石炭溶剤抽出成分の添加によるコークス強度向上のメカニズム

上岡 健太*・小谷野 耕二*・鷹觜 利公*・深田 喜代志*²・大田 晃平*³

Addition Effects of Coal Extract Fractions on Coke Strength

Kenta UEOKA, Koji KOYANO, Toshimasa TAKANOHASHI, Kiyoshi FUKADA and Kohei OTA

Synopsis : Coal extract fractions were blended with coals, and their effects on coke strength were evaluated. Since the pyridine-soluble (PS) fraction of coal has a high thermoplasticity, its addition to a slightly-caking Kouryusho (KRS) coal greatly increased the strength of cokes. While, by the addition of the pyridine-insoluble (PI) fraction, the strength of cokes was decreased. The reason for decrease may be decline of thermoplasticity due to the PI addition, since its thermoplasticity is significantly low.

Key words: coal extract; coke strength; pyridine soluble fraction; pyridine insoluble fraction; thermoplasticity; anisotropy.

1. 緒言

近年、逼迫した鉄鋼需要の影響から粘結炭の価格は高騰しており、2008年の粘結炭の価格は2005年の2倍となった¹⁾。さらに、温暖化問題による炭酸ガス削減の観点から、エネルギー消費を削減するために高炉の安定操業が求められており、日本の鉄鋼業において通気・通液性を維持する高強度コークスの安価でかつ安定した供給が求められている。原料炭価格の高騰、さらに原料炭資源の枯渇問題に対応するため、非微粘結炭を多量に含む石炭配合から高強度コークスを作成する技術が強く望まれている。このような要求を満たすには、さまざまな種類の石炭間でのコークス化を制御し、非微粘結炭と粘結炭の化学的・物理的相互作用を理解し、その配合炭の溶融メカニズムを明らかにすることが重要である。

近年、粘弾性試験により石炭の溶融性を評価することが提案されており、石炭の溶融温度域が重なると溶融性が改善されることが報告されている^{2,3)}。また、工業溶剤を用いた熱時抽出によりハイパーコール（以下、HPCと表記）と呼ばれる無灰炭が製造開発され、このHPCが幅広い軟化溶融温度域と優れた溶融性を持つため、それを高強度コークス製造のための粘結補填材として利用する試みが検討されている^{4,5)}。

本研究では、HPC成分の一部であるピリジン可溶成分とピリジン不溶成分の二つの異なる抽出成分をそれぞれ原料炭に添加し、コークス強度に与える影響を検討した。具

体的には各溶剤抽出成分を添加した配合炭の溶融性を動的粘弾性試験により評価を行い、配合炭から作成したコークスに対して、間接引張り試験、気孔構造計測ならびに偏光顕微鏡観察による光学的組織の定量化により評価を行い、各抽出成分によるコークス強度向上効果のメカニズムについて検証した。

2. 実験

2.1 石炭試料

Table 1に使用した原料炭の性状を示す。粘結炭であるK-9炭(K9)ならびにGoonyella炭(GO)、非微粘結炭であるKouryusho炭(KRS)を石炭試料として用いた。石炭試料は1 mm以下の試料に粉碎し、80°Cで12時間真空乾燥後、コークス原料炭として使用した。

2.2 溶剤抽出成分の調製

Fig. 1に溶剤抽出による石炭抽出成分の調製方法の概略を示す。室温において二硫化炭素/N-メチル2-ピロリジノン(CS₂-NMP、体積比1:1)混合溶媒によりUpper Freeport

Table 1. The proximate and ultimate analyses of coal samples.

Sample	Proximate (wt%, db)			Ultimate (wt%, daf)						
	VM	Ash	FC	C	H	N	S	O*	H/C	O/C
K9	18.2	9.5	72.3	90.5	4.6	0.9	0.1	3.9	0.61	0.03
GO	24.4	8.5	67.1	88.0	4.9	1.9	0.5	4.7	0.67	0.04
KRS	31.9	8.1	60.0	83.2	5.2	1.6	0.3	9.7	0.75	0.09

*By difference.

平成21年8月31日受付 平成21年12月5日受理 (Received on Aug. 31, 2009; Accepted on Dec. 5, 2009)

* (独) 産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba Ibaraki 305-8569)

* 2 JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation)

* 3 関西熱化学 (株) 研究開発センター (The Kansai Coke & Chemicals Corp., Ltd.)

Fig. 1. Preparation of extract fractions by extraction of Upper Freeport bituminous coal at room temperature.

Table 2. The ultimate analysis and yield of extract fractions.

Fraction	Ultimate analysis [wt%, daf]					Atomic ratio		Yield
	C	H	N	S	O ^{a)}	H/C	O/C	
RAW	86.2	5.1	1.9	2.2	4.6	0.71	0.04	—
PS	81.4	5.0	2.5	2.2	8.9	0.77	0.08	41.9
PI	82.9	4.8	2.5	1.9	7.9	0.70	0.07	24.6

a) By difference

炭を室温で抽出し、可溶成分を回収した⁶⁾。その抽出成分をさらにピリジンによる溶剤分別を行い、ピリジン可溶分(PS)とピリジン不溶分(PI)に分離した。回収したPSならびにPI成分はアセトンで洗浄した後、80°Cで12時間真空乾燥を行い、コークス添加試料として用いた。Table 2にUpper Freeport炭PSならびにPI成分の元素分析値および収率を示す。

Fig. 2に各抽出成分の軟化溶融性の予備試験結果を示す。本研究において添加物として使用する2つの抽出成分PS、PIの $\tan\delta$ ^{2,3)}(軟化溶融性の指標)の変化をみると、PSは広い温度域において優れた溶融性を示すが、同じ抽出成分でもPIは原炭よりもかなり低い溶融性を示す成分であることがわかる。しかしながら、PIはPSに比べて芳香環サイズが大きく、平均分子量も高いことが既往の研究により報告されており⁷⁾、重質的な成分の添加効果として炭素組織を発達させる可能性があることが期待される。

そこで本研究では、PSは粘結性が十分ではないKRS炭に、PIは粘結性がよい配合であるKRS(25 wt%)–GO(35 wt%)–K9(40 wt%)にGO炭の振替で添加し、それぞれの強度向上効果について調べた。

2.3 気孔構造計測

Fig. 3にコークスの気孔形状に関する計測項目についての模式図を示す。図に示す絶対最大長と円形度を評価の対象とした。気孔構造計測用の試料は、間接引張り試験後の残試料を樹脂埋めし、それを研磨した試料に対して、寸法2.03 cm×1.52 cmの画像2枚を解析画像として使用した。

絶対最大長とは気孔の輪郭画素において2点の画素を抽出し、その距離が最大となる長さをいい、今回の計測では気孔径に相当するものとして計測している。したがって、絶対最大長の大きな気孔ほど粗大な気孔とし、強度に及ぼ

Fig. 2. Thermoplasticity of Upper Freeport raw coal (RAW), its extract fractions (MS, PS and PI) and residue (MI).

Fig. 3. The diagram of pore analysis.

す影響の因子として評価することができる⁸⁾。

円形度とは気孔の形状が円にどれだけ近いかを評価する量として定義され、気孔の周囲長 L と面積 S を用いて円形度 R は次式のように定義される。

$$R = \frac{4\pi S}{L^2} \dots\dots\dots (1)$$

円形度 R の定義域は $0 < R \leq 1$ であり、値が1に近づくほど円形状に近い形状であり、応力集中が発生しにくい形状といえ、逆に値が0に近いほど気孔形状では円形状から遠のいた複雑で応力集中が発生しやすい形状といえ、強度を低下させる因子と評価することができる^{8,9)}。

2.4 光学組織の観察

偏光顕微鏡(Leica Microsystems, Leica DM2500P)を用いて500倍率の下、カウント領域を200点として組織形状と大きさから光学組織を分類し、その存在割合を測定した。等方性組織のほか、異方性組織である微粒モザイク、粗粒モザイク、繊維状構造ならびに葉片状構造に分類した¹⁰⁾。

2.5 動的粘弾性試験

配合炭ならびに抽出成分を添加した試料に対して動的粘弾性試験を行い、軟化溶融性の変化を調べた。約0.4 gの配合炭試料から、100 MPaの荷重条件下で径13.1 mm、厚さ2 mmの試験ペレットを準備し、これを測定試料とした。昇温速度3°C/min、窒素流量80 L/minにおいて40~550°Cの温度域で測定を行った。

Fig. 4. Tensile strength and coke yield of cokes *versus* the additive amount of PS.

2・6 間接引張り試験

コークス試料の作製を次のように行った。内径20 mmのステンレス管に 0.8 g/cm^3 のかさ密度になるように配合炭を充填し、ステンレス管上部に錘を載せて試料に 0.079 kgf/cm^2 の荷重がかかるようにした。次にマッフル炉にてステンレス管を室温から 3°C/min の昇温速度で加熱を行い、 1000°C に達した後30分間保持し、その後加熱を終了して室温まで自然冷却した後に、コークスをステンレス管から取り出した。

得られたコークス試料を切断し、紙ヤスリにより形状を整え、厚さ5 mm、直径19 mmの間接引張り試験用の試料を2個準備した^{11,12}。1条件の配合炭試料に対して6個の試験試料を用意し、間接引張り試験にて引張強度の測定を行った。測定した強度データを用いてワイブルプロット¹³を作成し、ワイブルプロットの分布関数における縦軸の値（たとえば図4(a)参照）が、0のときに相当する尺度母数の値を代表強度として定め、各試料間強度の有意差を比較した。

3. 結果と考察

3・1 PSの添加効果

Fig. 4にPS成分の添加量に対するコークス引張強度のワイブルプロット(a)，ならびに代表強度と歩留まりの結果(b)を示す。ワイブルプロットの結果から、PS添加量の増加に伴いコークス強度は向上し、また強度のばらつきも小さくなる傾向がみられた。代表強度の変化から、7 wt%の添加量で強度向上効果が最大となった。一方、10 wt%の添加では、7 wt%添加時に比べてコークス強度が若干低下した。また、歩留まりに関してはPSの添加量を増やしても大きな変化はみられず、10 wt%までの添加では歩留まりが低下することはなかった。この強度向上効果はPSの優れた熔融性もたらした効果と考えられ、10 wt%の添加では熔融性が過多となって膨張による大きな気孔が生じたため強度が低下したのではないかと考えられる。

ここで、PSの添加による軟化熔融性向上について検証

Fig. 5. Dynamic viscoelastic measurement of KRS coal with/without PS.

Fig. 6. Photographs of cokes with/without PS.

するため、KRS炭ならびにKRS炭にPSを7 wt%添加した試料の動的粘弾性試験を行った。Fig. 5にその結果を示す。PSの添加により熔融温度域が高温域まで広がるとともに、軟化熔融性の指標である $\tan \delta$ の最大値が向上しており、系内の軟化熔融性が大きく向上していることが確認できた。

Fig. 6にKRS炭のみで作製したコークスとPSを7 wt% KRS炭に添加したコークスの写真を示す。KRS単味炭から作製したコークスは表面が粗く、一方、PSを添加したコークスは表面が緻密な様子を示している。

次にこの表面の差異を定量化するために、偏光顕微鏡により撮影した画像に対して気孔構造計測を行った。Fig. 7に解析結果を示す。添加量の増加に伴い、円形度の小さな

Fig. 7. Analytical results of pore analysis.

気孔の存在割合ならびに絶対最大長の大きな気孔が減少している。これはPSの添加により軟化溶解性が向上し、軟化溶解以降のコークス化過程において粗大な気孔が減少したことによるものと考えられる。したがって、PSの添加により、形成される気孔構造に大きな変化が生じたことが示された。

次に偏光顕微鏡観察により光学的組織の割合について検討を行った。Fig. 8にその結果を示す。KRS炭単味の場合は石炭化度が低いため、コークス化時の炭素組織が発達しにくく、光学的等方性組織が8割以上を占めている。これに対して、PSの添加量の増加に伴い、炭素組織の発達した光学的異方性組織の割合が増加し、その増加割合はPSの添加割合よりも大きい結果となった。これはPSの添加によりKRS炭の軟化溶解性が向上し、軟化溶解時に生成する液相割合が増加することで構成分子間の再配向が進み、異方性を持つ炭素組織が増えたためであると考えられる¹⁴⁾。

3・2 PIの添加効果

Fig. 9にPI成分の添加量に対するコークス強度ワイブルプロット(a)、ならびにその代表強度と歩留まりの結果(b)を示す。PIの添加においてはコークス強度が1 wt%の添加において強度が若干減少したが、添加量を5 wt%に増加してもさらなる強度低下はみられず、また強度のばらつきも添加量によって変化しなかった。PIの添加によるコークス強度の低下要因は、Fig. 2に示したようにPI自身の極めて低い軟化溶解性によるものと考えられるが、5 wt%の添加においてさらなる低下がみられなかった。

上記のPIの添加効果を検証するため、PI添加による軟化溶解性の変化を動的粘弾性試験により調べた。Fig. 10に、ベース配合炭と、これにPIを1 wt%および5 wt%添加した配合炭の動的粘弾性試験の結果を示す。PIの添加により $\tan\delta$ の最大値が大きく減少しており、添加により系内の軟化溶解性が大幅に減少することが確認できた。しかしながら、1 wt%と5 wt%では $\tan\delta$ の値がほとんど変化せず、粘

Fig. 8. Optical texture analysis of cokes with/without PS.

結炭であるGO炭を減らして1 wt%から5 wt%へとPI添加量が大きくなっても $\tan\delta$ の最大値は減少しないという結果となった。

次にPIの添加によるコークスの炭素組織への影響を検証するため、光学的異方性組織を調べた。Fig. 11に光学的組織観察の測定対象とした画像の一例を示す。画像において黒色の領域は気孔、その他のグレーから白色の領域は基質を示しており、白色に近い領域ほど反射率が高い光学的異方性組織を示している。PIを添加した試料の画像は、PI無添加の画像に比べて明らかに白色領域が多いことが確認でき、PIの添加により視覚的にも炭素組織が発達していることが確認できた。Fig. 12にはそれらの光学的組織割合を示す。PIの添加により光学的異方性組織の割合が増加し、特に光学的異方性組織の中でも異方性単位寸法の大きな組織の割合（繊維状構造、葉片状構造）が増加している。

既往の研究より、基質の弾性係数は光学的組織には依存しないこと¹⁵⁾が報告されており、異方性組織の発達は基質強度に寄与するものではなく、相互溶解によりコークス強度に関わる気孔構造が改善されたことによる間接的な強度向上効果を意味していると考えられる。一方、コークス強度は光学的異方性組織が発達するほど、強度が向上することが報告されており¹⁶⁾、本研究でのPIの添加効果と一致している。

以上の結果から、PIの添加効果として、添加により溶解性を低下させる一方で、その一部が配合炭と相互溶解する

Fig. 9. Tensile strength and coke yield of cokes versus the additive amount of PI.

Fig. 10. Dynamic viscoelastic measurement of the coal blended with/without PI.

Fig. 11. Polarization microscope pictures of semiokes with/without PI.

Fig. 12. Optical texture analysis of cokes with/without PI.

ことにより、光学的異方性組織の増加に寄与し、それが系内のコークス強度の維持に作用する効果を有するものと考えられる。

4. 結言

瀝青炭の溶剤抽出成分であるピリジン可溶成分(PS)ならばピリジン不溶成分(PI)を原料炭に添加し、コークス強度に与える影響を検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

(1) PS成分の配合炭への添加は、軟化溶解性を大きく向上させる働きがある。

(2) PS成分の添加によるコークス強度向上機構は、軟化溶解性の向上により相互に溶解することで基質の連結性が促進され、結果として粗大気孔が減少し、また炭素組織が発達することで、全体として強度の高いコークスが形成される。

(3) PIの1 wt%の少量の添加でコークス強度を低下させるが、5 wt%の添加ではさらなる強度の減少は起こらない。

(4) PI成分の添加は軟化溶解性を減少させるが、その一部が配合炭と相互溶解することにより、光学的異方性組織の増加に寄与し、それが系内のコークス強度を維持する。

本研究は高強度・高反応性コークス製造技術研究会(平成18~21年, 日本鉄鋼協会, 主査: 三浦孝一教授(京都大学))における研究成果であり, 謝意を表す。

文 献

- 1) BP Statistical Review of World Energy June 2009, BP p.l.c., London, (2009), 32.
- 2) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino and K.Kato: *Fuel*, **78** (1999), 865.
- 3) S.Nomura, K.Kato, I.Komaki, Y.Fujioka, K.Saito and I.Yamaoka: *Fuel*, **78** (1999), 1583.
- 4) T.Yoshida, M.Iino, T.Takanohashi and K.Kato: *Fuel*, **79** (2000), 399.
- 5) T.Takanohashi, T.Shishido, I.Saito, K.Masaki, A.Dobashi and K.Fukada: *Energy Fuels*, **20** (2006), 2552.

- 6) T.Takanohashi, M.Iino and K.Nakamura: *Energy Fuels*, **12** (1998), 1168.
- 7) T.Takanohashi, T.Yoshida and H.Kawashima: *Fuel Proc. Technol.*, **77** (2002), 53.
- 8) K.Ueoka, T.Ogata, Y.Matsushita, H.Aoki, T.Miura, K.Fukuda and K.Matsudaira: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 728.
- 9) Y.Kubota, S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 66.
- 10) I.Mochida, S.Moriyama, H.Matsuoka, K.Maeda, H.Fujitsu, K.Takeshita and H.Marsh: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **58** (1979), 1589.
- 11) T.Miyagawa and I.Fujishima: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **54** (1975), 983.
- 12) H.Suginobe and T.Miyagawa: *Coke Circular*, **29** (1980), 159.
- 13) M.Sakai, R.Nishimura, M.Nishimura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 164.
- 14) I.Mochida and Y.Sunami: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1589.
- 15) M.Mihashi, M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato, S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 16) T.Fukuyama, T.Kato and T.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S106.