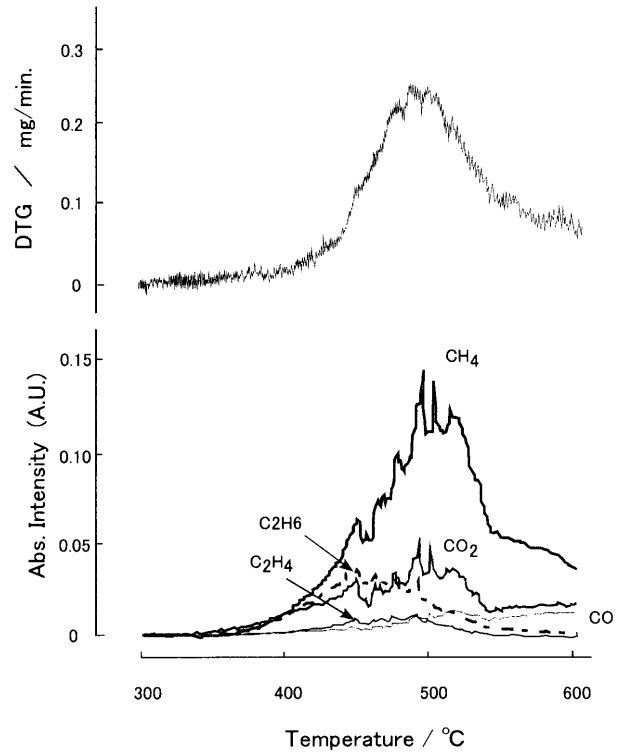


Fig. 8. Comparison of profile between gas monitoring and TGA (Wi).

析することが可能であることが明らかとなった。

### 3・4・2 連続ガスモニタリング結果による熱分解反応の推定

今回測定した石炭の発生ガス挙動から、各熱分解反応の推定を試みた。以下、各温度域でのガス発生機構について考察結果を示す<sup>7)</sup>。

#### (1) 300~600°C

石炭の軟化溶融、再固化が起こるこの温度域では、多種のガスの発生が同時に起こっていることが確認された。ガス発生はGo炭と比べてWi炭の方が低温から始まっており、流動性評価における軟化溶融開始温度と一致している。

一方、石炭の再固化は約500°Cでほぼ終了するが、その後もガス発生は継続している。

低級炭化水素のCH<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>は550°Cまでは脂肪族側鎖が分解して生成されたものが支配的であると考えられることができる。それ以降は、芳香族性のメチル基が分解によりCH<sub>4</sub>になって発生してきたと推察できる。600°C程度までGo炭からはCH<sub>4</sub>の発生ピークが認められるが、Wi炭550°C近傍から急激に発生がなくなっている。Go炭に芳香族性のメチル基が多く存在することが予想されるが、詳細は検討中である。

また、このときWi炭ではCH<sub>4</sub>発生に対応してCO<sub>2</sub>が発

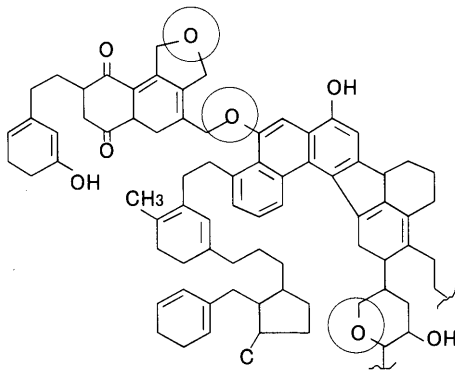


Fig. 9. Shinn's model (partial).

生している。Wi炭にはO/Cの比較からも、例えばFig. 9に示したShinn<sup>8)</sup>が提唱している石炭構造のモデルにあるような脂肪族側鎖とOを介した部分が多く含まれていることが予想できる。上記の現象は、このような部分の解裂反応が進行した結果を示しているのではないかと考えることができる。なお、この場合、COとしてではなくCO<sub>2</sub>として発生する理由については今後検討が必要である。

#### (2) 600~800°C

石炭の再固化が進むこの温度域では、主なガス成分は、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、COそしてH<sub>2</sub>である。CH<sub>4</sub>は600°C以下の温度域より引き続き発生し、徐々にその量が少なくなっている。

この温度域においてもCO<sub>2</sub>の発生挙動は両石炭間で大きく異なることが分かった。CO<sub>2</sub>は元素組成からもWi炭がより発生量が多いのは妥当であると考えられるが、その発生挙動は400~550°CのCH<sub>4</sub>発生に伴う温度域と、700°C程度の二つの温度域に大きなピークを持つことが明らかとなった。高温側のピークはエステルの分解および石炭中に含まれる炭酸カルシウムの分解による脱炭酸反応を示していると考えられる。

H<sub>2</sub>は両石炭種とも700°C近傍にピークを持つ発生挙動を示した。再固化過程における芳香環の縮合が進む結果放出されたH<sub>2</sub>であると考えられる。

## 4. 結言

試料を電気炉で加熱し、発生するガスをキャリアーガスで直接FT-IRおよび水素センサの検出器に導入して連続測定する技術を確認した。この方法を用いた実験により、以下のことが明らかとなった。

(1) この技術によれば、石炭の加熱分解にかかわるガス発生挙動を室温から1000°Cにわたる広い温度範囲で簡単にモニタリングすることが可能である。さらに、秒単位の優れた時間分解能により、反応の進行をリアルタイムで把握することもできる。

(2) 性質の異なる二種の石炭を用いて行った加熱実験では、それぞれのガス発生挙動に違いがあることが明らかとなり、その発生温度や発生量からガス化の素反応や石炭の化学構造などを解析できる可能性が示された。

## 文 献

- 1) JIS M 8801: 石炭類の試験方法, 日本規格協会, 東京, (1993).
- 2) K.Saito, K.Kanehashi and I.Komaki: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **44** (2001), 23.
- 3) H.Juntgen and K.H.van Heek: *Fuel*, **47** (1968), 103.
- 4) D.W.van Krevelen: *Coal*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1961), 269, 302.
- 5) T.Takarada, N.Goto, K.Morishita, K.Hayashi, H.Katahira and H.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 388.
- 6) Y.Hayakawa, A.Ono, K.Senoo and S.Mukawa: *Bunseki Kagaku*, **39** (1990), 617.
- 7) K.Mae: *J. Jpn. Inst. Energy*, **75** (1996), 167.
- 8) J.H.Shinn: *Fuel*, **63** (1984), 1188.