

配合炭の熱軟化性における配合比と昇温速度の相互関連

鷹背 利公*・正木 健介*・吉田 貴紘*・花岡 浩二*²・土橋 厚*³

Interrelation between Blend Ratio and Heating Rate on Thermoplasticity of Coal Blends

Toshimasa TAKANOHASHI, Kensuke MASAKI, Takahiro YOSHIDA, Koji HANAOKA and Atsushi DOBASHI

Synopsis : Thermoplasticity for coal blends of a high-caking Goonyella coal and a slightly-caking Witbank coal was evaluated by a dynamic viscoelastic technique using a temperature-variable rheometer. At several blend ratios, effect of heating rate on the thermoplasticity for blends was investigated. At a heating rate of 3°C/min, for the coal blends containing 50% Witbank coal, the thermoplasticity was almost the same as Witbank coal alone, suggesting that Witbank coal has any negative effect for thermoplasticity of the blends with Goonyella coal. In contrast, in the cases of less than 30% Witbank coal contained, a sufficient thermoplasticity to produce metallurgical cokes was observed. On the other hand, when the heating rate was increased to 10°C/min, even for the blend containing 70% Witbank coal, a high thermoplasticity was obtained. This result indicates that the slight increase in heating rate greatly affected the thermoplasticity of coal blends. In addition, it is suggested the coal blend containing 70% slightly-caking Witbank coal can be used for cokemaking, when the heating rate is increased to 10°C/min during heating.

Key words: dynamic viscoelasticity; thermoplasticity; coal blend; heating rate; blend ratio.

1. 緒言

今後のコークス製造プロセスにおいて、原料炭の資源量不足およびそれに伴う価格の高騰が予想されることから、粘結性の低い非微粘結炭をできる限り多く用いる製造プロセスの開発が急務とされている。そうした非微粘結炭を用いる場合、通常粘結性の高い原料炭と幾つか配合して用いる方法が実施されており、その観点から配合炭の熱軟化性を評価することは、非微粘結炭を多く含む配合炭から良質のコークスを製造するために、極めて重要な課題である。しかしながら、現行のプロセスでの配合評価は、経験的な知見に頼っているのが現状である。今後多種多様の非微粘結炭を効率的に用いるためには、各石炭試料の組合せから生ずる石炭同士の物理的・化学的相互作用を理論的に明らかにし、安定して良質なコークスを製造するための配合技術(理論)が必要である。

Clemensらはいろいろな配合炭を試料としてギーセラ-流動度測定を行い、各石炭の流動性の挙動からそれらの配合炭の流動度を予測することを試みた¹⁾。その結果、幾つかの配合炭に対してはほぼ予測可能であったものの、元々の石炭の流動温度範囲も異なることなどから、幾つかの配合試料に対しては予測に限界があることを示した。Sakurovsら²⁾は、高温¹H NMR測定法を配合炭に適用し^{2,3)}、

配合炭試料を用いた時の昇温過程におけるプロトン運動性(実測値)と、各石炭の測定結果から計算される運動性(計算値)を比較することで、種々の配合炭における相互作用の程度を評価した。その結果、瀝青炭同士の配合では正の相互作用が観測された一方で、亜瀝青炭や褐炭を含む系では負の相互作用となることを報告している。このように、いろいろな炭種を用いる配合炭では、各石炭の流動温度範囲や流動性の大小も異なること等から、配合による効果の正負までも異なることが分かっており、その組合せやプロセス条件の制御により、いかに配合の効果を最大限利用して、軟化溶解性を高めることができるのかということが重要になってくる。

著者らはこれまで、in-situの昇温条件下で石炭の熱軟化性を精度良く測定する手法として、動的粘弾性測定法を開発し⁴⁾、非微粘結炭を含む多くの炭種に対して高感度で評価できることを報告している^{5,6)}。また、粘結炭:非微粘結炭50:50の配合炭に対しても、この手法で熱軟化性の評価が可能であることを確認している⁷⁾。

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用い、それらの配合比を変えた配合炭を試料とし、いろいろな昇温速度での動的粘弾性測定を行った。その結果をもとに配合炭の熱軟化性に及ぼす配合比と昇温速度の相互関連を詳細に検討した。

平成16年1月13日受付 平成16年4月26日受理 (Received on Jan. 13, 2004; Accepted on Apr. 26, 2004)

* 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 JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab., JFE Steel Corp.)

* 3 新日鐵化学 (株) コールケミカル事業部 (Coke & Coal Tar Chemicals Div., Nippon Steel Chemical Corp.)

2. 実験方法

粘結炭であるグニエラ(Goonyella)炭, 非微粘結炭であるウィットバンク(Witbank)炭を試料として用いた。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に元素・工業分析値を, Table 2に粘結性パラメータを示す。配合炭は, 各配合比(重量比)の石炭試料をメノウ乳鉢で均質に混合することで得られた。

動的粘弾性測定は, レオメータ(Rheometrics, ARES 2K-STD)を用いて行った。試料炭0.8gを20MPaの圧力でペレット成型し(半径20mm, 厚さ約2mm), それを半径25mmの平行板プレートに挟み, 下部プレートに歪み(0.1%)を周波数(1Hz)でかけることにより, 昇温速度3~80°C/minで, 300~500°Cの温度範囲で測定を行った⁸⁾。

試料が線形的粘弾性挙動を示すと仮定した場合, 試料に微小歪みを正弦的に

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \dots\dots\dots (1)$$

と与えたとき, 応力σは,

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \dots\dots\dots (2)$$

となり, 応力と歪みには位相差δを生じる。ここで, 式(2)は次のような二成分に書き換えられる。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta \\ &= \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

すなわち, 歪みと同位相である第一項と, それより90°位相が遅れた第二項である。

ここで,

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \dots\dots\dots (4)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \dots\dots\dots (5)$$

であり, G'を貯蔵弾性率とよび弾性的性質を, G''を損失

弾性率とよび, 粘性的性質を示す。

また, 両者の損失正接は(6)式で表される。

$$\tan \delta = G'' / G' \dots\dots\dots (6)$$

このtan δは, 試料のギーセラ-最高流動度と相関するパラメータであることが分かっている⁸⁾。この粘弾性測定法によりこれまでギーセラ-流動度測定では評価が困難であった広範囲の石炭の熱軟化性評価が可能であることを報告している^{4,5)}。測定法の詳細は別報に記述されている^{5,8)}。

3. 結果および考察

3.1 昇温速度の影響

Fig. 1に昇温速度3°C/minにおける各単味炭の粘弾性測定によるG'の変化を示す。グニエラ炭に対して450°C辺りをピークとする大きなG'の減少は, この石炭の熱軟化性の大きさを表している。一方でウィットバンク炭ではそのピークが420~430°C域で見られ, そのピークの大きさもグニエラ炭に対してかなり小さいことが分かる。ウィットバンク炭のギーセラ-最高流動度は431°Cで0.9(Log ddpm)であり, 回転数で表すと数回転となり測定感度が低い。一方, この粘弾性測定では, Fig. 1に示したように, こうした非微粘結炭に対してもピークを与え, その大小から精度良く熱軟化性の評価が可能である。

Fig. 2には各単味炭を80°C/minの高速昇温下で加熱した際の粘弾性結果を示す。これまでの研究において, 石炭の熱軟化性を向上させる方法として, 昇温速度を増加させる

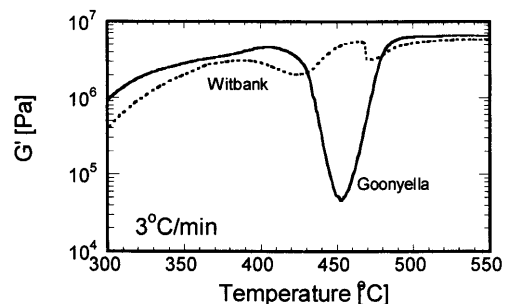


Fig. 1. Profile of elastic modulus G' for original coals under 3°C/min.

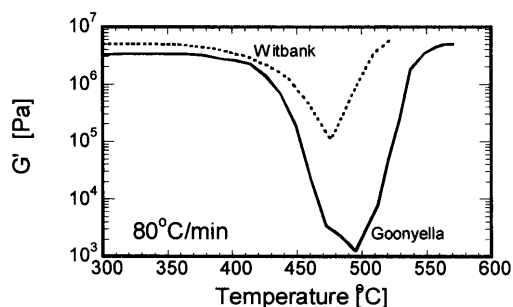


Fig. 2. Profile of elastic modulus G' for original coals under 80°C/min.

Table 1 Ultimate and proximate analyses of coals.

Sample	Ultimate analysis (wt%, daf)					Proximate analysis (wt%, db)		
	C	H	N	S	O ^a	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

^a By Difference.

Table 2 Caking properties of coals.

Sample	Softening temperature	Maximum fluidity temperature	Resolidification temperature	Log (Max. fluidity) (DDPM)	Total dilatation (%)
	(ST, °C)	(MFT, °C)	(RT, °C)		
Goonyella	406	463	498	3.1	162
Witbank	406	431	458	0.9	0

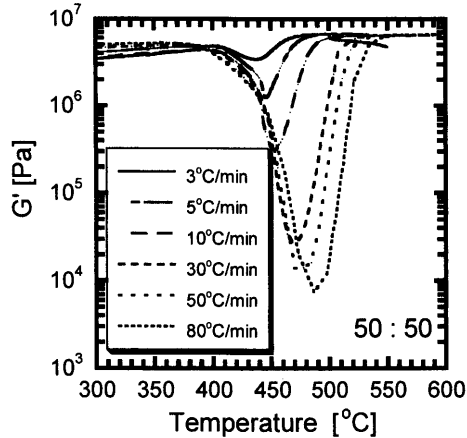


Fig. 3. Effect of heating rate on thermoplasticity of the 50 : 50 blend.

方法が提案されている^{9,10})。Fig. 2に示すように、グニエラ炭、ウィットバンク炭とも熱軟化領域でのピークが大きくなり、軟化性が大きく向上していることが分かる。また興味深いのは、各石炭とも熱軟化領域の温度範囲が高温域にシフトし、結果として両炭ではほぼ同じ温度域で軟化しているのが分かる。配合炭の熱軟化性における昇温速度の効果において、このような両者の軟化領域の重なりは非常に重要である。詳細は後述する。

Fig. 3は50:50配合炭の G' の変化に及ぼす昇温速度の効果を示している。3°C/minではその挙動がFig. 1で示したウィットバンク単味炭の結果に良く似ている。昇温速度の増加とともに、軟化域のピークの大きさが徐々に増加するとともに、Fig. 2で見られた単味炭の場合と同様に、そのピークが高温側にシフトしていく様子が見られる。また2点興味深いことが図から読み取れる。1つは軟化が開始する温度が昇温速度に因らずほぼ400°C近傍であること、またもう一つは軟化領域を過ぎた再固化後の G' の値が、これも昇温速度に影響されず一定値を示すことである。前者は、石炭の軟化開始温度が各試料に固有の構造変化で決まっていることを示すものであり、また後者は、軟化流動性の大小に関わらず、再固化後の試料の G' (弾性成分)には影響を及ぼしていないことを示唆している。さらにこの再固化時の G' の値も $10^5 \sim 10^6$ であったことから、各試料の状態は再固化時においても完全弾性体とはなっていないことが分かる。一般に流動度の大小とコークス化性には関連があることが知られており、再固化時の化学構造・物理構造も異なることが予想され、特にコークス強度の発現との関連など、さらに詳細な検討が必要であろうと思われる。

3.2 配合比の影響

昇温速度3°C/minの時の各種配合炭の G' の変化をFig. 4に示す。各種配合炭(各単味炭の場合を除く)の熱軟化域のピーク位置を見ると、50:50配合炭では、グニエラ単味炭で見られる450°C付近の大きなピークは全く見られず、

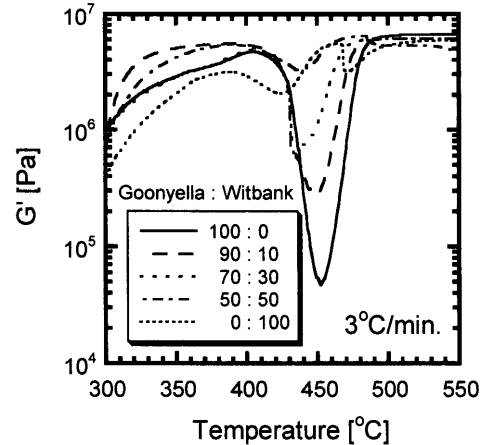


Fig. 4. Effect of blend ratio on thermoplasticity of the coal blends under 3°C/min.

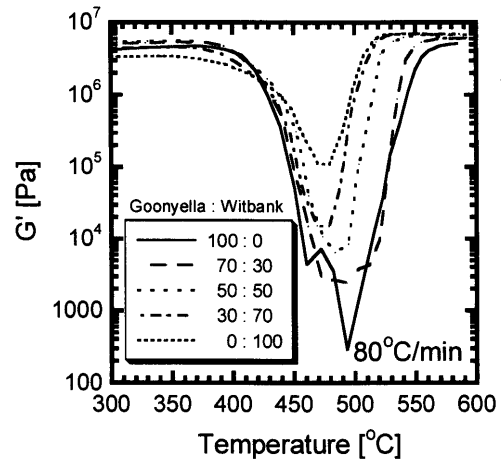


Fig. 5. Effect of blend ratio on thermoplasticity of the coal blends under 80°C/min.

逆にウィットバンク単味炭での G' の熱軟化域のピークよりも小さくなっている。これは、Fig. 1に示したように、両石炭の熱軟化温度域が元々異なることから、ウィットバンク炭が本来軟化する領域では、グニエラ炭自身が未だにほぼ固体状態であるためにイナータ的に働き、結果としてウィットバンク炭そのものの軟化性も失われたものと考えられる。一方、Fig. 4からグニエラ炭が70%、90%存在する配合炭では、グニエラ炭本来のピークが見られることが分かる。以上の結果から、3°C/minの低速昇温下では、グニエラ粘結炭を70%以上混在させる必要があることが明らかとなった。

同様の配合比の影響を80°C/minの高速昇温下で検討した際の結果がFig. 5に示されている。Fig. 2ですでに述べた通り、この高速昇温下ではウィットバンク単味炭でも大きな熱軟化性を示し、各配合炭でもすべて大きなピークが得られているのが分かる。そのピークの大きさはグニエラ炭の割合とともに増加し、またその軟化温度域も徐々にグニエラ単味炭の高温域にシフトしていることが分かる。これはFig. 4での低速昇温の挙動と異なっている。すなわち、高速昇温の場合、Fig. 2で示した通り、両者の軟化温度域

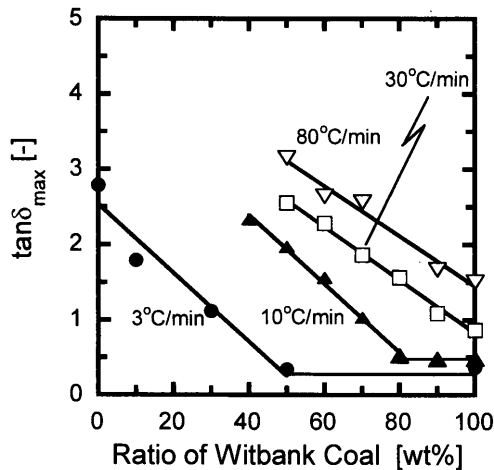


Fig. 6. Interrelation between blend ratio and heating rate on thermoplasticity of the coal blends.

が重なることから、両者とも流動状態にあるために相互作用し、結果として配合比の変化に伴い連続的な軟化温度域のシフトが見られたものと考えられる。なお、配合比を変化させた場合でも、再固化温度以降での G' 値はほぼ同じ値になっており、Fig. 3 で見られた場合と同じ結果となった。

3.3 熱軟化性における配合比と昇温速度の関連

以前の報告から、動的粘弾性測定で得られる $\tan \delta$ の最大値（試料によりその時の温度は異なる）が、ギーセラ最高流動度と良く相関し、各試料の熱軟化性を定量評価する際の良い指標となることが分かっている^{5,8)}。また、これまでの単味炭での結果から、 $\tan \delta > 1$ 、すなわち粘性項 G'' が弾性項 G' より大きくなった場合に、粘結性として十分な熱軟化性を示すことが知られている^{5,8)}。

そこで、本研究で行った昇温速度と配合比の結果を、この $\tan \delta_{\max}$ で整理したものが Fig. 6 である。この図から、各配合炭の熱軟化性が昇温速度と配合比で綺麗に整理できることが分かる。 $\tan \delta_{\max} > 1$ という条件で見ると、非微粘結ウィットバンク炭を混在できる割合は、3°C/min では30%以下であるものの、昇温速度を10°C/min にすることで大きな違いが表れ、70%のウィットバンク炭の混在でも十分な熱軟化性を示すことが示唆された。さらに30°C/min では90%の混在でも高い $\tan \delta_{\max}$ となっていることが分かる。このように熱軟化性に及ぼす効果として最も大きいのは昇温速度であり、従来のコークス製造プロセスでの3°C/min では30%程度しか非微粘結炭を混在できない系においても、10°C/min まで増加させることで70%までの混在が可能であることを示唆している。この昇温速度の大きな効果は、Fig. 2 の説明で述べた通り、昇温速度の増加による各

単味炭の熱軟化性の向上と、その軟化温度域の拡大による各石炭の軟化温度の重なりから生ずる相乗効果に起因するものと考えられる。また、同じ昇温速度における配合比の影響も大きく見られ、例えば Fig. 6 から、10°C/min の昇温速度での80%ウィットバンク配合炭では、その $\tan \delta_{\max}$ はウィットバンク単味炭とほぼ同じであるのに対して、10%減らした70%配合炭では $\tan \delta_{\max} > 1$ で十分な軟化性を示している。さらにその配合比の影響は図の傾きから、3°C/min、10°C/min の比較的低速条件下で顕著に見られている。このことは、高速昇温下になるほど上述の相乗効果が増し、相対的に配合比の影響を受けにくくなっているためと考えられる。

4. 結論

グニエラ粘結炭、ウィットバンク非微粘結炭からの配合炭を試料として、昇温速度とそれらの配合比を変えた動的粘弾性測定を行い、配合炭の熱軟化性に及ぼす昇温速度と配合比の影響について、またそれら効果の相互関連について検討した。その結果、昇温速度3°C/min の低速昇温では、十分な熱軟化性を得るためにはウィットバンク炭の混在量は30%程度が限界であるのに対して、昇温速度を10°C/min に増加させることで、その許容量は70%まで増加できることが示唆された。昇温速度が配合炭の熱軟化性に与える効果は、昇温速度の増加による各単味炭自身の熱軟化性の向上と、それらの軟化温度域の拡大による重なりから生ずる相乗効果に起因するものであると結論された。

本研究は、社団法人日本鉄鋼協会の支援により、「劣質炭対応型コークス化技術研究会」のもとに実施されたものである。

文 献

- 1) A.H.Clemens and T.W.Matheson: *Fuel*, **74** (1995), 57.
- 2) R.Sakurovs: *Fuel*, **76** (1997), 623.
- 3) R.Sakurovs: *Fuel*, **79** (2000), 379.
- 4) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino and K.Kato: *Fuel*, **78** (1999), 865.
- 5) T.Yoshida, M.Iino, T.Takanohashi and K.Kato: *Fuel*, **79** (2000), 399.
- 6) T.Yoshida, M.Iino, T.Takanohashi and K.Kato: *Energy Fuels*, **15** (2001), 170.
- 7) T.Yoshida, T.Takanohashi, M.Iino and K.Kato: *Fuel Proc. Technol.*, **77/78** (2002), 275.
- 8) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, H.Kumagai and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 30.
- 9) P.Ferrero: *Schweiz. Ver. Gas-u. Wassertsch. Monatsbull.*, **30** (1950), 275.
- 10) 千葉忠俊, 池田素直, 真田雄三: コークス製造のための乾留制御部会報告書, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1989), 55.