

1-4-1 溶剤抽出フラクションーション法による構造分析にもとづく 原料炭・粘結材のコークス化挙動の検討

(京都大)○蘆田 隆一、萩本 陽和、三浦 孝一
(神戸製鋼所)奥山 憲幸、濱口 眞基、穴戸 貴洋、小松 信行

Examination of Coking Behavior of Coking Coal and Binder through Characterization Utilizing High Temperature Solvent Fractionation

○Ryuichi ASHIDA, Akiyori HAGIMOTO, Kouichi MIURA
(Department of Chemical Engineering, Kyoto University)
Noriyuki OKUYAMA, Maki HAMAGUCHI, Takahiro SHISHIDO, Nobuyuki KOMATSU
(Coal and Energy Technology Department, Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd.)

SYNOPSIS: Steel industries need to increase the use of low-grade coals in coke making due to the recent rapid increase in coking coal price. To do so, it is necessary to effectively use binders, and it is desired to develop a theory on how to mix coals and binders effectively. In this work the coal fractionation method proposed by the authors was applied to characterize coals and binders. Three different-rank coals and two binders (HPC developed by Kobe Steel and ASP) that were heat-treated at 400°C in advance were separated into six fractions by sequential solvent extractions at different temperatures up to 350°C. Thermoplastic behaviors of each fraction were found to be almost independent of the coal and binder types. Then, it was clarified that the thermoplastic behaviors of the mixture of coals and binders can be explained by focusing on the relative abundance of the fractions in the mixture. It is therefore possible to determine an appropriate mixing ratio of coals and binders to realize the thermoplastic behavior required to obtain high-strength coke. This approach can be expected as a new mixing theory which is applicable even to low-grade coals and newly-developed binders.

1. 緒言

製鉄用コークスの原料となる良質な石炭の枯渇が懸念されるなか、コークス原料に占める劣質な石炭の割合は今後ますます増加すると予想される。劣質な石炭をコークス原料とするには、粘結材を効果的に利用することが重要になると考えられるが、粘結材は、そのものの性質によつてのみならず、原料炭との組み合わせによつても、粘結材としての性能が左右される。したがって、粘結材の利用の最適化を図るためには、粘結材、原料炭両方の特性を評価できる新たな手法が必要となる。

本研究室では、これまでに、350°C 以下における無極性溶剤による石炭の抽出により、石炭を分解することなく分子量の異なる複数の成分に分離する溶剤抽出フラクションーション法を提案し、石炭の新たなキャラクタリゼーション法となりうることを示した¹⁾。本研究では、コークス製造における粘結材の利用方法の最適化を図るため、提案法により粘結材やそれらを加える原料炭の構造上の特徴を明らかにし、これらの配合炭の軟化溶融挙動を構造の観点から検討した。

2. 実験

石炭として強粘結炭 A 炭、弱粘結炭 B 炭、一般炭

C 炭を、粘結材として一般炭を無極性溶剤で熱時抽出し製造した高性能粘結材 (HPC)²⁾ とアスファルトピッチ (ASP) を用いた。これら石炭、粘結材を一度 400°C まで加熱し熱分解の進行度を合わせた試料をフラクションーション実験に供した。フラクションーション実験には溶剤流通型の抽出装置を用いた。抽出操作の詳細は前報¹⁾ のとおりであるが、一度の抽出操作で、高温で抽出され室温においても溶剤に可溶である成分 (Soluble)、高温で抽出され室温では固体として析出する成分 (a eposit)、抽出温度でも抽出されない成分 (o esidue) に石炭が分離される。この操作を順次温度を上昇させて行い、各温度で抽出物を分離回収する。ここでは、抽出を 350°C 一段で実施し、Soluble、a eposit、o esidue の 3 成分を得た。

3. 結果と考察

石炭および粘結材の各フラクションの収率を Fig. 1 上側に示す。各石炭の 6 割程度は抽出できない o esidue で占められた。石炭の中では、A、B、C 炭の順に最も軽質な Soluble 成分に富むことがわかった。一方、HPC では o esidue の収率は半分以下であり、石炭よりも多くの抽出される成分 (Soluble、a eposit) を有した。ASP は、さらに抽出物が多く 8 割にも達し、そのほとんどが Soluble であった。この

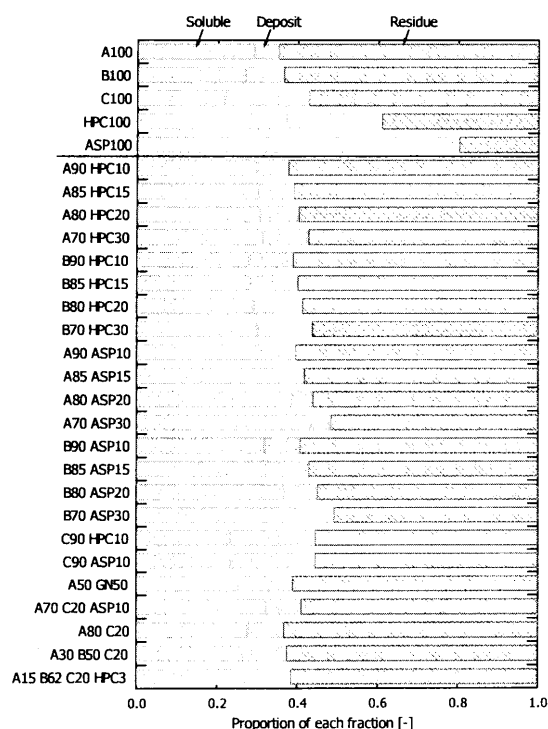


Fig. 1 Composition of the coals, binders, and their mixtures.

ように石炭と粘結材の間だけでなく、石炭間、粘結材間でも、フラクションの構成比が大きく異なった。

各フラクションの元素分析、分子量分布測定、熱重量、熱機械分析から、各フラクションの性状はその由来が石炭か粘結材にかかわらず、ほぼ同じであることがわかった。例として、Fig. 2 に各フラクションの熱機械分析曲線を比較した。図より、Soluble は 100°C 前後という比較的低温で顕著な軟化溶解性を示し、その挙動はもとの石炭、粘結材の種類にあまりよらなかった。Deposit はいずれの石炭、粘結材のものであっても同様に 400°C 付近以上で軟化溶解した。一方、いずれの石炭、粘結材の Residue も熱分解の完了まで全く溶解性は示さなかった。

以上より、石炭、粘結材で、各フラクションの割合は異なったが、同じフラクションの性状は似通っていることがわかった。よって、石炭、粘結材、それらの配合炭の軟化溶解挙動は各フラクションの割合の違いによって説明できる可能性が示唆された。

そこで、石炭、あるいは石炭/粘結材の配合物の各フラクションの構成比と、軟化溶解挙動との関係を調べた。軟化溶解挙動については、コークスの強度に影響が大きいとされる最高流動度、再固化温度に特に注目した。A、B、C 炭に HPC、ASP をさまざまな比で配合し、Fig. 1 に示すような各フラクションの構成比の異なる配合試料を作製した。これら試料の熱機械分析を実施し、その結果から各温度での試料の見かけ粘度³⁾および再固化温度を見積もった。最高流動度に相当する指標となる試料の最小粘度 $\eta_{\min}$ と各フラクションの構成比の関係を Fig. 3 に示す。不連続な点のない単調な変化を示す分布を描くことができ、この 3 つのフラクションの割合が決まれば、

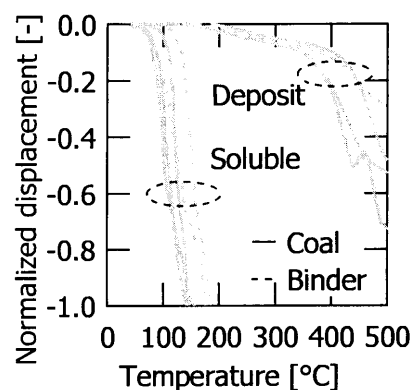


Fig. 2 Thermomechanical analysis curves.

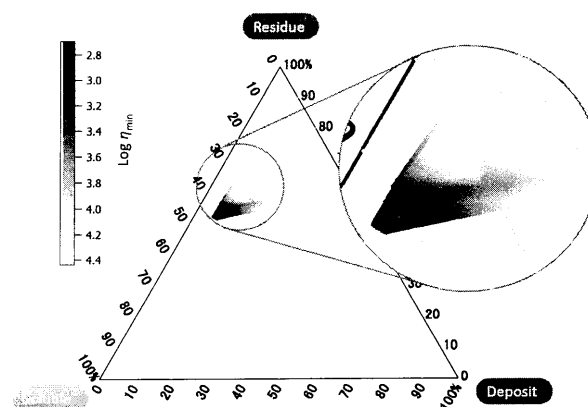


Fig. 3 Contour plot of minimum viscosity on a ternary diagram of the three fractions.

$\eta_{\min}$ を見積もれる可能性が示唆された。再固化温度については、 $\eta_{\min}$ の傾向とは異なる分布が描かれ、3 つのフラクションの割合が決まれば、再固化温度を見積もれることが示された。以上より、3 つのフラクションの割合を調整して石炭および粘結材を配合すれば、望ましい軟化溶解挙動が得られる可能性が示された。

4. 結言

溶剤抽出フラクションーション法によって、石炭および粘結材を、原料種に性状が依存しない複数のフラクションに分離し、その構成割合から石炭と粘結材の配合試料の軟化溶解挙動を合理的に予測できることを示した。この手法により劣質炭の使用割合の増加に対応して粘結材を効率的に利用できるようになるだけでなく、同手法は使用する種類が拡大しつつある石炭そのものの新たな配合理論としても期待される。

【謝辞】

本研究は NEDO 事業「環境調和型製鉄プロセス技術開発 (COURSE50)」の一環で実施されたものである。

【参考文献】

- 1) Ashida R. *et al.*, *Fuel*, **87**, 576–582 (2008)
- 2) 奥山憲幸ら, 神戸製鋼技報, **56**, 15–22 (2006)
- 3) Bikerman J. J., *J. Colloid Sci.* **3**, 75–85 (1948)