

# 劣質炭を多く含む配合炭の熱軟化機構解析

鷹嘴 利公\*・宍戸 貴洋\*・正木 健介\*・深田 喜代志\*<sup>2</sup>・土橋 厚\*<sup>3</sup>

Mechanism of Thermoplasticity for Coal Blends Containing Low-quality Coals

Toshimasa TAKANOHASHI, Takahiro SHISHIDO, Kensuke MASAKI, Kiyoshi FUKADA and Atsushi DOBASHI

**Synopsis :** Thermoplasticity for coal blends containing a large amount of slightly-caking Enshu coal was evaluated by a dynamic viscoelastic technique using a temperature-variable rheometer. It was found that overlapping of temperature range showing high thermoplasticity for blended original coals during heating is the most important factor to enhance the thermoplasticity of their blends; A Gregory-Enshu coal blend (1:1) showed a high synergistic effect for thermoplasticity, because their temperature ranges of thermoplasticity were quite overlapping. The mechanism of thermoplasticity for blend coals is explained by the "Continuous Self-Dissolution Model" proposed before, which has been used for explaining of thermoplasticity for caking coal alone. Addition of solvent-soluble component in a caking coal to coal blend was significantly effective to enhance the overlapping of thermoplastic temperature range for the coal blend, since the solvent-soluble component has originally a wider temperature range of thermoplasticity during heating.

**Key words :** dynamic viscoelasticity; thermoplasticity; coal blend; synergistic effect; solvent-soluble component.

## 1. 緒言

現在日本で運転中のコークス炉の約半数は、2010年末で40年以上を迎え、今後徐々にSCOPE21の技術を取り入れた新しいコークス炉へと移り変わっていくものと予想される。そのSCOPE21の製造では、粘結性の低い非微粘結炭の割合を50%まで高めることを目標としており、そうした劣質な石炭を多く含んだ配合炭からこれまでと同等の良質なコークスを安定して製造していくことが必要不可欠となる。一方、近年の中国の急激な経済発展等の影響から、最近の原料炭の価格が数年前の2倍以上に達しており、現行炉におけるコークス製造においても、安価な非微粘結炭を可能な限り多く利用する必要性が生じてきている。

これまでの研究において、非微粘結炭単独の場合、急速昇温することで熱軟化性が向上することが分かっており、SCOPE21製造でも急速昇温効果により非微粘結炭の配合割合を約15%増加させることを可能としている。しかしながら現行のコークス炉では昇温速度の増加はほぼ不可能であることから、別の方法で非微粘結炭の割合を向上させる必要がある。また、石炭配合は無数の粘結炭と非微粘結炭の組み合わせが存在することから、用いる非微粘結炭と粘結炭の化学的・物理的相互作用を理解することにより、最少量の粘結炭で非微粘結炭の熱軟化性を発生させることが重要となり、そうした配合炭の熱軟化機構を十分理

解して制御することが必要不可欠である。

Clemensらは種々の配合炭を試料としてギーサー流動度測定を行い、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ている<sup>1)</sup>。その結果、個々の石炭の流動温度範囲が異なることなどから、幾つかの配合試料に対しては予測が不可能であると報告している。Sakurovsらは、高温<sup>1</sup>H NMR測定により配合時のプロトン運動性を観察している<sup>2,3)</sup>。配合炭試料を用いた時のプロトン運動性(実測値)と、個々の石炭での測定から計算される運動性を比較し、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、瀝青炭同士では正の相互作用が観測されたものの、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。一方、著者らは動的粘弾性測定法が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確認し<sup>4-6)</sup>、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た配合炭に対して、そ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ている<sup>7)</sup>。その結果、現行のコークス炉での条件である昇温速度3°C/minにおいて、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%程度が限界であり、単なる強粘結炭との混合では50%の非微粘結炭の混在は難しいことを報告している<sup>7)</sup>。

そこで本研究では、幾つかの非微粘結炭と粘結炭の組合せで作製した配合炭を用いて粘弾性測定を行い、配合炭の

平成17年7月12日受付 平成17年8月24日受理 (Received on July 12, 2005; Accepted on Aug. 24, 2005)

\* (独) 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 (Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8569)

\*<sup>2</sup> JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Lab., JFE Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 新日鐵化学(株)コールケミカル事業部 (Nippon Steel Chemical Corp.)

Table 1. Ultimate and proximate analyses of coal samples.

Coal	Symbol	Proximate analysis[wt%,db]			Ultimate analysis[wt%,daf]				
		VM	Ash	FC	C	H	N	S	O <sup>a)</sup>
K-9	K9	18.2	9.5	72.3	90.9	4.6	0.9	0.1	3.4
Goonyella	GO	24.4	8.5	67.1	88.0	4.9	1.9	0.5	4.7
Gregory	Grg	33.5	6.0	58.2	84.7	5.4	2.3	0.6	7.1
Enshu	EN	35.9	8.2	55.9	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6
Oaky Creek EXT <sup>b)</sup>	EXT	26.9	0	73.1	87.9	4.7	2.4	0.5	4.6

a) By difference

b) Obtained by extraction with 1-methylnaphthalene at 360°C

Table 2. Caking properties of coals.

Coal	Symbol	Gieseler plastometry			
		ST[°C] <sup>a)</sup>	MFT[°C] <sup>b)</sup>	RT[°C] <sup>c)</sup>	MF Log[ddpm] <sup>d)</sup>
Goonyella	GO	406	457	496	3.0
Gregory	Grg	395	441	478	3.3
K-9	K9	451	489	512	1.4
Enshu	EN	396	431	459	1.6

a) Softening temperature

b) Maximum fluidity temperature

c) Resolidification temperature

d) Log (Maximum fluidity)

熱軟化性が向上する組合せの探索から、その相乗効果の機構について詳細に検討した。また、粘結炭の溶剤抽出物を配合した際の効果についても併せて検討した。

## 2. 実験方法

粘結炭であるグニエラ(Goonyella, GO)炭, グレゴリー(Gregory, Grg)炭, K-9(Neryungrinsky K9)炭, 非微粘結炭であるエンシュウ(Enshu, EN)炭, 及びオーキークリーク(OkyCreek)粘結炭からの360°C, 1-メチルナフタレン抽出物(EXT)を試料として用いた。石炭を250 μm以下に粉砕し, 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1Hzの周波数でかけることにより, 昇温速度3, 10°C/minで, 300~600°Cの温度範囲で測定を行った<sup>8)</sup>。

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 $\tau$ は,

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \dots\dots\dots (2)$$

となり, 応力と歪みには位相差 $\delta$ 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。

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \tau_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta \\ &= \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

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 $\tan \delta$ は, 試料のギーセラー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<sup>8)</sup>。測定法の詳細は別報に記述されている<sup>5,8)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 単味炭の熱軟化性

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 $\tan \delta$ の変化を示す。グニエラ炭, グレゴリー炭ではそれぞれ430~480°C, 400~460°Cにて極めて高い $\tan \delta$ 値になっており, この温度範囲で高い軟化熔融状態であることを示している。またK9炭は, 他の石炭に比べて高石炭化度の石炭であるため, 軟化開始が450°C以上の高温から見られ,  $\tan \delta$ 値もそれほど高くなっていないことが分かる。一方, 非微粘結炭のエンシュウ炭の場合, 軟化開始温度は360°C程度から見られるものの, 最高でも $\tan \delta$ 値は0.4程度と低く, またすでに450°C前に再固化温度を迎えていることが分かる。

一方, 600°Cまでの加熱後の石炭試料ペレットの様子か

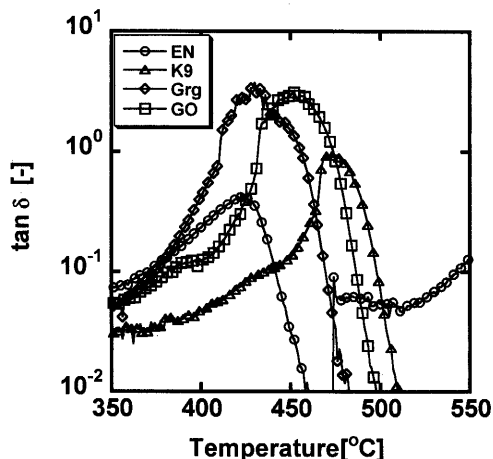


Fig. 1. Thermoplasticity of original coals under 3°C/min.

ら、非微粘結炭であるエンシュウ炭はほとんど膨れずに非常に脆い構造であるのに対して、グニエラ炭、グレゴリー炭は大きく膨れた状態で固まっている様子が見られた。またK9炭ではほとんど膨れてはいないものの、手に触れた状態での強度はグニエラ炭、グレゴリー炭よりも大きいことが感じられた。これは、K9炭が高石炭化度炭であるために、原炭の構造内にすでに芳香族が発達した重質な構造を多く含み、軟化溶解を経なくともそうした多環芳香族成分が積層してセミコークス構造を生成していくためと考えられる。

### 3.2 配合の組合せ

次に非微粘結炭であるエンシュウ炭に対して、各石炭を配合した場合の効果について調べた。Fig. 2にエンシュウ炭:グニエラ炭を1:1で配合した石炭の粘弾性測定結果を示す。図から配合炭では軟化開始はエンシュウ炭とほぼ同じ温度から見られるものの、エンシュウ炭単味での最高流動温度域ではtan δが低くなっており、その後グニエラ炭単味が激しく軟化溶解する330~470°C域ではほとんど軟化溶解性が増加せず440°C程度からすでに固化に向かっていることが読み取れる。この配合系は、グニエラ炭が半分存在するので、元々グニエラ炭が溶解する温度域でそれらが溶解するはずではあるが、エンシュウ炭を配合することで、その溶解性が失われていることを示している。この理由については後述する。

エンシュウ炭-K9炭 (1:1) 配合の結果を Fig. 3に示す。前述の通り、エンシュウ炭とK9炭はそれぞれ単味の熱軟化性は低く、また軟化溶解の温度域も両者で大きく異なっている。それらの配合の結果、Fig. 3に見られるように、負の配合効果となっている。すなわち、軟化溶解域において非微粘結炭であるエンシュウ炭のtan δ値よりもさらに低い値となっていることが分かる。特に粘結炭であるK9炭が元々熱軟化性を示す450~500°C域において、熱軟化性は全く増加することなく、再固化状態になっていることが分かる。このことから、エンシュウ-K9炭の配合でもエ

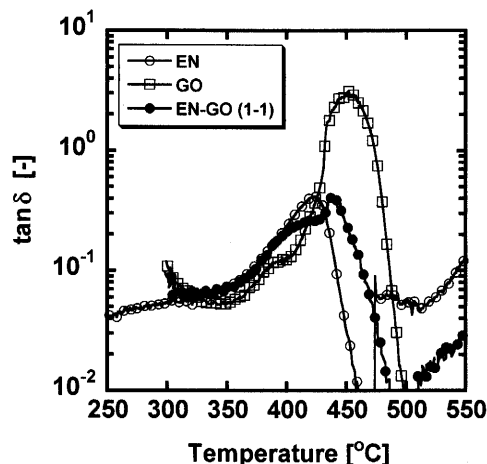


Fig. 2. Thermoplasticity of EN-GO coal blend under 3°C/min.

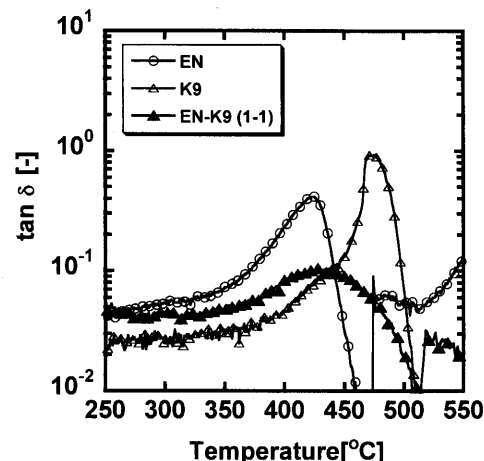


Fig. 3. Thermoplasticity of EN-K9 coal blend under 3°C/min.

ンシュウ炭の存在によりK9炭の元々の熱軟化性がほぼ完全に失われることが明らかとなった。

以上、Fig. 2, 3の結果から、エンシュウ炭に粘結炭であるグニエラ炭、K9炭を50%配合した場合、エンシュウ炭の軟化溶解温度域が370~430°C程度であるため、配合したグニエラ炭、K9炭が溶解を開始する温度域ではすでに固化温度に達するため、それが不活性成分として働き、逆に粘結炭そのものの熱軟化性が失われたものと考えられる。この結果は逆に考えると、全体の軟化溶解性が個々の粒子の元々の流動性によって決まるのではなく、隣り合う粒子間の化学的・物理的相互作用の影響が大きいことを示唆している。

Fig. 4にはエンシュウ炭にグレゴリー炭を1:1となるように配合した場合の結果を示す。グレゴリー炭配合の場合は、上述のグニエラ炭、K9炭の場合と異なり、同じ1:1の配合でも高い熱軟化性を示していることが分かる。特にFig. 1から単味で見た場合、軟化溶解性の程度を示すtan δの最大値は、グレゴリー炭とグニエラ炭でほぼ同程度ある

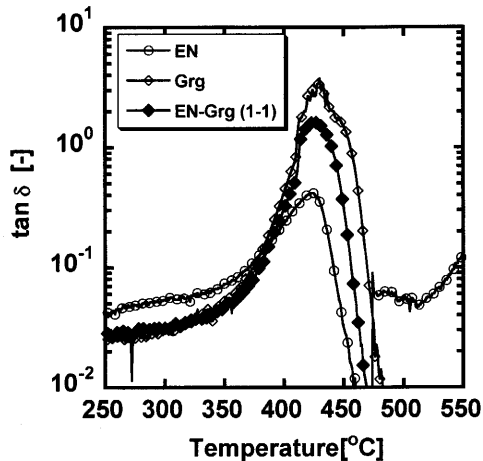


Fig. 4. Thermoplasticity of EN-Grg coal blend under 3°C/min.

のに対して、その配合効果はグニエラ炭では負でありグレゴリー炭では正の効果であった。この差は両者の軟化溶融温度域の違いによるものと考えられる。すなわち、グレゴリー炭の軟化開始温度は356°Cであり、これはエンシュウ炭の371°Cより低温に位置する。また最高流動温度は前者が430°C、後者が423°Cとほぼ同じ温度であることが分かる。一方、グニエラ炭ではFig. 2で示したように、それらはかなり離れていた。これらの結果から、グレゴリー炭-エンシュウ炭の組合せでは、両者の軟化溶融域がほぼ同じ温度域であることから、グレゴリー炭内の溶融成分が粒子間を移動してエンシュウ炭に浸透し、それが一種の溶剤として働くことにより、エンシュウ炭をさらによく溶融させているために高い配合効果が見られたものと考えられる。

### 3.3 溶剤抽出物の配合効果

Fig. 5にはFig. 3に示したエンシュウ-K9 (1:1) 配合炭の系に、その中間温度域で高い熱軟化性を示すグニエラ炭を配合 (1:1:1)した際の結果を示す。すなわち、エンシュウ-K9 (1:1) 配合炭では、前述の通り熱軟化性を示す温度域が離れていることから、負の配合効果となっており、その中間で溶融性を示すグニエラ炭の配合効果を調べた。図から、グニエラ炭を配合することで、2種 (エンシュウ-K9) 配合に比べて、440~480°Cでの  $\tan \delta$  が増加しており、中間成分としてグニエラ炭を配合することで系全体の熱軟化性を向上させることが可能であることが分かった。

さらにFig. 5には溶剤抽出物をグニエラ炭の代わりに配合した場合の同様の試験結果を示している。溶剤抽出物は低温から高い軟化溶融性を示し、特に高石炭化度炭から得られた抽出物は、再固化温度も粘結炭と同程度であることが分かっている。従って、溶剤抽出物は広範囲の温度範囲で極めて高い軟化溶融性を示す成分である。その配合の結果、図からすでに420°C程度から系内の熱軟化性が増加し、420~500°C域の広い温度域で高い熱軟化性を示していることが分かる。この効果は上述の溶剤抽出物によるものであ

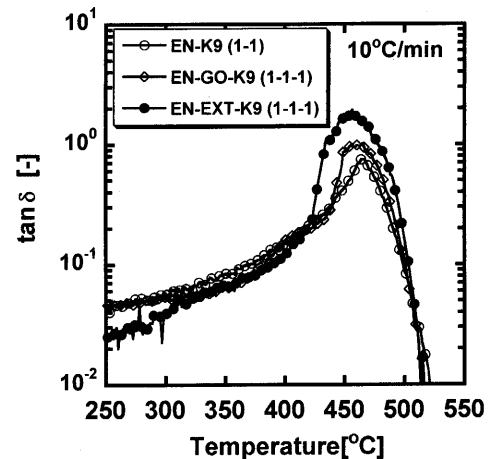


Fig. 5. Effect of solvent-soluble component on thermo-plasticity of EN-K9 coal blend.

り、すなわち広範囲で溶融する成分の添加により、隣り合うエンシュウ炭、K9炭の粒子内に溶融成分が浸透し、それらの溶融性を向上させる化学的な相互作用により、系全体の熱軟化性が広い温度範囲で向上したのと考えられる。

上述の配合炭の熱軟化機構は、これまで粘結炭単独の軟化溶融発現に対する機構で提案された「Continuous Self-Dissolution Model (連続自己溶解モデル)」<sup>9)</sup>と同様に説明される。すなわち、異なる成分 (炭種) 同士が混合 (配合) された場合の熱軟化挙動は、両者が類似の化学構造 (溶融温度域) を有する成分であれば、互いに相溶性を示し、一方の溶融成分が他の粒子に浸透して溶融性を向上させ、系全体として昇温過程において1成分 (炭種) の高い熱軟化ピークを与える<sup>10)</sup>。一方、配合された成分が異なる化学構造 (溶融温度域) を有する場合には、上記のような相溶性は起こらず、それぞれ互いの溶融温度域で軟化溶融を開始するために、逆に隣り合う異成分の粒子が不活性成分となり、元々の溶融性も抑えられるために負の効果になると結論される。

## 4. 結論

エンシュウ非微粘結炭に対して、3種の異なる熱軟化性を示す粘結炭を用いて、その配合効果から配合炭の熱軟化機構について解析した。その結果、個々の粘結炭の軟化溶融性の大小よりも、それらが熱軟化性を示す溶融温度域がエンシュウ炭の溶融温度域といかに重なりあうかが最も重要であることが明らかとなった。この機構は、粘結炭単味が軟化溶融する際のモデルである「Continuous Self-Dissolution Model (連続自己溶解モデル)」と同様に説明された。

劣質炭を多く含む配合炭の溶融温度域の重なりを高める方法として、溶剤抽出物の配合が効果的であることが確認

された。今後、その配合効果における抽出物の性状、添加量の影響、および得られた配合炭の強度について検討する必要がある。

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.Takanohashi, K.Masaki, T.Yoshida, K.Hanaoka and A.Dobashi: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 739.
- 8) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, H.Kumagai and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 30.
- 9) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and H.Kumagai: Structural Changes of Coal Macromolecules during Softening, Nova Science Pub Inc Published, New York, (2005), Chapter III.
- 10) T.Yoshida, T.Takanohashi, M.Iino, H.Kumagai and K.Kato: *Energy Fuels*, **18** (2004), 349.