

セミコークスの構造分析に基づく配合効果の検討

貴傳名 甲*・松本 浩司*・野村 正勝*・齋藤 公児*²

Evaluation of Blending Effect Based on the Structural Analysis of Semicoke

Koh KIDENA, Koji MATSUMOTO, Masakatsu NOMURA and Koji SAITO

Synopsis : In order to evaluate effects of low-quality coal on blending with good-quality coal for the purpose of making metallurgical coke, thermal decomposition behavior of coal blends was analyzed and the structural features of semicoke samples obtained by the heat treatment of single coal or coal blends were evaluated by solid-state NMR. Thermal behavior of coal was examined by thermogravimetric analysis, the results showing synergistic effects: blending poor-quality low rank coal with good-quality coal tended to promote thermal decomposition reaction, while blending poor-quality high-rank coal will suppress pyrolysis. NMR measurements both with single pulse excitation mode and with dipolar dephasing mode gave the distribution of various types of carbon in detail so a fraction of bridgehead aromatic carbon to total aromatic carbon could be evaluated, this being an index of the size of polycondensed aromatic hydrocarbon which would be contained in the semicoke samples. The structural parameters and the size of polycondensed aromatic hydrocarbon unit was compared between semicoke sample derived single coal and that from blended coal, the results clearly indicating synergistic blending effect. Although two different behavior was observed for two different coal blends, both cases had positive effects on the development of aromatic ring size during heating.

Key words : plasticity; structural analysis; NMR; blend.

1. 緒言

高炉を用いた製鉄プロセスで使用されるコークスは、石炭の中で原料炭と呼ばれる種類の石炭から適切なコークス化、すなわち乾留過程を経て製造されている。コークス製造に適した石炭（原料炭）の質はコークスの性状に直接的に影響するため、コークス製造に使用される石炭の種類は選定され、配合されている。しかしながら、石炭資源全体から考えると原料炭の量は非常に限られており、現在のコークス製造プロセスに適した原料炭の資源量は逼迫している。このことから、劣質な石炭の使用割合を増やすことが一方で要請とされており、そのための方策として、劣質な石炭の改質やコークス化過程そのものの構築もしくは改善についての検討が考えられるようになってきた¹⁾。科学的視点から検討を進めるにあたって、これまであまり着目されていなかったコークス化過程の化学構造変化が研究対象の一つとして注目され、著者らのグループにおいて軟化溶解メカニズムに関する検討が行われた²⁾。本報では軟化溶解に関する検討に引き続き、固化後のセミコークスを対象にその構造分析を行った。特に二種の石炭を混合した場合に着目した。配合による化学反応への効果を調べるため、まず熱重量分析による揮発分の放出挙動を観測した。揮発分の放出の一部は石炭中に元来含まれるガスや低分子成分の蒸発によるが、大部分は熱による結合の開裂に基づく熱

分解生成物の放出である。従って、それぞれの石炭の構造に特有の熱分解反応が重量の減少を引き起こし、配合炭の重量減少挙動は石炭の配合における分子レベルの相互作用効果を示唆するデータとなると考えられる。一方、熱処理により得られるセミコークスの構造分析として固体NMR測定を行い、構造に関するパラメータを導出することにより、配合のセミコークス構造に与える影響を議論した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として GNY, ENS, K-9 の記号で示す三種類の瀝青炭を用いた。このうち、GNY は良質な原料炭であり、ENS, K-9 は原料炭として用いるには質の悪い石炭である。これらの石炭の分析値を Table 1 に示すが、このうちギーセラー流動度に着目すると良質な原料炭である GNY 炭は高い値を示している。

石炭試料は粉炭（100 mesh 以下）を用いた。石炭の配合は粉炭を回転式の V 型混合器中で 60 分間混合することにより行った。

石炭の熱処理は石炭 5g を石英管に充填し、これをステンレス製の密閉容器に入れた後、ステンレス容器を電気炉に挿入し 3K/min の昇温速度で加熱した。所定温度に到達したのちステンレス容器を水冷することにより加熱を中止

平成 17 年 6 月 29 日受付 平成 17 年 8 月 26 日受理 (Received on June 29, 2005; Accepted on Aug. 26, 2005)

* 大阪大学 (Osaka University, 2-1 Yamada-oka Suita Osaka 565-0871)

*2 新日本製鐵 (株) (Nippon Steel Corp.)

Table 1. Analytical data for the sample coals.

	Elemental anal. (wt%, daf. basis)					H/C	Gieseler
	C	H	N	S	O		Fluidity (ddpm)
GNY	88.0	5.0	1.9	0.5	4.6	0.68	912
ENS	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6	0.75	21
K-9	90.9	4.6	0.9	0.1	3.5	0.61	25

し、セミコークスを得た。

2.2 熱重量分析

熱重量分析は乾燥した粉炭 (-100 mesh) 約 10 mg を用い、島津製作所製 TGA-50H により行った。100 mL/min の窒素流通下、3 K/min で 1000°C まで昇温し、その重量を 0.1 秒ごとに観測した。石炭を加熱するとガスや揮発成分の放出による重量減少が観測されるが、このようにして得られる重量減少曲線を時間微分することによって重量減少速度曲線が得られる。重量減少は単調であり、多くの石炭では 400~500°C に重量減少速度のピークが見られる。

2.3 固体 NMR 測定

固体 NMR 測定は乾燥した粉炭約 100 mg を専用の測定チューブに充填し、装置として Chemagnetics CMX-300 を用い SPE (single pulse excitation)/MAS (magic angle spinning) 法ならびに SPE/MAS に DD (dipolar dephasing) を併用した方法によりスペクトル測定を行った。得られたスペクトルはスペクトル処理のための GRAMS/AI ソフトウェアを用いてカーブ分割処理を行った。DD 法から得られたスペクトルについては既報^{3,4)}に示されている方法を参考にデータ解析を行い、炭素分布を求めた。ここで、炭素分布とは、石炭中に含まれる多種多様な炭素の種類別割合を示しており、石炭が若干の酸素官能基（そしてさらに少量の窒素および硫黄を含む構造）を伴った芳香族および脂肪族炭化水素から成るという事実に基づいて炭素の種類が分別されている。炭素種はカルボニル炭素 (C=O)、カルボキシル炭素 (C(=O)O)、酸素と結合した芳香族炭素 (Ar-O)、炭素と結合した芳香族炭素 (Ar-C)、内部・橋頭芳香族炭素 (BH)、水素と結合した芳香族炭素 (Ar-H)、酸素と結合した脂肪族炭素 (Al-O)、メチレン炭素 (CH₂)、メチル炭素 (CH₃) のように分別される。

3. 結果と考察

3.1 試料石炭のキャラクタリゼーション

石炭の特徴を把握するためには通常、元素分析値を用いるが、さらに詳細な化学構造上の差をイメージするためには詳しい分析が必要である。ここではその一手法として固体 NMR による分析を行った。SPE/MAS および SPE/DD/MAS 法によるスペクトル分析と得られたデータ解析より求められた、炭素分布を Table 2 に示す。

炭素分布のデータから各石炭の構造上の特徴を知ること

Table 2. Carbon distribution (%) of the original coals obtained by NMR measurements and data analyses.

	C=O	C(=O)O	Ar-O	Ar-C	BH	Ar-H	Al-O	CH ₂	CH ₃	χ_b
GNY	0.3	1.5	6.6	17.0	30.3	28.4	1.4	8.9	5.6	0.37
ENS	1.2	2.8	11.6	15.7	18.3	29.6	3.7	12.4	4.7	0.24
K-9	0.1	0.5	3.4	16.5	38.3	29.6	0.4	6.1	5.1	0.44

C=O : carbonyl, C(=O)O : carboxyl, Ar : aromatic carbons, BH : bridgehead and internal aromatic carbons, Al : aliphatic, χ_b = BH / Ar

ができる。ENS 炭は三種類の石炭のなかで最も脂肪族炭素に富むとともに、酸素官能基（ヒドロキシル基、エーテル結合、カルボキシル基）も多い。K-9 炭は Table 2 の中の BH (bridgehead) すなわち内部・橋頭芳香族炭素が最も多く、縮合した芳香族炭素成分が多いことがわかった。この縮合芳香環のサイズをイメージできる数値として、Table 2 の中で χ_b という計算値を示した。この値は内部・橋頭芳香族炭素/全芳香族炭素により計算され、ベンゼンでは 0、ナフタレンでは 0.2 (=2/10)、アントラセンでは 0.285 (=4/14) などのように芳香環のサイズと関係がある^{3,4)}。この数値は K-9 > GNY > ENS の順であり、それぞれの石炭に含まれる芳香環の平均サイズもこの順番で減少する。

3.2 熱重量分析による熱分解挙動の評価

本研究で用いた三種類の瀝青炭の熱重量分析を行ったところ、ENS 炭では 300°C、GNY および K-9 炭では 400°C 付近から重量減少が始まり、400~500°C に重量減少速度の最大値を示した。GNY+ENS (1:1, 重量比) ならびに GNY+K-9 (1:1, 重量比) の重量減少速度曲線を、それぞれの石炭を単独で分析した場合とそれらのデータから計算される値と併せて Fig. 1 に示す。

配合炭の重量減少速度曲線について、実測データと計算データ（単味炭の分析値から求められるデータ）を比較すると、互いにはほぼ重なったが重量減少速度の最大値に相当する温度領域で有意差が観測された。GNY 炭と ENS 炭の配合の場合、実測値が計算値を上回っており、この温度領域で揮発放出が促進されていることがわかる。1000°C までの重量減少割合についても調べたところ、実測値 27.2% に対して計算値は 26.8% であり、やはり実測値が計算値よりも大きいという結果であった。一方、GNY 炭と K-9 炭の配合では、重量減少速度曲線のピーク付近で実測値 < 計算値となり、GNY+ENS の配合とは逆の傾向を示した。1000°C までの重量減少割合は、実測値 18.1% に対して計算値は 19.1% であり、この場合は揮発分の放出が抑制されることがわかった。一方、600°C で熱処理して得られたセミコークスの収率 (Table 3) においても、GNY+ENS の組み合わせでは、単味炭から推測される値と比べて配合炭のセミコークス収率は低く、熱分解が促進される傾向が見られた。これらの結果は ENS 炭、GNY 炭、K-9 炭に含まれる成分が分子レベルで相互作用し、熱分解反応に影響が現れたものと考えられる。この考察については後述する。

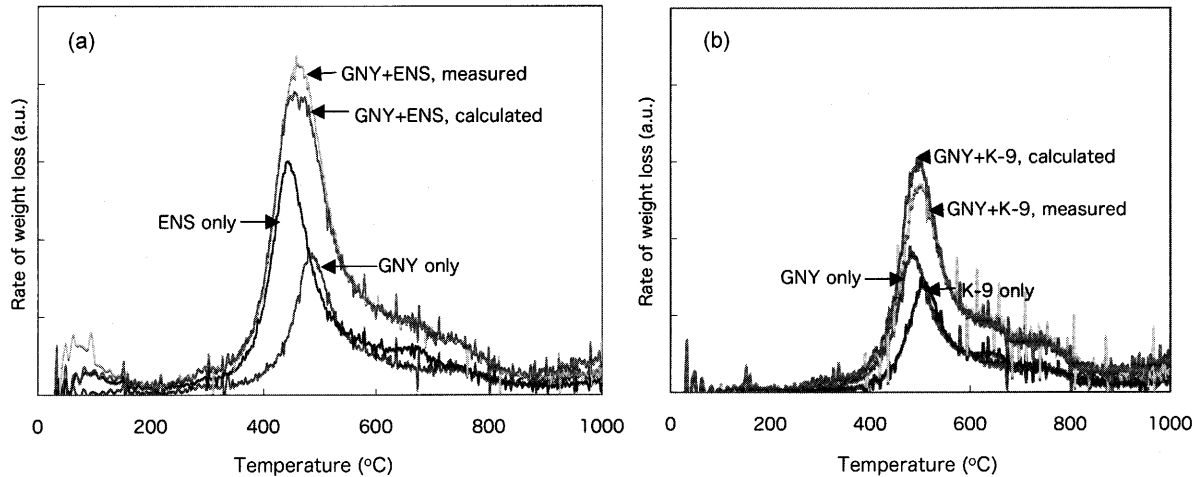


Fig. 1. The results of thermogravimetric analyses of single coals and blended coals: (a) GNY+ENS, (b) GNY+K-9.

Table 3. Yield of the semicoke samples obtained by heat-treatment of single coals and blended coals at 600°C.

	Yield (wt%)
GNY-600	89.6
ENS-600	78.4
K-9-600	90.9
GNY+ENS-600	82.3
calc.	84.0
GNY+K-9-600	90.5
calc.	90.2

3.3 固体NMR測定による配合効果の検討

コークスの強度を決定づける要因は必ずしも明らかにはなっていないが、その一つの因子として、コークス基質の化学構造が考えられる。コークスは非常に発達した多環芳香族炭化水素が配列したものと見なすことができるが、炭素原子が二次元に配列した結晶構造をなすグラファイトとは異なり芳香環の配列はある程度乱れている。このコークス成分のキャラクタリゼーションを行うためXRD (X線回折)⁵⁻⁷⁾, HRTEM (高解像度透過型電子顕微鏡)⁸⁻¹⁰⁾, ラマン分光法を用いたコークスの炭素結晶構造の観察¹¹⁻¹³⁾など、さまざまな分析手法による研究がある¹⁴⁻²⁰⁾。本研究では分析手法として有機化合物の分析に多用されるNMR¹⁴⁻¹⁶⁾を用いた。対象の試料としては、コークスになる前の段階として石炭が600°Cに加熱された段階のセミコークスに着目した。700°C以降は炭素化が進行して構造の発達したコークスが生成し、化学構造の評価が難しくなってくる。しかしながら、炭素化の進行の過程としてセミコークスの段階で芳香環の配列が揃っているか、多環芳香族部分の大きさが発達しているかという点を詳細に分析することでその後のコークスの質が予測できると考えられる。実際に、既報において²¹⁾500~700°Cで熱処理したセミコークスを分析した結果から、GNY炭とENS炭を

600°Cで加熱して得られるセミコークスの芳香環サイズを比べるとGNY炭セミコークスの方が大きく、700°Cで加熱して得られるセミコークスではその差が拡大する傾向にあり、その後のセミコークス構造の発達を予測できると考えられることから、ここでは600°Cのセミコークスの構造解析に焦点を絞って分析を行った。また、炭素材料の易黒鉛化性、難黒鉛化性の考え方と同様、コークスが生成する場合もセミコークスの段階での多環芳香族構造の発達はコークス構造に大きな影響をおよぼすと考えられる。

配合炭ならびに単味炭を600°Cまで加熱して得られるセミコークスの固体NMR測定結果ならびにデータ解析より求められた炭素分布をTable 4に示す。ここでは、計算値(表中のcalc.)として各々単独の石炭から得られるセミコークスの分析値を元に配合炭のセミコークス分析値を算出し、比較対象とした。

それぞれの石炭を単独で熱処理して得られたセミコークスの炭素分布のデータをみると、試料炭原炭ほどの差はないものの、ENS炭由来のセミコークスに酸素官能基が多く残存しており、芳香環サイズ(χ_b)は小さいことが明らかとなった。GNY+ENSの配合では、炭素分布の値のうち酸素と結合した炭素、すなわちC=O, C(=O)O, Ar-O, Al-Oは、計算値と比較して実測値はいずれも小さい値であった。これは、それぞれの石炭を単独で加熱した場合よりも多くのC-O結合が開裂していることを示している。セミコークスの元素分析を行い、C, H, N, S以外の差分として酸素%を算出したところ、GNY+ENSについて実測値3.6%、計算値(それぞれ単味炭セミコークスの分析値から得られる値)は3.9%であったことからC-O結合の開裂が促進されていることと一致する。先の熱重量分析の結果においてGNY+ENSの組み合わせでは熱分解が促進されていると推察したが、ここで得られた炭素分布は配合による熱分解反応の促進を支持している。一方、芳香環サイズと関連があるパラメータ χ_b の実測値は計算値よりもわずかなが

Table 4. Carbon distribution (%) of the semicoke samples obtained by heat-treatment at 600°C.

	C=O	C(=O)O	Ar-O	Ar-C	BH	Ar-H	Al-O	CH ₂	CH ₃	Σ _n
GNV-600	0.4	0.7	4.1	12.2	44.2	34.9	1.8	1.3	0.4	0.46
ENS-600	0.7	1.1	5.9	14.2	39.5	34.9	1.9	1.2	0.6	0.42
K-9-600	0.3	0.5	3.4	14.9	50.0	28.0	0.9	1.2	0.8	0.52
GNV+ENS-600	0.3	0.3	4.0	15.0	42.5	33.8	1.5	2.1	0.5	0.45
calc.	0.6	0.9	5.0	13.2	41.9	34.9	1.9	1.3	0.5	0.44
GNV+K-9-600	0.6	0.9	4.3	9.6	48.3	32.4	1.9	1.5	0.5	0.51
calc.	0.4	0.6	3.8	13.6	47.1	31.4	1.4	1.3	0.6	0.49

Table 5. Carbon distribution (%) of semicoke samples obtained by heat-treatment of blended coal consisting of three kinds of coals at 600°C.

	C=O	C(=O)O	Ar-O	Ar-C	BH	Ar-H	Al-O	CH ₂	CH ₃	Σ _n
GNV+ENS +K-9-600	0.1	0.2	3.2	13.2	50.3	29.6	1.4	1.5	0.7	0.52
calc.	0.5	0.8	4.5	13.8	44.6	32.5	1.5	1.2	0.6	0.47

ら大きく、配合によって芳香環の発達が促進される可能性が示唆された。これに対してGNV+K-9の配合についてそのセミークスの炭素分布を見ると、酸素と結合した炭素種は実測値の方がわずかに多く、この場合も熱重量分析の結果より熱分解が抑制されていると推察したことと一致する。芳香環サイズについてはGNV+ENSと同様、実測値は計算値よりも大きい値が得られた。

3.4 配合効果についての考察

熱重量分析による揮発分の放出挙動ならびに固体NMRによる炭素分布のデータから、配合した石炭からセミークスを調製した場合、加熱中に分子レベルでの相互作用が見られることが明らかとなった。特に熱分解挙動については、重量減少データとセミークス構造解析結果は対応しており、GNV炭に対して低ランク炭のENS炭を配合した場合には熱分解が促進され、高ランク炭のK-9炭は熱分解を抑制する傾向が見られた。このことについて、次のような現象が想定される。ENS炭は、その単味炭の熱分解挙動すなわち熱重量分析結果からわかるように、他の石炭と比べて低い温度で重量減少が始まる。これは低い温度で熱分解を起こす構造部位を持つことを示している。この温度ではGNV炭の熱分解はほとんど起こっていないと考えられるが、ENS炭由来の成分の熱分解が始まることによってラジカル（化学結合が開裂してできる中間体）が生成しこのラジカルがGNV炭成分の熱分解を誘起し、結果として揮発分放出が促進される、というものである。GNV+K-9炭の場合でも同様にGNV炭が先に熱分解を起こし、K-9炭の熱分解反応を促進する可能性も考えられるが、K-9炭は炭素含量が多く、また、原炭の構造解析結果 (Table 2) からK-9炭に含まれる縮合芳香環のサイズが比較的大きいことが分かっている。大きい芳香環はラジカルを収容して安定化する能力が高く、したがって、GNV+K-9の配合の場合、

熱分解によって生成したラジカルが比較的大きな芳香環によって捕捉され、再結合する反応が起こることによって揮発分の放出が抑制されると考えることができる。

コークス強度と関連すると考えられる芳香環のサイズについては、GNV+ENSの配合炭から得られるセミークスの分析値は単味炭セミークスの分析値から推測される値とほぼ変わらず、ENS炭の配合によって流動性が低下していると考えられるにもかかわらず、配合によって芳香環の発達は妨げられないことが明らかとなった。この組み合わせの配合では熱分解の促進効果が示唆されたが、このことによってそれぞれ単独の加熱の場合よりも流動性を促進する低分子成分の量が増加し、流動性の低下が抑えられた可能性も考えられる。GNV+K-9の組み合わせでは芳香環の発達が促される傾向が見られた。芳香環の発達は熱処理とともに進行するが、高い流動性をもつGNV炭は流動性に乏しい石炭よりも発達しやすい²¹⁾。その一因として、流動状態にあるときに芳香族分子が配列しやすく、適度な芳香環の配列が芳香環どうしの脱水素反応を促すという考えを提示した。K-9炭は原炭の状態と比較的大きな芳香環を持つが流動性に乏しいため芳香環の発達の度合いは小さく、GNV炭との配合によって芳香族分子の配列が起こる温度域が広くなり、わずかな効果ではあるが芳香環サイズの発達として現れたと考えられる。

GNV+ENS+K-9の3種の石炭を混合し、そのセミークスの芳香族サイズについて固体NMR測定によって調べたところ、Table 5に示した結果が得られた。この場合は、それぞれの石炭を単独で加熱して得られるセミークスと比較して配合炭の芳香環のサイズは大きくなっており、GNV炭に対して熱分解促進効果のあるENS炭とともに、原炭の状態で大な芳香環を有するK-9炭の両方を添加することによって、化学構造レベルでの相互作用によって芳

香環の発達に有利な状況が得られたものと考えられるが、現段階ではその詳細は明らかではない。

4. 総括

コークス製造にとって良質な石炭とされる GNY 炭に対して、劣質な石炭とされる ENS 炭および K-9 炭を混合し、セミコークスを調製するために加熱処理を行った場合の分子レベルでの相互作用を調べた。熱重量分析によって熱分解挙動を観測したところ、ENS 炭を混合した場合には熱分解の促進効果、K-9 炭は抑制効果が観測され、これらは分子レベルの熱反応を考慮すると理解でき、GNY+ENS の組み合わせにおいては、比較的低い温度で ENS 炭由来の成分が熱分解しはじめ、GNY 炭に多い移行性水素が消費される反応、GNY+K-9 の組み合わせにおいては K-9 が比較的大きな芳香環を持っており、これがラジカル中間体を安定化する反応が想定された。また、固体 NMR 分析によってセミコークスの化学構造の情報を得たところ、熱重量分析で得られた結果と同様に熱分解の促進および抑制効果が見られた一方、セミコークスに含まれる芳香環の平均サイズは配合によってほとんど変化しないかわずかに大きくなる傾向が見られ、石炭を配合し加熱したときの軟化溶融からコークス化初期段階で分子レベルの反応の影響が無視できないことが明らかとなった。

本研究は、日本鉄鋼協会の「劣質炭対応型コークス化技術研究会」の課題として行われたものであり、関係各位に謝意を表す。

文 献

- 1) 平成6年における重要なエネルギー関係事項, 日本エネルギー学会誌, **73** (1995), 601; 平成7年における重要なエネルギー関係事項, 日本エネルギー学会誌, **74** (1996), 492.
- 2) K.Kidena, S.Murata, M.Nomura: *Energy Fuels*, **10** (1996), 672; M.Nomura, S.Murata, K.Kidena, T.Chikada: *Tetsu-to-Hagané*: **82** (1996), 361.
- 3) M.S.Solum, R.J.Pugmire, D.M.Grant: *Energy Fuels*, **3** (1989), 187.
- 4) K.Kidena, K.Matsumoto, M.Katsuyama, S.Murata, M.Nomura: *Fuel Process. Technol.*, **85** (2004), 827.
- 5) B.Feng, S.K.Bhatia: *Carbon*, **40** (2002) 481.
- 6) R.H.Hurt, K.A.Davis, N.Y.C.Yang, T.J.Headley, G.D.Mitchell: *Fuel*, **74** (1995), 1297.
- 7) K.A.Davis, R.H.Hurt, N.Y.C.Yang, T.J.Headley: *Comb. Flame*, **10** (1995), 31.
- 8) H.-S.Shin, R.H.Hurt, N.Y.C.Yang: *Carbon*, **38** (2000), 29.
- 9) A.Sharma, T.Kyotani, A.Tomita: *Carbon*, **38** (2000), 1977.
- 10) A.Sharma, T.Kyotani, A.Tomita: *Fuel*, **78** (1999), 1203.
- 11) F.Haghserehsht, G.Q.Lu, A.K.Whittaker: *Carbon*, **37** (1999), 1491.
- 12) I.Snook, I.Yarovsky, H.J.M.Hanley, M.Y.Lin, D.Mainwaring, H.Rogers, P.Zulli: *Energy Fuels*, **16** (2002), 1009.
- 13) Y.Martin, R.García, R.A.Solé, S.R.Moinelo: *Energy Fuels*, **10** (1996), 436.
- 14) M.M.Maroto-Valer, C.J.Atkinson, R.R.Willmers, C.E.Snape: *Energy Fuels*, **12** (1998), 833.
- 15) M.S.Solum, A.F.Sarofim, R.J.Pugmire, T.H.Fletcher, H.Zhang: *Energy Fuels*, **15** (2001), 961.
- 16) J.Z.Hu, M.S.Solum, C.M.V.Taylor, R.J.Pugmire, D.M.Grant: *Energy Fuels*, **15** (2001), 14.
- 17) M.J.G.Alonso, A.G.Borrego, D.Alvarez, J.B.Perra, R.Menéndez: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59** (2001), 887.
- 18) N.V.Russell, J.R.Gibbins, J.Williamson: *Fuel*, **78** (1999), 803.
- 19) M.Shibaoka, Y.Ohtsuka, M.J.Wornat, C.G.Thomas, A.J.R.Bennett: *Fuel*, **74** (1995), 1648.
- 20) I.Suelves, M.J.Lázaro, M.A.Diez, R.Moliner: *Energy Fuels*, **16** (2002), 878.
- 21) K.Kidena, K.Matsumoto, S.Murata, M.Nomura: *Energy Fuels*, **18** (2004), 1709.