

No.70 穏和な改質処理を施した褐炭を用いたコークス製造の試み

(京都大) ○岩瀬 一洋, 蘆田 隆一, 三浦 孝一

Production of Metallurgical Coke Utilizing Low-Rank Coals
Upgraded by Mild Solvent Treatment○Kazumi IWASE, Ryuichi ASHIDA and Kouichi MIURA
(Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

SYNOPSIS

We have recently proposed a novel upgrading method of low-rank coals that treats the coal in non-polar solvent such as 1-methylnaphthalene at around 350°C. This treatment successfully produced the upgraded coal which was dewatered and had a large amount of low-molecular-weight compounds whose elemental compositions were comparable to that of bituminous coal. In this study, we examined the possibility of the upgraded coal as a raw material in coke making process. Coal-derived solvents such as carbolic oil, crude methylnaphthalene oil and anthracene oil were used to upgrade a brown coal from the viewpoint of practical application. It was suggested the upgraded brown coals can be substitutes of some slightly-coking coals in coke making process.

1. 緒言

瀝青炭などの高品位炭の枯渇が懸念される中、褐炭などの低品位炭は埋蔵量が豊富であるため、今後コークスなどの製鉄用炭材原料として重要な位置を占めるようになって予測される。しかし、低品位炭は一般に含水率が高く、その発熱量は小さい上、乾燥すると高い自然発火性を示すために輸送・貯蔵が困難であり、現在のところ産炭地以外ではほとんど利用されていない。このような問題を解決すべく、我々は最近、350°C 程度の穏和な条件において1-メチルナフタレンなどの無極性溶剤中で褐炭を処理し脱水・改質する方法を提案し、褐炭から瀝青炭並みに改質された低分子量成分を大量に含む改質炭を得ることに成功した[1, 2]。このように高品位化した褐炭は、コークス原料としての利用が期待される。本研究では、石炭由来の実プロセス溶剤を用いて、提案法により種々の条件において褐炭を改質し、得られた改質炭をコークス製造における非微粘結炭代替として用いることができるかどうかを検討した。

2. 実験

2.1. 溶剤処理炭の調製

褐炭試料として、Table 1 に示すオーストラリア産褐炭の Loy Yang 炭を、溶剤として、石炭由来の3 種の実溶媒、(沸点の低い順に) カルボル油 (ACO), 粗メチルナフタレン油 (CMNO), アントラセン油 (ATO), および試薬の 1-メチルナフタレン (1-MN) を用いた。

Table 1 各石炭の元素分析値

Sample		Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Ash [wt%, d.b.]
		C	H	N	O (diff.)	
褐炭	Loy Yang (LY)	69.1	3.8	0.7	26.8	1.5
粘結炭	Goonyella (GNY)	87.7	4.7	1.4	6.2	11.6
非微粘炭	White Haven (WH)	81.7	5.1	1.5	11.7	8.4

Loy Yang 炭約 2 g-d.a.f.と溶剤約 2 mL を、両端を閉じた長さ 20 cm の 1/2 インチ SUS 管に入れ、内部を窒素ガスで置換した。それを砂浴中で 350°C に昇温し 1 時間保持し、室温まで冷却したのち、真空乾燥機を用いて 150°C (ATO, 1-MN), 180°C (CMNO), または 200°C (ATO) で、12 時間乾燥し溶剤を揮発させることで溶剤処理炭を調製した。比較のため、溶剤を用いずに Loy Yang 炭を N₂ 中で 350°C, 1 時間処理したものも調製した。

2.2. 溶剤処理炭を混合した原料炭のコークス化試験

Table 1 に示す強粘結炭の Goonyella 炭 50 wt%と、非微粘炭の Whitehaven 炭 50 wt%を基準の配合 (Base) とし、Base 配合の Whitehaven 炭の 10 wt% (全体の 5 wt%) を上記溶剤処理炭で置き換えたものをそれぞれコークス化試験に供した。各種配合炭約 1 g を内径 14 mm の SUS 管内に充填し、配合炭充填層の両端を外径 14 mm 弱の SUS 製円筒で栓をした状態で、大気圧窒素雰囲気中で 900°C まで加熱し、30 分保持することでコークス試料を調製した。得られたコークス試料の冷間引張強度と冷間圧縮強度をオートグラフを用いて測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 左に、Loy Yang 炭を 1-MN 中で 350°C で処理したときに得られたガスおよび固体生成物の収率を示す。ここで固体生成物は、処理後の 350°C での濾過により残渣 Residue と 350°C での 1-MN 抽出物に分離し、さらに後者を室温まで冷却後濾過することで、350°C での抽出物のうち室温で析出する Deposit と室温でも 1-MN に溶解している Soluble に分離し、定量した [1, 2]。溶剤処理中に、CO₂ や H₂O が多く生成し、脱酸素反応が進行したことがわかる。各種実溶媒を用いた場合も CO₂ が 15 ~ 17% 生成し、1-MN 処理と同様に炭化水素ガスはほとんど生成しなかったことから、主に無機ガスの生成を伴う脱酸素反応が進行したと言える。Fig. 1 中に N₂ 中で 350°C で処理したときの各生成物の収率を、Fig. 1 右に N₂ 中で処理して得られた

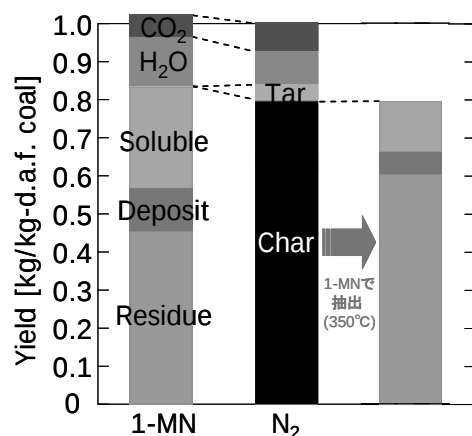


Fig. 1 1-MN 溶剤処理と N₂ 中処理の比較



Fig. 2 溶剤処理炭単味の乾留物の様子 (ACO 処理炭)

固体生成物のチャーを 350°C において 1-MN で抽出して得られた各成分の収率を示す。抽出率 (Soluble と Deposit の収率の合計) は、1-MN 処理の場合は 38 wt% に達し、N₂ 中で処理した場合 (19 wt%) よりも格段に大きかった。このことから、1-MN 溶剤中の処理は、脱酸素反応に伴う架橋形成による高分子化を抑制しつつ褐炭を改質できる方法であることが示された。

各種溶剤を用いて得られた処理炭を単味で 900°C まで乾留したところ、脆くはあるが Loy Yang 炭単味の乾留では決して見られなかった、塊の乾留物が観察された (Fig. 2)。このことは、実溶剤を用いた場合でも、溶剤処理時に褐炭分子の架橋形成による高分子化が抑制され、Soluble, Deposit のような、粘結成分として働きうる低分子量成分を多く生成したことを示唆している。

このように、提案溶剤処理法によって褐炭を粘結性を一部有する石炭に改質できたため、コークス原料の非微粘炭代替としての各種溶剤処理炭の可能性を検討した。Base 配合の非微粘炭の 10 wt% (配合炭全体の 5 wt%) を各種溶剤処理炭で置き換えて調製したコークスの冷間引張強度を Fig. 3 に、冷間圧縮強度を Fig. 4 に示す。(荷重下でのコークス試料の変形は考慮していない。) なお、各コークス試料はそれぞれ 3 つずつ調製し、Fig. 3, Fig. 4 には平均値とエラーバーを示した。溶剤処理炭を配合して調製したコークスは全て、N₂ 中で処理したものを配合して得られたコークスよりも高強度であることが確認された。

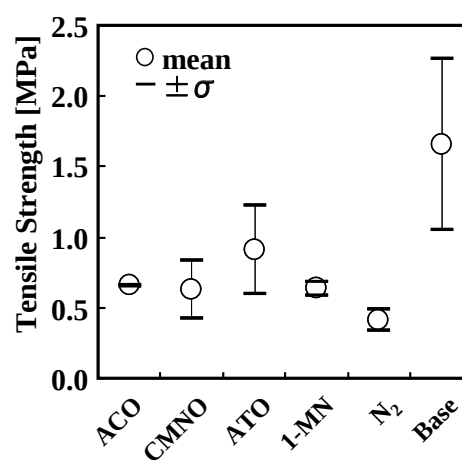


Fig. 3 各調製コークスの冷間引張強度

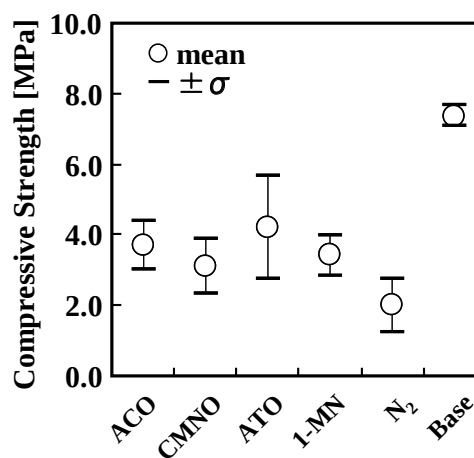


Fig. 4 各調製コークスの冷間圧縮強度

4. 結言

本研究室で提案した新規脱水・改質法に基づいて、褐炭を各実プロセス溶剤 (ACO, CMNO, ATO) または 1-MN とともに 350°C で処理して得られた改質炭を、粘結炭及び非微粘結炭に配合してコークス試料を調製し、その冷間強度を評価した。この処理ではどの溶剤を用いてもほぼ完全な脱水と大幅な改質が可能であった。改質炭を配合して作製したコークスは、改質炭を配合せずに作製したコークスと同程度の強度を示すには至らなかったが、溶剤を用いずに加熱処理したものを配合して作製したコークスよりも高強度を示した。このことから、褐炭由来の溶剤処理炭が非微粘結炭の代替原料となりうる可能性が示された。

謝辞

本研究で用いた実プロセス溶剤をご提供いただいた新日本製鐵 (株) の野村氏に謝意を表す。

参考文献

- [1] K. Miura, et al., ACS Div. Fuel Chem., 54-2 (2009) 212
- [2] R. Ashida, et al., 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference (2009) 5-1