

# 溶剤抽出した無灰炭の軟化溶融性と コークス原料としての添加効果

奥山 憲幸\*・重久 卓夫\*・西端 裕子\*<sup>2</sup>・松平 寛司\*<sup>2</sup>・西村 勝\*<sup>2</sup>

Thermoplastic Performance of the Solvent Extracted Ashless Coal and Its Applicability for Coke Material

Noriyuki OKUYAMA, Takuo SHIGEHISA, Yuko NISHIBATA, Kanji MATSUDAIRA and Masaru NISHIMURA

**Synopsis :** This study concerns with the thermoplastic performance of “Hyper-coal”, and its applicability for the coke material, which replaces to the high value coking coal. Hyper-coal (HPC) is an ashless coal, which is made by applying the solvent de-ashing technology. Coal is extracted with the coal derived recycling solvent, which consists mainly with 2-ring aromatics, at 360~380°C, and the solid material (RC, insoluble coal including ash) is removed by gravity settling. From the coal extraction examination with a number of coals, we found that HPC has a high heat value (>35 MJ/kg) and an excellent thermal plasticity. HPC revealed much more excellent fluidity from lower temperature to higher temperature range than that of the parent coal. Moreover, not only from the coking coal, but also from the low rank coal, which has no thermal plasticity, the produced HPC revealed an excellent thermal plasticity.

In addition, the mixture of HPC and RC also revealed the thermal plasticity, even though the parent coal was brown coal.

The characteristics and strength of the cokes, made by addition of HPCs were investigated. The thermal plasticity was improved when HPC was added to various coals. The value of the I-type coke strength was maximum level when the HPC addition into blended coal was at 0.5 wt%. But excessive addition of the HPC deteriorated I-type coke strength. To get the reason, the coke breeze particle distributions in I-type coke strength tests were examined. We confirmed that amounts of fine breeze (<0.25 mm) correlated with I-type drum index.

**Key words :** hyper-coal; solvent de-ashing; ashless coal; low rank coal; thermal plasticity; metallurgical coke; coke strength; I-type drum index.

## 1. 緒言

昨今の世界的粗鋼生産量の増加に起因して、コークス用原料炭が著しく高騰するばかりでなく、良質な原料炭、特に強粘結炭の品不足感が顕在化している。このような情勢の中、高炉法を主体とする我が国製鉄産業にとって、コークス材となり得る石炭資源の安定的確保が急務とされる。しかしながら、中長期的には良質な強粘結炭資源の枯渇も懸念されている現状にあって、強粘結炭の使用量の削減、さらには、従来コークス材として適用困難とされてきた低品位炭の活用も、重要な課題となっている。

我々は、NEDOの次世代石炭利用技術開発事業「ハイパーコール利用高効率燃焼技術開発」<sup>1)</sup>を、産業技術総合研究所(AIST)および石炭・エネルギーセンター(JCOAL)と共同受託し、この中で溶剤脱灰法を用いた完全無灰炭(ハイパーコール)の製造技術開発を担当してきた。これは、石炭火力発電所から排出される炭酸ガス的大幅削減を目指すプロジェクトであり、高効率なガスタービンコンバインド発電システムで直接燃焼可能な石炭(灰分<200 PPM, Na+K<0.5 PPM)を製造するプロセス開発である。この完

全無灰炭は、石炭を循環溶剤中で加熱抽出し、抽出成分と灰分を含む非抽出成分を、重力沈降法等で固液分離した後、溶剤回収して得られるものであり、得られた無灰炭をHyper-coal (HPC)、非抽出炭を副生炭(RC)と称している。このハイパーコールプロセスは、比較的温和な条件(360~380°C, 1 MPa)下で操業され、回転機械を要しないシンプルなプロセスであり、処理コストも安く(\$US10/t-coal)<sup>2)</sup>、単にガスタービン直噴用途のみならず、一般炭と同一領域での利用においても、灰処分や灰生成に絡むシステムの損耗等の負荷を緩和でき、広く社会に貢献でき得るものと期待される。このような用途開発研究の中で、ハイパーコールが親炭に比べて特段に優れた軟化溶融性を示すことがわかった<sup>3)</sup>。さらには軟化溶融性が非常に乏しい一般炭や、褐炭、垂瀝青炭といった低品位炭を原料としても、得られたハイパーコールが優れた軟化溶融性を発現することが見いだされた。このような特性は、燃焼用途以外にも、広く冶金用還元剤としての活用の可能性を示唆するものであり、世界中に賦存し、全石炭資源量の6割以上を占めると言われる低品位炭の有効利用の可能性も展望できる。

本報では、まず石炭品位毎の抽出特性についての検討結

平成17年6月30日受付 平成17年9月9日受理 (Received on June 30, 2005; Accepted on Sep. 9, 2005)

\* (株)神戸製鋼所技術開発本部石炭・エネルギープロジェクト室 (Coal & Energy Project Dept., Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Shinham Arai-cho Takasago 676-8670)

\*<sup>2</sup> 関西熱化学(株) 研究開発センター (Research and Development Center, The Kansai Coke and Chemicals Co. Ltd.)

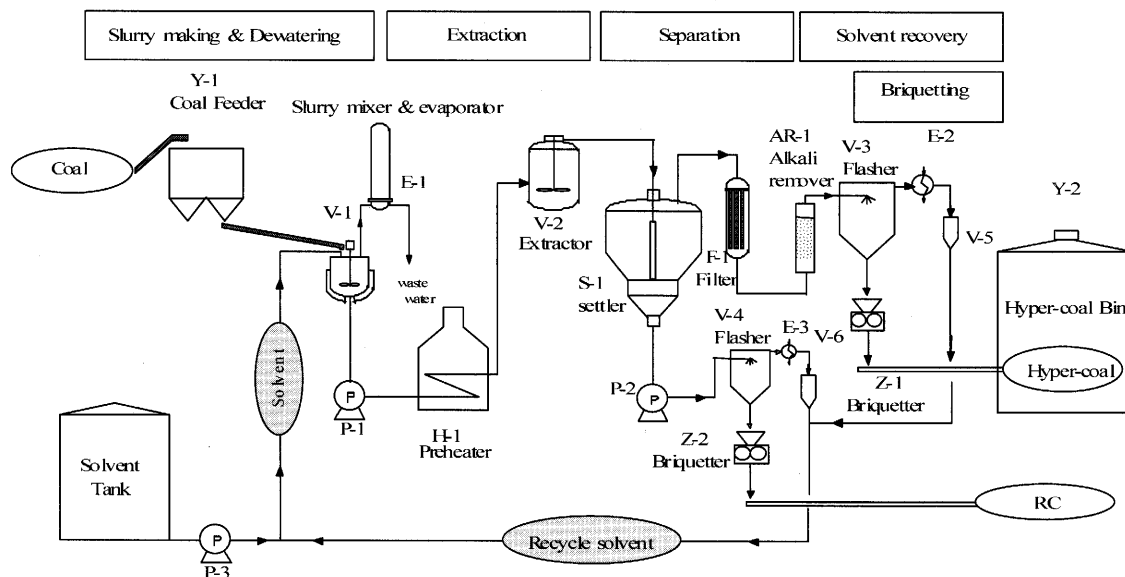


Fig. 1. Schematic flow diagram of Hyper-coal process.

果、得られたハイパーコールおよび副生炭の特性、特に軟化溶解性と軟化溶解性におよぼす製造条件の影響や、軟化溶解性の調整を焦点として検討した結果について報告し、次に、得られたハイパーコールを冶金用コークスの製造のための原料として使用することの試験、すなわちハイパーコール添加によるコークス品位への影響、効果について試験を実施し、その検討結果について報告する。

## 2. ハイパーコール製造プロセスの概要

従来の石炭の脱灰技術、つまり選炭技術は所謂固-固分離技術であり、工業的に可能とされる脱灰性能としては、石炭中灰分濃度を数%程度まで下げるのが限界である。これに対し、溶剤脱灰法は石炭を溶剤抽出して液相移行させ、異相にある非抽出成分(固相)と固-液分離する技術であり、より精密な分離が可能となる。Fig. 1に、ハイパーコール製造プロセスの簡略フロー図を示す。プロセスは、(1) スラリー調製/脱水工程、(2) 抽出工程、(3) 固液分離工程、(4) 溶剤回収工程、(5) 成型工程に分けられる。

(1) 石炭は、200°C程度の温度を維持して循環されてくる溶剤留分と混合、スラリー化され140~150°C程度の温度で油中脱水<sup>4)</sup>される。循環溶剤としては、石炭から誘導される2環芳香族(naphthalene, methylnaphthaleneなどのアルキルナフタレン類)を中心とする化合物を用いる。2環芳香族化合物は、石炭との高い親和性を有し、有機物の溶解力も強い上に、後段の抽出工程で石炭からこれら成分を中心とした油分が少量生成するため、想定されるプロセスロス、この生成油留分で補填可能と判断でき、完全な溶剤循環が成立する<sup>5)</sup>。

(2) 脱水されたスラリーは予熱器を経て所定温度に昇

温され、抽出槽(V-1)にて所定温度、時間で抽出される。

(3) 抽出液スラリーは、沈降槽(S-1)へ導かれ、石炭抽出液中で、灰分や不溶解な有機成分が重力沈降し、清澄化されたオーバーフロー液と、固形分が濃縮されたアンダーフロー液に分けられる。沈降槽アンダーフローでは、スラリーの流動性を確保するために、ある程度の抽出液同伴が要求される。従ってアンダーフローに同伴した抽出成分をより多く回収するためには、第1沈降槽から排出されたアンダーフローを第2沈降槽へ導き、再度溶剤で希釈して抽出成分の大部分をオーバーフローへ分配させる2段沈降法を用いる。オーバーフローより溶剤を除去して得られる抽出炭(ハイパーコール)中の灰分濃度は1000~2000PPM程度まで低減され、ほとんど無灰と言えるが、更に灰分濃度を200PPM、アルカリ金属濃度を0.5PPM程度まで低減させてガスタービン中で直接燃焼可能な燃料品位を得るには、オーバーフロー液を濾過槽(F-1)や、ゼオライトを充填した脱アルカリ槽(AR-1)に通す必要があるが、それ以外の用途ではこれら設備は不要である。

(4) 溶剤回収工程では、沈降槽から導入された高温、高圧(350°C以上、1MPa)状態のスラリーを一気に常圧下へフラッシュさせて溶剤と抽出炭、または副生炭を分離する。溶剤留分の沸点範囲は200~250°C程度であり、スラリーの自己顕熱でほぼ蒸発に要するエネルギーを賄い得る。

(5) 製造されたハイパーコールおよび副生炭が微粉状で得られる場合は、成型後輸送される。

以上のように、ハイパーコールプロセスは、スラリーを一旦加圧加熱して静機器間を移行させるだけの単純なプロセスであり、山元に無水無灰炭ベース6000t/d規模のプラントを建設、操業する場合、プラント建設費はUS\$50M程度、石炭1tあたりの処理コストはUS\$10以下と試算され<sup>2)</sup>、

高い経済性を有すものと考えられる。

### 3. 実験

#### 3.1 ハイパーコール製造試験

##### 3.1.1 試料

Table 1に、本報で焦点をあてた石炭の工業分析値と元素分析値を示す。また、これら石炭をKrevelenのコールバンド上にプロットした結果をFig. 2に示す。●でプロットされた石炭は、本研究全般で用いてきた石炭で、瀝青炭-亜瀝青炭-褐炭と幅広いランクの石炭を対象に試験を行ってきた。また、今回焦点をあてた5炭種も、これらランクを網羅している。ST, GR, EN炭は瀝青炭であり、また軟化溶解性を持つ。亜瀝青炭に分類されるON炭と、褐炭に分類されるML炭は軟化溶解性を持たない。

石炭抽出溶剤としては、2環芳香族の代表として、1-methylnaphthalene (1-MN)を用いた。

##### 3.1.2 ハイパーコール製造試験

###### (1) 加熱濾過試験

高温状態における、石炭の溶剤抽出率を測定するため、加熱濾過試験と称す実験を行った。Fig. 3に装置の概要を示す。抽出槽は、内容積0.2Lで真鍮鑄込みヒーターと誘導式攪拌機および洗浄液圧入用のファネルを付属する。これに直結した濾過器はマントルヒーターで抽出温度と同温度に維持され、内部にステンレス製の焼結フィルター（細孔径1μm）またはプレート型メッシュフィルター（細孔径0.5μm）を装着する。

粉碎(<60 mesh)した石炭と溶剤を所定濃度(10~40 wt%)で抽出槽に仕込み、窒素加圧下（初圧0.05~0.1 MPa）、攪拌しながら昇温(20°C/min)し、所定温度(250~420°C)で所定時間(60 min)抽出処理した後、直ちに下部バルブを開き、抽出スラリーの濾過を行う。濾過終了後、洗浄液を再度抽出槽に噴射して槽内を洗浄、その後窒素気流を流して濾過を終了する。冷却後、濾過器を分解し濾残を回収、これをアセトン洗浄し、真空乾燥して副生炭(RC)を得る。濾液からは減圧単蒸留装置または、エバポレーターを用いて溶剤を除去し、得られた固形分(蒸留BTM)を真空乾燥して抽出炭(Hyper-coal, HPC)を得る。なお、蒸留で溶剤を除去(常圧換算で350°C程度まで加熱)した直後のHPCは、やや1-MNの臭気を感じる程度の溶剤残留が認められるが、真空乾燥後(0.1~0.3%程度重量減)は臭気が認められず、また高感度な、臭気センサーでも感知できなかったため、HPC中に残留した溶剤の影響は無視できると考えられる。RCについても真空乾燥後に臭気は感知されなかった。

抽出率(Extraction yield)は、無水無灰炭(daf)ベースの各種量値を用い、以下の式で算出する。

Table 1. Properties of coal for the extraction tests.

Coal name	moisture [wt%]	ash [wt%]db	VM [wt%]	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]	O <sub>diff.</sub> [wt%]	Heat value
									[MJ/kg] (gross)
ST	1.6	10.3	32.1	87.0	5.5	2.3	0.7	4.5	31.7
GR	2.3	6.0	35.6	84.7	5.4	2.3	0.6	7.0	32.3
EN	3.4	12.6	45.0	78.9	5.4	1.3	4.2	10.2	29.7
ON	3.2	11.4	45.0	79.4	5.6	2.1	1.2	11.7	27.8
ML	29.0	2.8	53.3	71.1	5.4	1.1	0.2	22.2	19.7

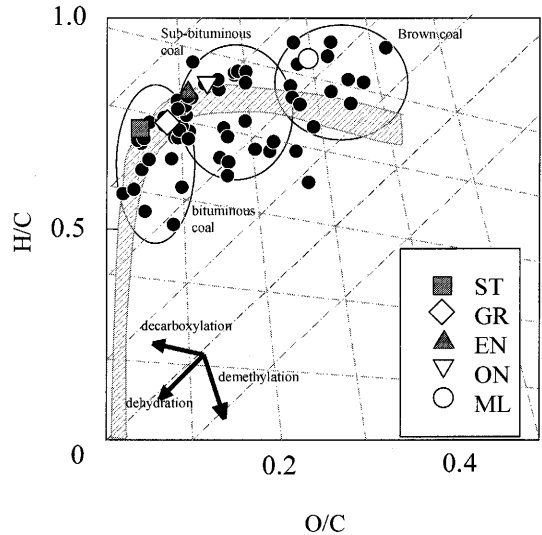


Fig. 2. Plots on the Krevelen's coal band of used coals.

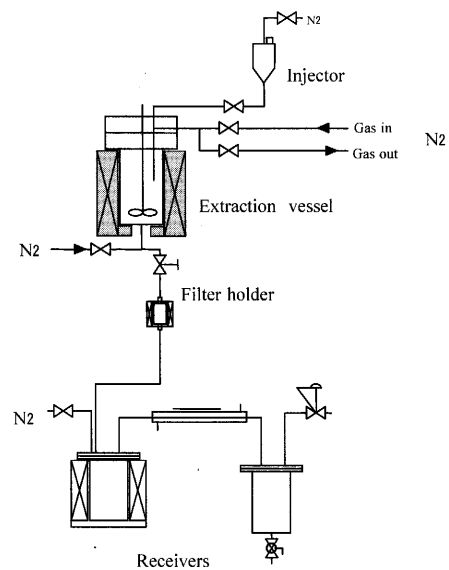


Fig. 3. High temperature extraction/filtration unit.

$$\text{Extraction yield} = \frac{\{\text{Feed coal(daf)} - \text{RC(daf)}\}}{\text{Feed coal(daf)}} \times 100 \text{ [wt\%daf]}$$

###### (2) 連続式ハイパーコール製造試験

無水乾燥炭処理量0.1 t/d規模の連続式ハイパーコール製造装置(BSU, Bench Scale Unit)を、設計製作し、製造品のキャラクターゼーションとプロセス開発を行っている。Fig. 4に装置の全景写真を示す。本装置は、上述のプロセスと同様に、スラリー調製、予熱、抽出、沈降、濾過の各工程操作を行い、フラッシュャーにて溶剤を回収し、HPC、

RCを連続的に製造する設備である。また、BSUで製造したHPC, RCサンプルともに臭気感知できない状態まで乾燥処理を施した。

### 3.2 ハイパーコール添加コークスの製造・評価試験

#### 3.2.1 試料

ハイパーコールをコークス製造の原料として使用・評価するための試験に使用した石炭試料の主な性状をTable 2, 3に示す。ここで用いた石炭試料は、ハイパーコールを一般的に冶金用コークス製造に用いられている原料石炭に添加した場合の、加熱時軟化溶解性への影響を調べるための試料、およびコークス炉操業を考慮した配合炭にハイパーコールを添加して製造した、品質評価用コークス試料を得るための原料である。

また、この試験では、Table 1に示した5種のハイパーコール試料のうち、GR炭から製造されたもの1種を用いた。

#### 3.2.2 石炭へのハイパーコール添加・混合時の軟化溶解性評価試験

Table 2に示した性状の異なる4種の石炭に、ハイパーコールを0~30wt%の範囲で所定の割合に添加・混合し、JIS M8801に準拠して石炭とハイパーコール混合試料の加熱時軟化溶解性の評価を行った。

#### 3.2.3 ハイパーコール添加・混合したコークスの製造

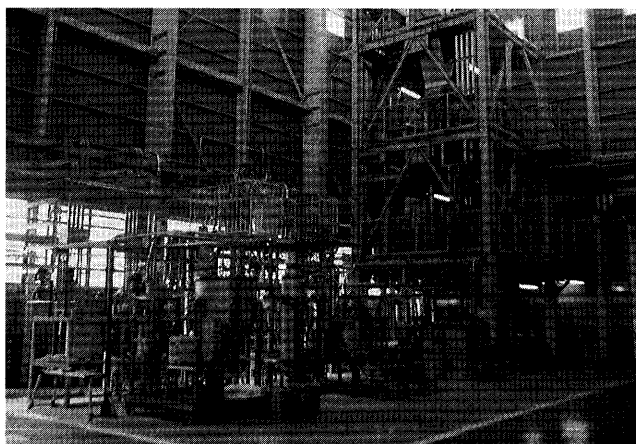


Fig. 4. Photograph of 0.1 t/d Hyper-coal bench scale unit.

ハイパーコールを石炭に添加・混合してコークス試料を製造した。Table 3に示した4種配合炭に、無添加および0.2, 0.5, 1.0, 5.0 wt%でハイパーコールを配合炭に添加・混合した。121 mm×380 mm×120 mmの缶容器に水分7.0%、充填密度720および780 kg/m<sup>3</sup>で添加・混合試料を充填し、さらにこの缶容器を鉄製レトルトに380 mmの部分が通常のコークス炉の炉幅方向に相当するようにして入れ、缶容器の周囲にコークブリーズを充填した。このレトルトを更に2面加熱方式の電気炉に挿入し、炉壁温度1000°Cで加熱乾留し、炭芯部分の温度が950°Cに到達後30分経過後にレトルトを電気加熱炉より取り出した。このときの乾留時間は10時間であった。電気炉から取り出したレトルトは、室温まで冷却して評価用の試料コークスを製造した。その他、ハイパーコールと粘結材との比較として充填密度720 kg/m<sup>3</sup>でアスファルトピッチ(ASP)を0.5 wt%添加したコークスを製造した。

#### 3.2.4 試料コークスの強度評価

3.2.3で製造した試料塊コークスを、炉幅方向に20 mmの厚みごと平行に切断し、さらに20±1 mmに粉碎・粒度調整した。この粉碎・粒度調整したコークス試料200 gを、直径132 mm、長さ720 mmの円筒型の回転強度試験器(以後I型試験器)に入れ、600回転させた後に取り出し、次式に示すように初期重量に対する9.52 mm篩上の歩留wt%でもってコークスの強度評価(I型ドラム指数: I<sup>600</sup><sub>9.52</sub>)を行った。

I型ドラム指数:

$$I^{600}_{9.52} = \left( \frac{600\text{回転後の}9.52\text{ mm篩上試料重量}}{\text{I型試験器初期重量}} \right) \times 100$$

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 石炭抽出特性

#### 4.1.1 石炭の抽出機構と温度の影響

石炭の抽出において、N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)の

Table 2. Properties of coal used for Gieseler plastometer tests.

Coal	Ash [wt%] db	VM [wt%]	C H N S O <sub>diff.</sub> [wt%] (daf basis)					Ro	Softening	Max. fluid	log(MFD)	Resolidified
			temp.	temp.	temp.	temp.	temp.					
A	6.7	32.6	85.0	5.6	2.4	0.6	6.4	0.89	390	439	3.49	478
B	8.6	34.4	81.9	5.5	1.9	0.5	10.2	0.71	400	435	1.83	459
C	9.1	25.0	87.7	5.1	1.3	0.6	5.3	1.08	420	459	2.14	490
D	10.0	25.4	86.4	5.0	1.7	0.6	6.2	0.95	422	450	0.90	472

Table 3. Properties of blended coals for coke sample making.

Coal	Ash [wt%] db	VM [wt%]	C H N S O <sub>diff.</sub> [wt%] (daf basis)					Ro	Softening	Max. fluid	log(MFD)	Resolidified	Blending
			temp.	temp.	temp.	temp.	temp.	ratio.					
E	9.9	17.8	91.2	4.9	0.9	0.2	2.8	1.57	458	488	0.85	508	15
F	9.5	21.3	89.6	5.0	1.4	0.4	3.6	1.28	424	466	1.79	499	25
G	8.7	32.5	85.0	5.6	2.4	0.7	6.4	0.85	392	439	3.38	472	35
B	8.6	34.4	81.9	5.5	1.9	0.5	10.2	0.71	400	435	1.83	459	25

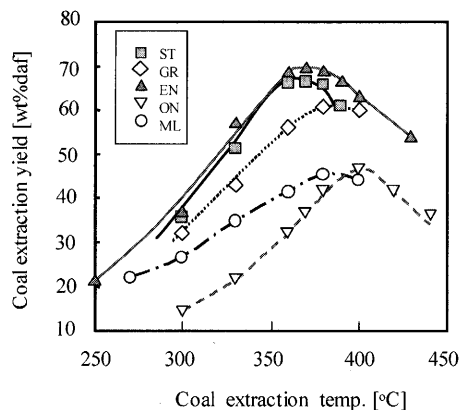


Fig. 5. Relation between coal extraction temperature and extraction yield.

ような極性の高い塩基性溶媒を用いると、高い抽出率が得られる場合が多いことがわかっている。飯野等<sup>6,7)</sup>は、NMPとCS<sub>2</sub>の混合溶媒中に、ある種の瀝青炭が室温で60~70 wt%daf溶解することを確認し、石炭分子が共有結合のような強いポンドで架橋して3次元構造を形成するのではなく、比較的弱い結合力、すなわち水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用などのような会合状態で凝集した構造が、石炭の3次元構造の主要であると考察した。これに対し、ハイパーコールプロセスで用いられる溶剤は、石炭構造を形成する基本的な分子構造とされる2環芳香族である。これは極性が低く、また水素供与性も持たないので、CS<sub>2</sub>/NMP抽出のような強い極性の作用による分子の引き込み効果ではなく、加熱状態で石炭分子の凝集構造を緩和させ、溶剤と石炭分子の親和性により、溶剤中への石炭分子の拡散を図るメカニズムと言え、抽出温度が重要な操作因子となる。Fig. 5に、抽出温度と、Table 1で示した5炭種(ST, GR, EN, ON, ML)の、1-MN中での抽出率の関係を示す(抽出時間: 1時間)。どの石炭も、抽出温度の上昇に従い抽出率が增加し、360~400°Cで最大抽出率が得られ、それ以上では抽出率が急激に低下する傾向が示された。ここで、温度上昇による抽出率増加挙動は、石炭分子どうしの凝集構造の緩和と温度上昇による溶剤溶解力の増加により、石炭構造内部からの、分子の液相への移行が推進することであると思われるが、抽出温度が高くなるにつれ熱分解反応も活発化するので、熱分解成分の溶剤への溶け込みと同時に、ラジカル重合反応により、巨大な分子や新たな架橋構造が形成され、元来の石炭構造より強固で重質な分子構造への転換も進むものと推測される。図中の最大抽出率が得られた温度(ピーク温度)近傍は、溶解成分の生成速度と溶解不能な分子構造の生成速度が均衡した状態にあるものと思われる。各炭のピーク温度は、図からEN炭やST炭は360~370°C程度、GR炭、ML炭では370~380°C程度であり、この温度域が最適な抽出温度と考えられる。なお、ON炭では400°Cで最大抽出率が得られたが、ほとんどの石炭でピーク温度は360~380°Cにあり、このようなケー

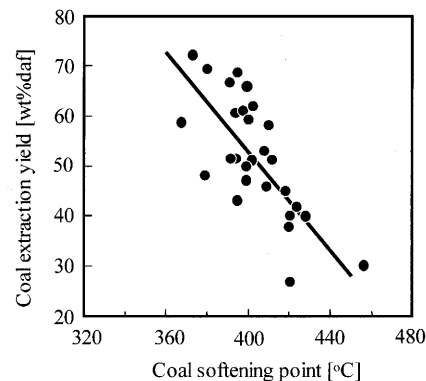


Fig. 6. Relationship between the coal softening point and coal extraction yield.

スは珍しい。

#### 4.1.2 石炭の選定指標

本研究における、1-MN中への加熱条件下での最大抽出率は、炭種により25~70 wt%dafと広範囲で、石炭の性状により大きく変動する。よって、プロセスに適合する石炭を効率的に選定する指標の確立が重要である。持田ら<sup>8)</sup>は、石炭とピレンとの共熱処理物の370°Cでのキノリン可溶分量を調べた結果、軟化開始温度が低く、また流動性の高い石炭でキノリン可溶分が増加することを指摘した。我々も、石炭の軟化溶解性と抽出率の関係を検討したところ、石炭の最大流動度との相関は低いが、軟化開始温度とは比較的高い相関が得られることがわかった。Fig. 6に、ギーセラープラストメーター試験で得た石炭の軟化開始温度と、加熱濾過試験で得られた1-MN中への石炭の最大抽出率の関係を示す。軟化開始温度が低い石炭ほど、言い換えれば、360~380°C域にある石炭抽出温度域と、石炭が軟化する温度に近いほど、抽出率が高くなる傾向となっている。鷹背等<sup>9)</sup>は石炭の軟化は分子どうしの凝集状態が緩和して分子のモビリティが増加した状態であることを示唆しており、抽出温度域で石炭分子間の凝集構造の緩和が進みやすい石炭ほど、より多くの抽出成分を溶剤相へ解放するものと思われる。ただし、多くの石炭の軟化開始温度が400°C程度に集中し、これらの抽出率が40~70%と広い範囲に分散しているので、精度ある選定指標とは言い難い。さらに、軟化溶解性を発現しない石炭では(総じて抽出率が低い)本指標を用いることができない。

#### 4.1.3 生成物の性状

Table 4に、各炭種の最大抽出率を与える条件で得られた、ハイパーコール(HPC)および副生炭(RC)のHPC実収率、工業分析値、元素分析値および発熱量を示す。ここでHPCの実収率とRCの収率の和が100%に達しないのは、HPCの実収率が、先の式で与えられる抽出率から、各抽出温度で生成した副生成物であるガス(CO<sub>x</sub>, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)、水、油分の生成収率を減じているためであり、炭化度の低い石炭ほどこれら副生成物の収率が多くなり、瀝青炭である

Table 4. Properties of coal extraction products.

Coal	Product	Yield [wt% on feed daf]	moisture [wt%]	ash [wt%]db	VM C H N S					O <sub>diff.</sub>	Heat value [MJ/kg] (gross)
					VM	C	H	N	S		
ST	Raw coal		1.6	10.3	32.1	87.0	5.5	2.3	0.7	4.6	31.7
	HPC	61	0.0	0.05	29.8	86.6	5.0	1.9	0.7	5.9	35.9
	RC	37	0.0	25.4	24.7	80.9	3.5	2.1	0.8	12.7	24.3
GR	Raw coal		2.3	6.0	35.6	84.7	5.4	2.3	0.6	7.1	32.3
	HPC	59	0.0	0.08	45.0	85.6	5.6	2.2	0.7	6.0	35.5
	RC	39	0.0	15.7	23.6	80.8	4.2	2.2	0.7	12.1	28.8
EN	Raw coal		3.4	12.6	45.0	78.9	5.4	1.3	4.2	10.2	29.7
	HPC	66	0.0	0.02	51.8	83.5	5.6	1.4	1.8	7.7	35.1
	RC	31	0.0	28.9	40.3	80.2	4.4	1.4	2.0	12.1	22.5
ON	Raw coal		3.2	11.4	45.0	79.4	5.6	2.1	1.2	11.7	27.8
	HPC	39	0.0	0.06	63.3	85.9	6.0	1.7	0.8	5.5	36.6
	RC	58	0.0	15.6	19.9	84.8	3.4	2.5	1.5	7.8	23.5
ML	Raw coal		29.0	2.8	53.3	71.1	5.4	1.1	0.2	22.2	19.7
	HPC	30	0.0	0.07	77.1	82.9	6.4	0.7	0.2	9.8	34.5
	RC	55	0.0	4.5	51.4	81.4	3.5	1.4	0.2	13.5	28.1

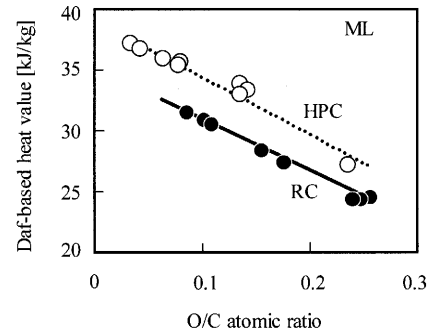


Fig. 7. Relation between O/C atomic ratio and the daf-based heat value.

Table 5. Results of Gieseler plastometer tests of raw coals and products (JIS M8801.8).

Coal	Product	Softening temp.	Max. fluid temp.	Max. fluidity (MFD)	Log (MFD)	Resolidified temp.	REM	
		[°C]	[°C]	[ddpm]	[log ddpm]	[°C]		
ST	Raw coal	420	452	121	2.08	482	-	
	HPC	322	443	28000	4.45	485		
	RC	-	-	-	-	-		Appeared no fluidity
GR	Raw coal	406	442	276	2.44	472	-	
	HPC	320	420	51990	4.72	483		
	RC	-	-	-	-	-		Appeared no fluidity
EN	Raw coal	380	422	1098	3.04	467	-	
	HPC	211	247-440	>60000	4.78	465		Over the measuring limit
	RC	-	-	-	-	-		Appeared no fluidity
ON	Raw coal	-	-	-	-	-	-	
	HPC	275	297-441	>60000	4.78	492		Over the measuring limit
	RC	-	-	-	-	-		Appeared no fluidity
ML	Raw coal	-	-	-	-	-	-	
	HPC	160	287-459	>60000	4.78	492		Over the measuring limit
	RC	-	-	-	-	-		Appeared no fluidity

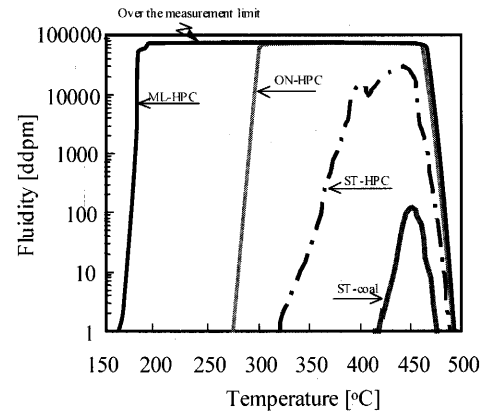


Fig. 8. Gieseler curves of coal and product HPCs.

ST炭のHPCとRCの収率の和が98 wt%であるのに対し、褐炭であるML炭では収率の和が85 wt%と低い。発熱量に注目すると、HPCの発熱量は35~37 MJ/kgと高く、逆にRCは24~29 MJ/kgと低い。これは、HPCが無水、無灰であるのに対し、RCは灰分が濃縮されたという事のみではなく、両者の酸素濃度の違いに起因するところが大きい。古明地等<sup>10)</sup>は、豪州のヤルーン褐炭とI-MNの混合液を加熱処理して含酸素官能基の分解挙動調べた結果、360~380°Cの温度域でカルボキシル基やフェノール性水酸基の分解が進行して炭酸ガスや水が生成するが、反面新たなエーテル結合が生成していることを示唆した。本研究で、褐炭の抽出率が総じて低いのは、抽出温度域での含酸素官能基の熱分解の進行と、これに起因した新たな架橋構造の発達が原因ではないかと考えられる。ハイパーコール製造における抽出温度域では、発熱に有効でない含酸素官能基が脱離するため、その効果として、ML炭から得たRCでも、瀝青炭並みの発熱量を示している。Fig. 7にML炭を300~460°Cで抽出して得たHPC、RCのO/C原子比と、無水無灰ベース(daf)における、それぞれの発熱量推算値(Sümegeiの式)の関係をプロットした結果を示す。O/C原

子比の低下に従い発熱量が増加することが確認できる。またdafベースで見ても、水素濃度が多く、酸素濃度が少ないHPCの方が、RCより発熱量が高いことがわかる。

#### 4.2 軟化溶解性

##### 4.2.1 生成物の軟化溶解性

Table 5に、本試験で用いた石炭と、最大抽出率が得られたときの抽出生成物(HPCおよびRC)のギーセラープラストメーター試験(JIS M8801)の結果を示す。また、Fig. 8にはST炭および同炭から製造したHPC、ON炭由来のHPC、ML炭由来のHPCのギーセラーカーブを示す。ST、GR、EN炭はもともと軟化溶解性を示す石炭で、軟化開始温度がそれぞれ420、406、380°C、最大流動度はそれぞれ120、280、1100 ddpmである。対して、これら石炭から得られたHPCの軟化開始温度は300°C程度と比較的低温で、再固化温度はほぼ親炭と同等であり、溶融状態となる温度範囲が、親炭に比べると大幅に広がる事がわかる。最大流動度も親炭より大きく向上し、ST炭由来HPCで28000 ddpm、GR炭由来HPCで52000 ddpm、またEN炭由来のHPCでは測定限界である60000 ddpmを上回る流動度を示している。これらの結果に加え、軟化溶解性を示さないON炭やML炭にお

いては、得られたHPCがそれぞれ275°C, 160°Cと低い温度で軟化し、測定限界以上の高い流動度を発現、再固化温度も、490°C程度と高い温度に達している。このように、HPCは親炭をはるかに上回る軟化溶解性を発現、また軟化溶解性を持たない低品位炭から製造されるHPCも、非常に高い軟化溶解性を発現することがわかった。よって、HPCの適用により、従来のコークス製造における炭材配合において、高価で資源量の枯渇が懸念される強粘結炭の使用量を大きく低減する、あるいは従来は、コークス原料として適用できなかった低品位炭からも、コークス製造用の粘結材が得られ、強粘結炭の代替を図れる可能性があると考えられる。なお、この実験で得られた副生炭(RC)は、全て軟化溶解性を示さなかった。

4.2.2 抽出温度の影響

Fig. 9に、ST炭を250~380°Cで抽出して得たHPCのギーセラーカーブを示す。抽出率としては、250°Cで20wt%程度、300°Cで35wt%程度、350~380°Cでは60wt%以上であるが、最も低い温度(250°C)で抽出して得られたHPCが、最も低い軟化点、最も高い最高流動度を持つが、300°C抽出物で軟化性が一旦低下し、抽出温度が360, 380°Cと増加するに従い、軟化溶解性が向上する傾向を示しており、抽出物の分子構造の違いが何らかの影響を与えていると思われる。Fig.10に、ST炭およびEN炭の抽出試験における、抽出温度と得られたHPCの軟化開始温度の関係を示す。当初は抽出温度が高くなるほど軟化開始温度も高くなる傾向を示すが、どちらの炭種でも330°C程度をピークに、軟化開始温度が低下する傾向を示している。HPCは、溶剤中に個々の分子状態で分散したものが、溶剤除去により再度凝集構造を形成して固体化すると思われるが、HPCの場合、このような凝集構造が弱いため、より低温度で軟化し、また流動度も高いと推察される。ただし、加熱抽出においては250°Cで既に一部の含酸素官能基の分解が始まり、また350°C以上では共有結合の分解も加速しだすため、熱分解により生じたラジカルフラグメントの一部も、低分子量な状態で安定化し、溶剤中へ拡散しているものと思われる。よって、350°C以上の温度で抽出された成分は、それより低温度側で抽出される成分よりも比較的分子量で、モビリティの高い分子の構成が増え、その結果として軟化開始温度の低下を示したと思われる。

なお、副生炭については、250°Cという比較的低い温度で抽出処理された場合も含め、全て軟化溶解性を示さなかった。低温度で抽出した場合は抽出率が低い(20wt%daf程度)ので、良好な軟化溶解性を示す抽出可能成分の多くが副生炭中に存在しているはずである。これに加え我々は、軟化溶解性を持つ石炭や、軟化溶解性を持たない石炭を用い、単に石炭と溶剤の混合スラリーを300~420°Cで加熱して得た熱処理炭を調製し、ギーセラープラ

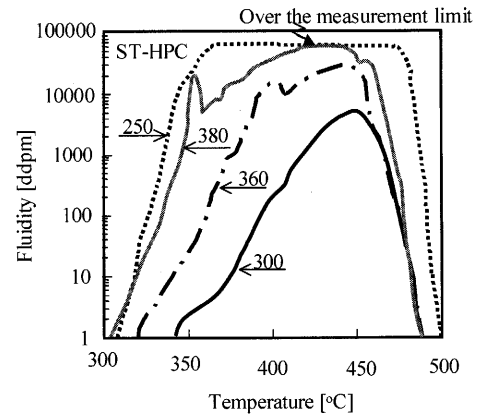


Fig. 9. Gieseler curves of HPCs produced at several temperatures.

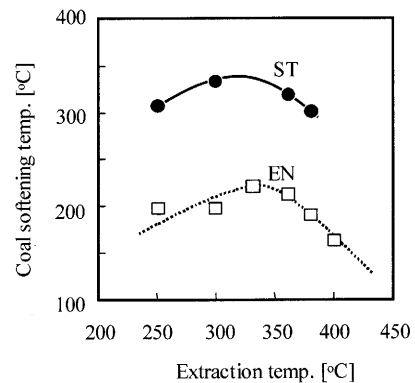


Fig. 10. Relation between coal extraction temperature and coal softening temperature.

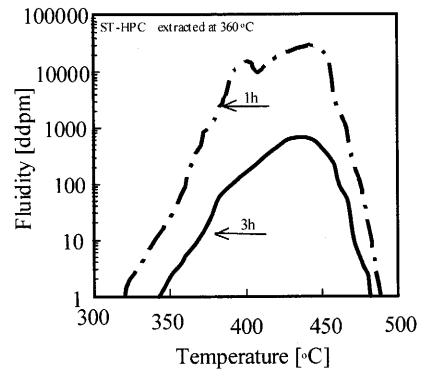


Fig. 11. Influence of coal extraction time on Gieseler curve.

ストメーター試験を行ったが、これらの熱処理炭は、ほとんど、あるいはまったく軟化溶解性を示さないことを確認している。これらの事実から、加熱によって石炭の凝集構造を緩和させ、再度冷却すると、冷却の過程でより重質な分子構造と会合する、あるいは強い架橋構造の中に取り込まれ、より安定化した状態になったのではないかと推察される。

4.2.3 熱履歴の影響

Fig.11に、ST炭を360°Cで60分抽出して得たHPCと、同温度で180分抽出して得たHPCのギーセラーカーブを示

Table 6. Results of Gieseler plastometer tests of reheated HPCs.

Reheating temp. [°C]	Reheating time [min]	Volatile matter [wt%daf]	Softening temp. [°C]	Max. fluid temp. [°C]	Max. fluidity (MFD) [ddpm]	Resolidified temp. [°C]	REM
	ST-HPC*	29.1	322	434	2047	485	Another sample to Table 3
380	60	26.7	396	443	1	463	
400	60	25.2	360	434	9	469	
420	60	24.4	337	-	-	-	Solidified but not evaluated
430	60	22.0	-	-	-	-	Solidified but not evaluated

\* ST-HPC: Extracted at 360 °C, 60 min. from ST-coal

Table 7. Results of Gieseler plastometer tests of HPC and RC mixture (Raw coal: ON).

Raw coal: ON	HPC conc. [wt% daf]	Softening temp. [°C]	Max. fluid temp. [°C]	Max. fluidity (MFD) [ddpm]	Max. fluidity log(MFD) [log ddpm]	Resolidified temp. [°C]	REM
	100	275	297-441	>60000	4.78	492	Over the measuring limit
	70	<281	284-441	>60000	4.78	475	Over the measuring limit
	50	176	284-?	>60000	Skid	?	Solidified but not clear
	<45	-	-	-	-	-	Appeared no fluidity

Table 8. Results of Gieseler plastometer tests of HPC and RC mixture (Raw coal: ML).

Raw coal: ML	HPC conc. [wt% daf]	Softening temp. [°C]	Max. fluid temp. [°C]	Max. fluidity (MFD) [ddpm]	Max. fluidity Log(MFD) [log ddpm]	Resolidified temp. [°C]	REM
	100	160	287-459	>60000	4.78	492	Over the measuring limit
	70	<287	290-439	>60000	4.78	459	Over the measuring limit
	50	160	274-?	>60000	Skid	?	Not solidified completely
	45	197	274-?	>60000	Skid	?	Not solidified completely

す。熱履歴が多い180分抽出処理で得られたHPCは、流動性を示す温度範囲が先のHPCに比べて狭くなり、また最高流動度も28000 ddpm程度から700 ddpm程度へと大きく低下した。

次に、360°C、60分の抽出処理で得られたHPCを、再度溶剤(1-MN)中で加熱溶解して得た再加熱HPCの軟化溶解性を調べた。Table 6に、再加熱温度(再加熱時間:1時間)と得られたHPCのギーセラープラストメーター試験の結果を示す。再加熱したHPCは、380°Cあるいは400°Cの処理で既に軟化溶解性が著しく低下し、420°C以上の熱処理では軟化溶解性が現れないことがわかった。また、このような挙動は、HPC中の揮発成分(VM)量の低下と相関しており、軟化溶解性の低下が熱分解に起因していると考えられる。また、上述したように、系内にHPCとRCが存在する抽出処理においては、抽出温度が350°C以上となると、軟化開始温度が低下する(Fig.10)が、系内にHPCのみが存在する再加熱の系では、軟化開始温度が増加している。野村等は<sup>11)</sup>、石炭の軟化溶解性の発現が移行性水素量と強い相関があることを報告している。本実験において、系内にRCが存在する場合は、加熱で生じたラジカルフラグメントの多くはRCから移行性水素を得られるが、系内にHPCのみの場合は再加熱により生じた熱分解フラグメントの安定化に、HPC中の移行性水素が消費され、反面で縮重合した成分が析出、同時にHPC中の移行性水素量が減少したことが軟化溶解性低下の要因ではないかと思われる。

#### 4.2.4 HPCとRCの混合

ON炭やYL炭のように、軟化溶解性を示さない低品位

炭、特に褐炭のような含酸素官能基を多く含む石炭をコークス製造用の配合炭に用いると、加熱初期に含酸素官能基が分解して周囲から移行性水素を奪い、配合された粘結炭の軟化溶解性の発現を阻害するため、コークス用材料には適さない。これに対し、ハイパーコールプロセスでは、加熱抽出過程で含酸素官能基の多くが分解除去されるので、このような阻害因子の影響もかなり排除できると考えられる。Table 7にON炭由来のHPCとRCを適宜混合した時のギーセラープラストメーター試験結果を示す。また、Table 8には、ML炭における同様の検討結果を示す。両炭ともに、HPCとRCを混合した場合でもHPC濃度50%程度までは軟化溶解性を示すことがわかった。よって、低品位炭由来のRCもコークス製造用の配合炭として活用できる可能性があると考えられる。前述のように、単に石炭と溶剤の混合スラリーを加熱して得た熱処理炭は、ほとんど、あるいはまったく軟化溶解性を示さないことから、一旦抽出成分と非抽出成分を分けるハイパーコールプロセスの手法が、石炭の軟化溶解性を引き出す上で特に有効であると考えられる。

#### 4.3 コークス用原料石炭にHPCを添加・混合した場合の軟化溶解性

ギーセラー流動試験で、軟化開始温度、最高流動温度、再固化温度、最高流動度の異なる石炭4種(Table 2)に、GR炭のHPCを添加した場合の最高流動度(log MFD)の変化をFig.12に示す。Fig.12は、10wt%までの添加率の結果を示しており、何れの石炭試料の場合でもHPC添加率の増加に伴って、log MFDはほぼ直線的に高くなっている。また、



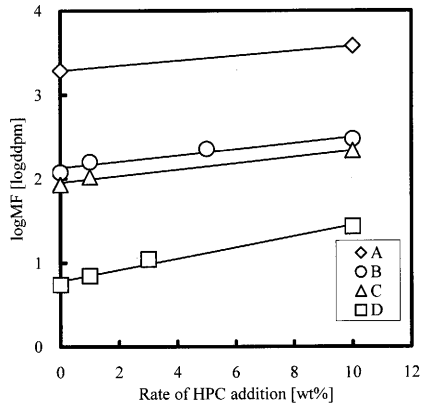


Fig. 12. Effect of HPC addition on maximum fluidity when HPC is added to various coals.

HPCの添加率に対するlogMFDの変化は、Dのような低流動性の石炭ほど大きくなる傾向が確認できる。また、それぞれの結果で添加率100wt%の場合を各石炭試料の結果から外挿すれば、logMFDで5.8~7.5(平均6.2;  $\sigma$  0.79)となり、Table 5に示したGR炭のHPC単独の最高流動度より高い値となるが、別途B炭にHPCを最大30%まで添加して最高流動度の変化詳細に調べたところ、添加率が高くなるほど流動性の変化が小さくなる傾向が見られたため、HPCと混合した石炭の流動度は、HPCの添加率に対して単純に比例せず、ある程度の混合で収束するものと考えられる。

また、先の4種類の石炭にHPCを10wt%添加した場合、4炭種ともHPCの添加により軟化開始温度が元の石炭の軟化開始温度より低温側にシフトし、さらに最高流動度温度は、添加したHPC(GR)の最高流動度温度との差(4炭種とも、添加したHPCの最高流動度温度より高い)が大きいほど石炭ほど、より低温側にシフトしていた。一方、再固化温度の変化は軟化開始温度に比べ小さかったが、添加したHPCの再固化温度より低い再固化温度を示す石炭では、石炭単独の再固化温度よりもHPC添加炭の再固化温度の方が高くなり、逆にHPCの再固化温度より高い再固化温度を示す石炭では、石炭単独の再固化温度よりもHPC添加炭の再固化温度の方が低くなった。Table 5に示すように、各石炭から製造されたHPCの流動性は非常に高く、HPCをコークス製造に添加し用いることによって、流動性補填材としての効果を発揮するが推察される。

#### 4.4 HPCを添加して製造したコークスの強度

JIS K2151にあるようなドラム強度試験では、その試料として1点試験するのに25mm篩上の試料コークスが10kg必要であり、繰り返し試験数2点以上を考えれば20kg以上のコークス試料が必要になる。したがって、HPCの添加・混合率や石炭配合内容を変えるケースなど多くの実験を行う場合には、多量のHPCが必要になる。そこで、本報では少量のHPCで試験を実施するために、kgオーダーでコークス試料を作成し、前述のI型ドラム指数でHPC添加コークスの強度を評価した。

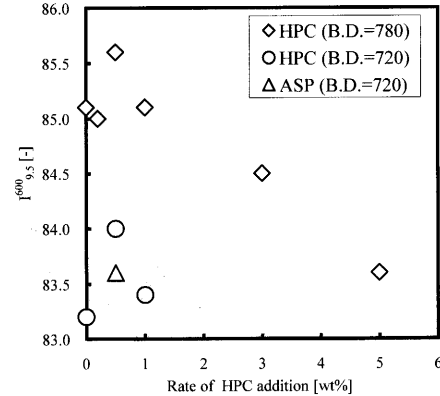


Fig. 13. Relationship between rate of HPC or ASP addition and I-type drum index.

JIS K2151にあるドラム強度指数(DI)でのコークスの破壊機構については、体積破壊と表面磨耗破壊とに2分される<sup>12,13)</sup>が、このI型ドラム指数は、供試試料粒度もDIよりもはるかに小さく、また試験器内での落下距離も小さいため、コークス試料内の大きな亀裂は開放され、また衝撃もDIより小さく、DI試験におけるコークス破壊機構のうち、表面磨耗破壊を強く現すものである。また、DI試験器で回転数を増加させ、15mm篩下の粉発生量を観察した結果<sup>14)</sup>では、回転数が増加するほど15mm篩下粉に占める表面磨耗破壊から発生すると考えられる比較的微粉の割合が高くなり、I型ドラム指数でもコークス強度評価は、適切に行えると考える。

Table 3に示す配合炭に、GR炭由来のHPCを種々添加し作成した試料コークスのI型ドラム試験結果をFig.13に示す。充填密度780および720kg/m<sup>3</sup>の両条件ともに、HPC添加率が0.5%の場合に最大値を示し、それよりも高いHPCの添加率では逆にI型ドラム指数は低下する傾向が確認できる。

Fig.13の結果より、僅か0.5%のHPCの添加で、I型強度指数に示されるようなコークスの強度が向上することが確認できたので、この強度の向上代に対して、配合炭の内容を変え、強粘結炭Fの配合率を減じ、F炭より品位の落ちるB炭の配合率を4%振替えて、またその配合炭に0.5%のHPCを添加して試料コークスを製造し、同様にI型ドラム指数で強度評価した。その結果、4%振替のみでは、振替前より $I_{9.52}^{600}$ で0.6ポイント低下したが、HPCを0.5%添加すると $I_{9.52}^{600}$ は0.5ポイント上昇し、振替配合前の強度レベルまで強度を向上することができた。

また、Fig.13には粘結材としてASPを0.5%添加した場合のI型ドラム指数も同時に示しているが、同じ添加率ではHPCはASP以上の強度向上効果が認められる。このように、僅か0.5wt%でのHPC添加で、コークス強度がかなり増加することがわかった。

さて、Fig.13に示すように、試験結果ではHPCを0.5wt%添加時に $I_{9.52}^{600}$ が最大になったが、この指標を評価

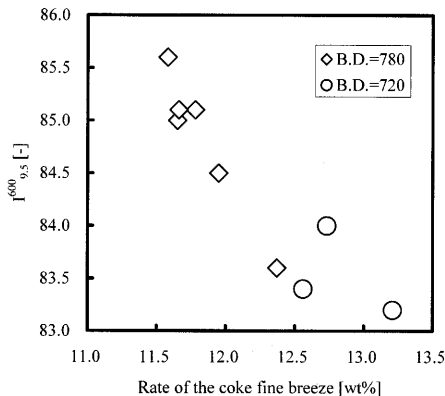


Fig. 14. Relationship between the rate of breeze (<0.25 mm) and I-type drum index.

するための篩の目開きである9.52 mm篩下に発生する強度試験時発生粉の粒度について調べた。Fig.13に示したHPC添加で得たコークス強度試験における、微粉(0.25 mm篩下粉)発生割合と、I型ドラム指数の関係を図14に示す。I型強度試験は9.52 mm以下の発生粉の発生量で評価しており、強度試験後の9.52 mm以下に占める各粉粒度フラクションの占める割合は、9.52~3.0 mmが4.0~7.8%、3.0~0.25 mmが14.4~20.6%、0.25 mm以下75.4~80.1%であり、0.25 mmの寄与割合が最も大きい。I型強度試験における0.25 mm以下の微粉発生率とI型ドラム指数( $I_{9.52}^{600}$ )は最も高い相関(0.25 mm以下:  $r=-0.92$ , 3.0~0.25 mm:  $r=-0.76$ , 9.52~3.0 mm:  $r=-0.34$ )を示している。このI型ドラム指数は、前述のように表面磨耗破壊を評価する指標であったが、HPCの添加が、特に0.25 mm以下のような微粉の発生に影響を与えることは明らかである。コークスの破壊発生粉で0.25 mmのような微粉は気孔壁のみの、気孔を含まない粒子でできている<sup>15)</sup>と考えられ、またこのような粒度の微粉は、気孔壁の破壊により発生するとされている<sup>16)</sup>ので、実施した試験の配合内容に対してFig.13に示すように0.5%添加時に最大の強度を示すHPC添加による $I_{9.52}^{600}$ の変化は、気孔壁の厚み、強さ、および気孔の形状・気孔構造など気孔壁の壊れやすさに影響した結果ではないかと考えられる。特に、HPCは著しい膨張性を示すため、過度の添加ではHPCの膨張によりその周囲の気孔形状に歪さを引き起こしているのではないかと考えられるが、代表性を保ちながら詳細な気孔構造やコークスの光学的異方性組織の変化について観察することが、今後の課題であると考えられる。

なお、この報告では操業に近い平均的な配合炭試料に対し、HPCを添加材として用いた場合の、コークス強度向上効果に対する評価を実施した。結果として僅かな添加量で強度向上することが確認できたが、HPCの高流動性、高膨張性を活かし、低廉な石炭から製造したHPCを用い、配合の組合せを検討すれば、さらなる強粘結炭配合率低減とコスト低減の可能性も示唆される。

## 5. 結言

石炭を2環芳香族溶剤中に加熱抽出し、無灰化処理したハイパーコールの特性およびハイパーコールを添加して得たコークスの特性について、以下のようにまとめられる。

(1) ハイパーコール中の灰分濃度は数百PPM~数千PPM程度で、35 MJ/kg程度の高い発熱量を有す。

(2) 原炭より低い温度で軟化し、高い流動性を示す。

(3) 軟化溶解性を持たない低品位炭を原料としても、得られたハイパーコールは優れた軟化溶解性を示す。

(4) ハイパーコールの軟化溶解性は、加熱条件の設定で調整できる。

(5) ハイパーコールと副生炭を混合しても、ハイパーコール濃度50%程度までの混合炭は軟化溶解性を示す。

(6) ハイパーコールをコークス製造に用いられている原料石炭に添加した場合、添加率が高いほど最高流動度は高くなり、流動性補填剤としての効果が認められる。

(7) 実際のコークス炉操業を考慮した4炭種配合にGR炭のハイパーコールを種々添加しコークスを作成し、コークス強度をI型ドラム指数で評価した結果、用いた配合炭では0.5%添加時に強度指数は最大となり、それより多く添加すると返って強度低下を招いたが、HPCはコークス用原料として使用可能であり、更なる検討により、一層の強粘結炭削減と、劣質な石炭のコークス原料としての適用の可能性が示唆される。

本研究は、NEDOの委託事業の一環として遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

## 文 献

- 1) 斎藤郁夫: 最近の化学工学 55, 化学工業社, 東京, (2004), 108.
- 2) N.Okuyama, N.Komatsu, T.Kaneko, T.Shigehisa and S.Tsuruya: *Fuel Process. Technol.*, **85** (2004), 947.
- 3) 奥山憲幸, 小松信行, 重久卓夫, 兼子隆雄: 第14回日本エネルギー学会大会, 東京, (1994).
- 4) S.Sugita, T.Deguchi, T.Shigehisa, E.Makino and Y.Otaka: 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, (2003).
- 5) N.Okuyama, T.Deguchi, K.Shimasaki and S.Shinozaki: 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, (2000).
- 6) M.Iino, T.Takanohashi, H.Ohsuga and K.Toda, *Fuel*, **67** (1988), 1639.
- 7) T.Takanohashi, T.Yanagida, M.Iino and D.E.Mainwaring: *Energy Fuels*, **10** (1996), 1128.
- 8) I.Mochida, A.Takarabe and K.Takeshita: *Fuel*, **58** (1979), 17.
- 9) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, H.Kumagai, K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 382.
- 10) 古明地, 兼子, 嶋崎: 第33回石炭科学会議, 東京, (1996).
- 11) M.Nomura, S.Murata, K.Kidera, T.Chikada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 361.
- 12) R.V.Wallach and H.S.Sichel: *J. Inst. Fuel*, **36** (1963), 421.
- 13) T.Arima, K.Kobayashi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1987), 831.
- 14) K.Matsudaira, M.Fukuda and M.Nishimura: *ISIJ Int.*, **17** (2004), 622.
- 15) S.Asada, M.Nishimura and Y.Nojima: *J. Jpn. Inst. Energy*, **73** (1994), 1060.
- 16) T.Suginobe: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 854.