低石炭化度炭の室温脱灰前処理 による炭化性改質とその機構

—1982. 12. 3 受理—

九州大学 持田 勲, 下原 孝章, 光来 要三
藤津 博, 竹下健次郎

1. 緒 論

石炭を構成する元素の原子比H/C, O/Cは石炭化度を表示するパラメーターとして広く用いられているが, 同比に近い値の石炭であっても, 熱溶融性あるいは光学的異方性組織展開の程度といった炭化性あるいは共炭化反応における被修飾性に大きな差異が認められる場合がある¹⁾。

これらの差異が生ずる要因のひとつとして, 先に著者らは石炭分子中のフェノキシ基などの含酸素基が一部, 灰分により架橋され, それが石炭の熱分解重合反応を阻害し, 溶融性を低下して, その炭化性, 共炭化性を劣化させていると推定した。こうした灰分の除去法として湯浴還流を施こして, 数種の石炭に対し顕著に炭化性, 液化反応性の向上を認めた²⁾³⁾。さらに, 湯浴還流では効果の認められない炭種についても, 温酸洗浄, キレート剤を添加した湯浴還流あるいは石炭とのぬれ性向上のため, メタノールを添加した温酸洗浄などの強力な脱灰法を試みることで, 炭化性, 液化反応性を著しく向上できた⁴⁾⁷⁾。

本研究では, 炭化性に関与するこれら灰分を, さらに温和な室温前処理により除去する炭化性改質法を試みた。同時に, 脱灰程度と炭化性の改善程度を比較し, 両者の相関ならびに脱灰に伴う異方性組織発達機構

を考察した。

2. 実 験

2.1 試料: 石炭試料として Table 1 に示した非溶融炭3種を用いた。使用石炭は塊炭を窒素雰囲気下で100メッシュ以下に粉碎し, 十分混合した。共炭化添加剤にはアッシュランド社製石油系ピッチ, A240⁸⁾を用いた。添加剤の性状を Table 1 に示す。

2.2 前処理および炭化法: 石炭の前処理は Table 2 に示す7通りを試みた。いずれの処理も窒素気流下, 常圧, 室温で1あるいは24時間行った。さらに酸として0.1あるいは0.01Nの塩酸および1N硫酸の効果を調べた。室温, 加温の前処理後, 溶出してくる石炭中の灰分を原子吸光法により分析, 定量した。

前処理した石炭は, ろ過乾燥後, 添加剤と共にメノウ鉢で十分混合し共炭化した。また, 混合後, 200kg/cm², 3分間, IR 錠剤成型器で成型後, 成型炭化に供した。石炭および石炭添加剤混合物は窒素気流下, パイレックス管 (30mmφ, 300mm) 中で炭化した。昇温速度, 炭化温度, 炭化保持時間はおおよそ600°C/h, 600°C, 2時間である。

放冷後, コークスの炭化性は外観ならびに形状, 偏光顕微鏡下で石炭粒子の融着程度ならびにポイントカウンティング法により測定した異方性組織分布⁹⁾によ

Table 1 Some properties of coals and additive

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Ash (%)	V.M. (%)	S.T.*	B.I.**
Miller	82.4	7.2	1.9	0.6	7.9	15.8	31.4	non-fusible	—
Taiheiyo	77.8	6.0	1.1	0.2	14.9	10.1	45.9	non-fusible	—
Wandoan	76.6	6.3	1.1	0.4	15.6	9.8	44.6	non-fusible	—
A240	93.8	6.0	0.1	2.8	—	0.1	49.6	120	5.5

* Softening temperature (°C)

** Benzene insoluble (%)

Table 2 Pretreatment procedures⁷⁾

Abbreviation		Treatment Liquid
(1)	(2)	
A.R.T.	A.ref.	water
B.R.T.	B.ref.	1N-HCL
C.R.T.	C.ref.	1N-HCL-non-ionic surfactant ⁽³⁾
D.R.T.	D.ref.	1N-HCL-methanol ⁽⁴⁾
E.R.T.	E.ref.	water-EDTA-2Na ⁽⁵⁾
F.R.T.	F.ref.	water-EDTA-2Na ⁽⁵⁾ -non-ionic surfactant ⁽³⁾
G.R.T.	G.ref.	water-EDTA-2Na ⁽⁵⁾ -methanol ⁽⁴⁾

Coal/Liquid=1/30 (w/w)

(1): Pretreatments at room temperature

(2): Refluxing pretreatments

(3): Non-ionic surfactant : 0.1w/v%

(4): Methanol : 10v/v%

(5): EDTA-2Na : 0.24w/v%

り評価した。

3. 結 果

3.1 室温各種前処理の共炭化性改善効果

3.1.1 膨張性: Wandoan 炭について一連の室温前処理を施し A240ピッチ40%と混合成型後、炭化したコークスの形状を Fig.1 に示す。比較のため加温処理炭と A240 ピッチによる共炭化コークスも図示している。(以後、処理炭とピッチの共炭化コークスは、

HTT : 600°C-2h
 heating rate : 600°C/h
 mixing ratio : Wandoan coal/A240=6/4
 forming pressure : 200kg/cm²
 pretreatment : See Table 2

Fig. 1 Profiles of formed cokes from Wandoan coal and its pretreated ones

処理炭と略記した。)未処理炭あるいは室温水浴処理炭には、炭化による膨張が認められないが、一連の塩酸あるいはEDTA-2Na 水浴処理後はかなり膨張した。塩酸洗浄ではとくに著しい膨張が観察された。A240を30%添加した場合にはD.R.T. 処理炭についてのみ膨張が認められた。Fig.1 (B.ref., D.ref.) に示すように温酸(100°C)洗浄炭の膨張性は、対応する室温処理炭と比べてきわめて大きく、膨張性改善に対して室温前処理は加温前処理にはおよばない。

3.1.2 光学的異方性組織の展開:

太平洋炭の原炭、室温処理炭をA240(50%)と共炭化して得られるコークスの偏光顕微鏡写真を Fig.2 に、異方性組織分布を Fig.3 に示す。太平洋原炭とA240との共炭化コークスでは、石炭由来のコークス粒子のまわりにピッチ由来の微小モザイク(M_f), 極微小モザイク(M_{vf})が発達し、石炭由来のコークス粒子はほとんど鋭角を維持したままであった。石炭とピッチの相互溶解性はあまり高くないと思われるが、共炭化コークス中の等方性領域は約30%で、原炭の単独炭化のみからは完全な等方性コークスが生成することから、共炭化

HTT : 600°C-2h
 heating rate : 600°C/h
 mixing ratio : Taiheiyo coal/A240=1/1
 pretreatment : See Table 2

Fig. 2 Optical micrographs of cokes obtained by the cocarbonization on Taiheiyo coal with A240

HTT : 600°C-2h

heating rate : 600°C/h

mixing ratio : Taiheiyu coal/A240=1/1

pretreatment : See Table 2

Fig. 3 Histograms of size and extent of optical texture in Taiheiyu coke by means of point counting

により同原炭からも一部、異方性組織が展開したことになる。水浴処理炭 (A.R.T.) からは、原炭と A240 との共炭化コークスの場合と同様のコークスが生成し、溶融性、異方性組織展開に向上は認められない。一連の塩酸洗浄、EDTA-2Na を添加した水浴処理では異方性領域が広がり、石炭由来とみられるコークスの内部にまで M_{vr} , M_f が発達した。とくに、超微小モザイク (UM_f) の発達が顕著であった。EDTA-2Na に非イオン界面活性剤を併用した水浴処理炭 (F.R.T.) の場合は、等方性領域がコークスに局所的に散在しているのが認められ、石炭粒子が溶融せずに炭化したと思われるが、これらの割合は約10%であることから、異方性組織展開に効果のある処理といえよう。

一連の処理の中では、D.R.T. 処理の場合が、原炭と A240 の共炭化コークスに比べ等方性領域が 30% から 12% へと減少し、 M_{vr} の異方性組織がコークス中の約 50% を占め、最も効果的であった。未処理 (Orig.) 炭、A.R.T. 処理炭の場合に認められる M_{vr} , M_f 組織がピッチ由来の異方性組織であることを留意すれば、室温前処理による効果は明確であろう。

Wandoan 炭 (Fig.4) でも太平洋炭と同様の傾向が認められた。未処理、A.R.T. 処理炭にみられた30%程

HTT : 600°C-2h

heating rate : 600°C/h

mixing ratio : Wandoan coal/A240=1/1

pretreatment : See Table 2

Fig. 4 Histograms of size and extent of optical texture in Wandoan coke by means of point counting

HTT : 600°C-2h

heating rate : 600°C/h

mixing ratio : Miller coal/A240=7/3

pretreatment : See Table 2

Fig. 5 Histograms of size and extent of optical texture in Miller coke by means of point counting

度の等方性領域が室温処理により10%程度にまで減少し、石炭由来のコークス内部にまで、 UM_f 異方性組織が展開しており、 M_{vf} , M_f 合わせて、コークス全体中の90%以上を占めた。

これら処理法を一連の加温による前処理法 (Fig.4) と比較すると、室温前処理ではおもに UM_f が発達しているのに対し、加温前処理、とくに一連の温酸洗浄 ($B_{ref.}$, $D_{ref.}$) では、 M_{vf} , M_f の発達が顕著である。

Miller 炭と A240 から共炭化により生成するコークスの光学的組織分布を Fig.5 に示す。同炭に対しても、室温の塩酸、EDTA-2Na 水浴処理が効果を示す。原炭と A240 の共炭化コークスで約30%を占めた等方性組織が20%以下となる。先の二炭では、塩酸処理が EDTA-2Na 水浴処理に優っていたが、本炭に対しては EDTA-2Na 水浴処理が優っていることは興味深い。つまり、塩酸洗浄 ($B_{R.T.}$, $C_{R.T.}$, $D_{R.T.}$) 後には、等方性領域が20%を占めるのに対し、EDTA-2Na 水浴処理では $F_{R.T.}$ を除く処理において、等方性領域が20%以下となった。この場合、 M_{vf} の発達が顕著であった。

3.2 前処理条件の影響

3.2.1 酸濃度の影響: Wandoan 炭の室温処理における酸の種類と濃度の影響を Fig.6 に示した。1N-硫酸24時間洗浄処理 (Fig.6) は、1N-塩酸24時間洗浄 (Fig.4, $B_{R.T.}$) に対し、ほとんど同程度の効果を示した。塩酸の濃度を0.1, さらに0.01Nと希薄にするにつれて効果は減る。しかし、0.01N-塩酸24時間洗浄

処理を湯浴還流24時間処理 (Fig.4, $A_{ref.}$) の炭化性改善効果と比較すれば、等方性領域は30%から約20%に減少しており、石炭由来とみられるコークス内部にも M_{vf} が発達していることから、希薄な酸でも炭化性改善が可能である。

3.2.2 前処理時間: 炭化性改質効果の大きかった3種の処理液について、処理時間を1時間に短縮して効果を調べ、異方性組織分布を Fig.6 に示す。いずれの処理液を用いた場合でも、等方性領域の減少、 UM_f , M_{vf} 領域の増大が認められる。この場合も1N-塩酸—メタノール液 ($D_{R.T.}$) が最も効果的であったが、24時間処理 (Fig.4, $D_{R.T.}$) に比べると、展開する異方性組織寸法が小さく、 UM_f がコークス全体の50%以上を占め、 M_f 領域はわずかであった。

塩酸を使用した $B_{R.T.}$, $D_{R.T.}$ と、EDTA-2Na を使用した $E_{R.T.}$, $G_{R.T.}$ の効果を比較すると、前者は等方性領域の減少に大きな効果があるが、 M_f は原炭に比較して逆に減少している。一方、後者では、等方性領域は約20%残っているが、 M_f は前者よりも多い結果になっている。これは、前処理が石炭の共炭化被修飾性を改質する過程を示唆するもので、後に議論する。

1N-塩酸を用いて室温1時間処理を、24時間の湯浴還流 (Fig.4, $A_{ref.}$)、あるいは0.1N-塩酸加温24時間処理 (Fig.6, 0.1N-HCl) の効果と比較すれば、溶解性、残留等方性領域、異方性組織の寸法を改善する点ですぐれていた。つまり、処理液の酸濃度が高ければ処理時間は短かくてすむことになる。

HTT: 600°C-2h
 heating rate: 600°C/h
 mixing ratio: Wandoan coal/A240=1/1
 pretreatment time: 1h, 24h
 24h: 0.1N-HCL, 0.01N-HCL, 1N-H₂SO₄
 1h: C.R.T., D.R.T., G.R.T.
 pretreatment: See Table 2

Fig. 6 Histograms of size and extent of optical texture in Wandoan coke by means of point counting

3.3 前処理による脱灰量：Wandoan, 太平洋, Miller の各炭について一連の室温前処理後, 溶液中に溶出した灰分の定量分析を行った。前処理によりとくに溶出が顕著であった鉄, カルシウム, マグネシウムの3成分についての溶出量(mg/石炭 100g)を Fig.7 に示す。太平洋炭は, 水浴処理(A.R.T.)では3成分共に溶出量はごく微量であったが, 一連の塩酸処理(B.R.T., C.R.T., D.R.T.), EDTA-2Na 水浴処理(E.R.T., F.R.T., G.R.T.)により, 溶出量が急増した。とくに, 塩酸処理は効果的で, メタノールを添加した1N-塩酸処理(D.R.T.)が最大の脱灰量を示した。

室温で脱灰される3成分中, カルシウムの溶出が著しく, 室温でも加温処理に劣らぬ脱灰量を示した。鉄は加温処理に比し, いずれの室温処理でも溶出量が著しく低い。一般に塩酸処理(B.R.T., C.R.T., D.R.T.)による灰分溶出量は, すべての成分について, EDTA-2Na 処理(E.R.T., F.R.T., G.R.T.)よりも多いが, 例外的に Miller 炭からのカルシウム溶出量は塩酸処理に比べてEDTA-2Na 処理の方が多。Miller 炭におけるこの傾向は前報⁹⁾の加温前処理においても認められた。炭種により, 塩酸あるいは EDTA-2Na の灰分溶出能が異なり, この結果, 前述したように共炭化被修飾性改善に対する効果が違っているのであろう。

3種の石炭共に, マグネシウムの溶出量は少なかったが, 一連の塩酸処理が, 水浴, EDTA-2Na 処理より効果的であった。塩酸を用いた時の同溶出量は, 室温, 加温でほとんど差がなかった。マンガン溶出量は太平洋炭を塩酸—メタノール低温処理した際, 24mg (対石炭 100g)であった以外は, いずれの低温処理においても溶出量は10mg以下であった。

4. 議 論

4.1 脱灰と炭化性改質：種々の処理液を用いて室温24時間処理した際, 溶出するカルシウム, マグネシウム, 鉄の溶出量とコークス中に展開した異方性組織領域との関係をFig.8にプロットした。太平洋炭では, 脱灰量が200mg/石炭100gに達するまでは, 異方性領域は単調に増大するが, 異方性組織の単位寸法は徐々に小さくなり, 依然, 石炭のみに由来する部分が明確に認められる。さらに脱灰が進むと, 一旦, 異方性領域が縮小するが, この間も石炭と添加剤の相互溶解は単調に改善されており, 400mg/石炭100gのところで

Fig. 7 Dissolved cations from the coal by the pretreatment

Fig. 8 The relationship between the extent of deashing and anisotropic development

Fig. 9 Cocarbonization scheme for anisotropic development in the pretreated coal

は、石炭および添加剤由来のコークス部を判別することはできない。さらに脱灰が進むと、異方性領域が再び拡大し、同時に展開する異方性組織の単位寸法も増大する。このような脱灰による共炭化性改善のプロセスをモデル的に示せば Fig.9 のようになろう。

未処理、あるいは脱灰不十分な低石炭化度炭では、溶解性が低いため、石炭のごく一部以外は添加剤と相溶せず、多くは石炭由来の等方性コークス粒子のまわりに添加剤由来の単位寸法の大きな異方性組織 (M_m , M_r) が出現する様相を呈する。後者の組織は、添加剤単独から展開した組織に比べれば単位寸法が小さいので、石炭は添加剤の炭化に何らかの影響を与えていることは明らかである¹⁰⁾¹¹⁾。灰分除去が進むと (Step I), 石炭の溶解性とその石炭粒の表面から改善され始め、改善された部分は添加剤と相互に溶融し共炭化が進み、石炭由来のコークスからも異方性組織が展開し始める。添加剤と共炭化した石炭の溶解性、被修飾性は必ずしも十分に高くないので、共炭化によって形成されたコークス部分に展開する異方性組織の寸法は大きくならず、添加剤由来の M_m , M_r が減少して、共炭化の結果として M_{vr} , U_{Mf} がおもに出現する。溶解性、被修飾性が改善されなかった部分は添加剤に修飾されず、依然等方性を示す。さらに脱灰が進むと (Step II), 石炭全体の溶解性が改善されて、添加剤に修飾される。このため、生成するコークスは均質な外観を呈し、石炭、添加剤由来の部分を判別することはできなくなる。しかし、石炭の被修飾性の改善は未だ異方性組織の成長を許す程には十分でなく、前のステップと比較すれば、共炭化に関与する石炭に対する添加剤量が相対的に減少し、共炭化しても異方性組織出現に至らぬ部分が増し、異方性組織の縮少という結果をもたらそう。さらに強力な脱灰により、石炭の溶融

性がさらに向上し (Step III), 共炭化被修飾性が改善されると、共炭化が円滑に進み、異方性組織領域の増大とともに単位寸法も拡大する。このように、脱灰程度と溶解性、被修飾性改善とを対応させれば Fig.8 の過程が説明できる。

脱灰による石炭の溶解性、共炭化被修飾性の改善は、石炭を構成する高分子を架橋し、熱的低分子化に基づく溶解性の発現を阻害している多価金属イオンの除去による一種の解重合、あるいは解膠のためと推定できる。こうした灰分は、石炭塊中に分散しているが、前処理の初期では石炭粒子の表面に露出した含酸素官能基間を架橋する灰分のうちでも、溶解しやすい成分が先ず溶出し、時間経過と共に処理液が石炭細孔内部にも浸透し、内部に位置する灰分あるいは強固に結合した灰分が順次溶出するという段階的な過程で進むと考えられる。このため共炭化性の改善も石炭粒の表面から進むので、前述のような過程で異方性領域が拡大していくのであろう。

4.2 灰分種の除去しやすさと炭化性に対する影響: Wandoan 炭の全カルシウム含有量は約300~400mg/石炭100gであることから、大部分のカルシウムが室温24時間塩酸処理で除去されたことになる。マグネシウムは溶出量が、他2成分より少なく、各室温処理で20~70mg/石炭100gであった。とくに、 $Br.T.$, $Cr.T.$, $Dr.T.$, 処理で最大の溶出量60~70mgを示した。Wandoan 原炭中に含有されるマグネシウムは約110mg/石炭100gであることから、約60~70%のマグネシウム分が室温前処理により除去されたことになる。鉄はカルシウム、マグネシウムに比べて室温処理では除去されにくい、加温処理により容易に除去されることから、鉄は石炭中で、カルシウム、マグネシウムとは異なった形態で存在しているのであろう。

カルシウムの除去量と共炭化性改善（異方性組織展開から判定）とが、Fig.8 と同様な様相で 相関する傾向がみられることから、灰分中、カルシウムが炭化性に最も強く影響しているようにみえる。しかし、Wandoan 炭の、非イオン界面活性剤を添加した1N-塩酸室温処理 (C_{R.T.}) では、カルシウムの溶出量が他の室温処理法に比して少ないにもかかわらず、等方性領域が小さく、M_f, M_{vf} の発達が著しく、その共炭化性改善効果は他と比較して遜色ない。太平洋炭でも E_{R.T.} 処理のカルシウム溶出量が F_{R.T.} 処理のそれより少ないにもかかわらず、炭化性改善程度は E_{R.T.} 処理と同程度あるいはそれ以上である。また、一連の室温処理では、カルシウム溶出量は加温処理に劣らぬにもかかわらず、加温処理程には炭化性が改善されない。これらの結果は、カルシウムのみならず、マグネシウム、鉄あるいは他の灰分も炭化性を劣化させる灰分と考えるべきであることを示唆しているが、詳細についてはさらに研究が必要である。

本研究では、添加剤として、水素供与性のあまり大きくない A240 を用いて前処理効果を調べたが、水素供与性の高い添加剤を用いれば、本実験で述べた低石炭化度炭からも、室温前処理によって十分な溶融性および異方性組織を誘導でき、必要な添加剤量も減少できよう。

文 献

- 1) Korai, Y., Yoshida, Y., Takeshita, K. and Mochida, I., to be submitted to Fuel
- 2) 持田 勲, 田原 勉, 岩元研治郎, 光来要三, 藤津 博, 竹下健次郎, 日化, 1980, 899

- 3) Mochida, I., Iwamoto, K., Tahara, T., Korai, Y., Fujitsu, H. and Takeshita, K., *Fuel*, **61**, 603 (1982)
- 4) Mochida, I., Iwamoto, K., Tahara, T., Korai, Y., Fujitsu, H. and Takeshita, K., *Fuel*, **61**, 587 (1982)
- 5) Mochida, I., Moriguchi, Y., Iwamoto, K., Matsuoka, H., Korai, Y., Fujitsu, H. and Takeshita, K., International conference on Coal Science, Dusseldorf, Sep., 580 (1981)
- 6) Mochida, I., Moriguchi, Y., Shimohara, T., Korai, Y., Fujitsu, H. and Takeshita, K., *Fuel* in press.
- 7) Mochida, I., Shimohara, T., Korai, Y., Fujitsu, H. and Takeshita, K., *Fuel* to be submitted.
- 8) Mochida, I., Moriguchi, Y., Korai, Y., Fujitsu, H. and Takeshita, K., *Fuel*, **60**, 746 (1981)
- 9) Mochida, I., Korai, Y., Takeshita, Y. and Mukai, K., The American Carbon Conference, Philadelphia 1981 Extended Abstract 308.
- 10) Grint, A., Swietlik, U. and Marsh, H., *Fuel*, **58**, 642 (1979)
- 11) Mochida, I., Marsh, H. and Grint, A., *Fuel*, **58**, 633 (1979)

Improving Cocarboxylation Susceptibility of Low Rank Coals by Deashing Pretreatment at Room Temperature and its Mechanism

Isao MOCHIDA, Takaaki SHIMOHARA, Yozo KORAI
Hiroshi FUJITSU and Kenjiro TAKESHITA

(Research Institute of Industrial Science & Department)
(of Molecular Engineering, Kyushu University)

SYNOPSIS:—Several deashing pretreatment procedures at room temperature were examined against some non-fusible coals of low rank to improve their cocarboxylation susceptibility with A240 for the better fusibility and anisotropic development. The immersion in 1N-HCl containing methanol or in aqueous EDTA-2Na (EDTA-2Na/Coal=7/100 by weight) for 24h was found very effective to improve the fusibility for better adhesion and to increase the anisotropic region as well as the size of anisotropic unit developed from the coals. The same treatment for 1h was effective to a less extent, being much superior to the treatment in boiling water for 24h.

The minerals of calcium, magnesium and iron in the coals were markedly removed by 1N-HCl at room temperature, the amount of removed calcium being comparable to that by 1N-HCl at 100°C, although the effect of the former pretreatment was inferior to that of the latter.

Relationship between the extent of deashing and the anisotropic development of a coal was studied to resolve how the deashing influences the enlargement of anisotropic region and size of anisotropic unit, respectively in the cocarboxylation process. The cocarboxylation susceptibility was discussed from the mechanistic view point.

.....

Key Words

Cocarboxylation susceptibility, Deashing pretreatment, Anisotropic development