

(論文)

# 完全無灰炭(ハイパーコール)製造プロセスの開発

## Development of a Hyper-coal Process to Produce Ash-free Coal



奥山憲幸\*  
Noriyuki Okuyama



古谷敦志\*  
Atsushi Furuya



小松信行\*  
Nobuyuki Komatsu



重久卓夫\*  
Takuo Shigehisa

Hyper-coal is an ash-free coal produced by solvent de-ashing technology. Coal extractions and gravity settlings were investigated, and product characteristics are also discussed in this paper. Hyper-coal is dry and has a high heat value, as well as negligible amounts of ash. Furthermore, it has excellent thermal plasticity properties even though the parent coal has none. Hyper-coal is suitable for a portion of the coke oven feedstock. It makes the coke stronger and reduces the consumption of high rank coking coal.

まえがき = 21 世紀に暮らす我々のエネルギーを根底から支えているのは未だ化石燃料である。中でも膨大に賦存し、他の燃料に比べて安価な石炭は、その主要な地位を占め、現在では全世界の一次エネルギー供給量の約 3 割を賄い、なお需要拡大傾向が続いている。我国においても、炭酸ガス排出量削減の義務を負いながらも、石炭の一次エネルギー供給量におけるシェアは減ることがなく、2010 年においても現状と同様の 20% 程度のシェアを維持するものと予想されている<sup>1)</sup>。また、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のみならず、中長期的には良質な粘結炭資源の枯渇も懸念されており、粘結炭の使用量の削減、更には、従来はコークス材としての適用が困難とされてきた劣質炭の有効活用が重要な課題となっている。

石炭を現状以上に高効率利用できれば、炭酸ガス削減

に直接結びつくが、石炭中に含まれる灰分は、燃焼炉におけるファウリング、スラッシング、また溶鉱炉内でのスラグ閉塞などのトラブル原因となり、石炭の更なる高効率利用を阻んでいる。加えて、石炭利用に伴い発生する石炭灰は、現在 85% 程度 (2003 年度<sup>2)</sup>) まで再利用されているが、主要な利用先であるセメント産業の近年の生産量は減少傾向にあり、受入余裕が無くなってきている上に、捨灰地の逼迫感も顕在化しつつある。

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>3)</sup> を受託し、溶剤脱灰法を用いた完全無灰炭(ハイパーコール)の製造技術開発を行っている。図 1 に、ハイパーコール製造プロセスのフローを示す。ハイパーコールは、石炭を循環溶剤中で加熱抽出し、抽出成分(液相)と灰分を含む非抽出成分(固相)を、重力沈降法などで固液分離した後、

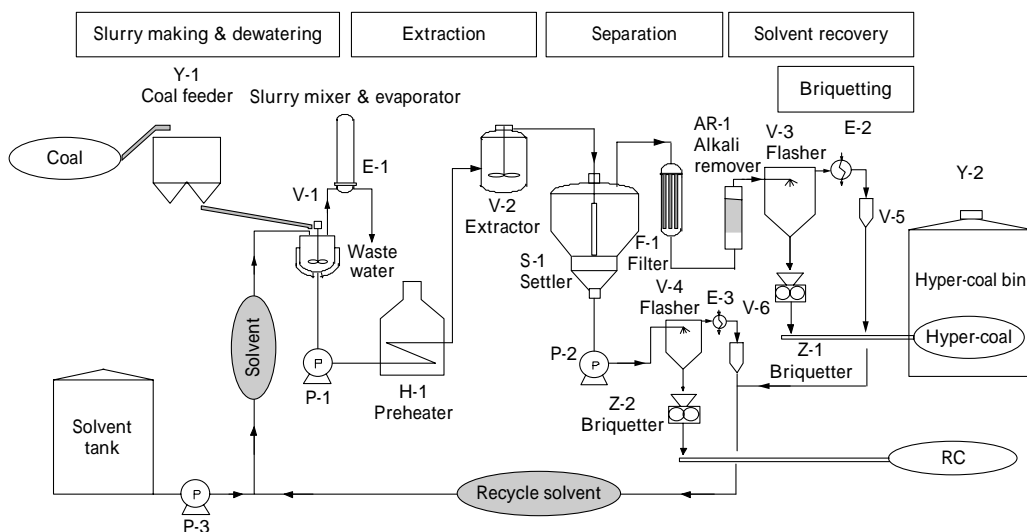


図 1 ハイパーコール製造プロセス簡略フロー図  
Fig. 1 Schematic flow diagram of hyper-coal process

\*技術開発本部 石炭・エネルギープロジェクト室

清澄化された石炭抽出液および灰分や不溶性な石炭質が濃縮したスラリーより溶剤を回収して製造するものであり、得られた無灰炭を Hyper-coal (HPC)、灰分が濃縮された非抽出炭を副生炭 (Residue Coal, 以下 RC) と称している。ハイパーコール製造プロセスは、当社が長年参画してきた褐炭液化プロセス開発<sup>4)</sup>からの応用派生技術であり、温和な条件下 (360~380℃, 1MPa), 固液分離のための回転機械を要しないシンプルなプロセスであり、比較的安価なコスト (US \$ 10/t-coal) でハイパーコールを製造できるものと考えている<sup>5)</sup>。これは、言わば石炭の精製プロセスと言え、産炭地で水分や灰分を除去することで、石炭のエネルギー密度が増加し、輸送効率や熱効率が向上する。また灰に由来する設備負荷や灰の処分負荷も大幅に低減できるので、あらゆる石炭利用分野で受け入れられるものと考えられる。

ハイパーコールは、高カロリーであるばかりでなく、良好な軟化溶解性を発現することから、用途としては、炭酸ガス排出を大幅に削減できるガスタービン直接燃焼用の燃料や従来の微粉炭燃焼システムへの適用<sup>4)</sup>といった燃焼用途のみならず、高強度コークス製造のためのバインダや高機能炭材の原料など、幅広い用途が期待でき、プロセスの早期実用化を果たす上で、このような用途開発も重要である。

本報は、ハイパーコール製造プロセスの主要工程である、石炭抽出および固液分離特性を中心とした基礎的研究成果を報告するとともに、ハイパーコールの特性、特に低品位炭における含酸素官能基脱離による改質効果、コークス材への適用が期待される軟化溶解性に焦点をあてる。

## 1. 実験

### 1.1 試料

図2に本研究で用いた石炭のコールバンドプロットを示す。適用炭種選定のため、黒丸で示すような瀝青炭-亜瀝青炭-褐炭に渡る幅広いランクの石炭を対象に試験を行ってきている。また、黒丸以外の大きなプロットは、各ランクの代表炭として、本報で焦点をあてた石炭

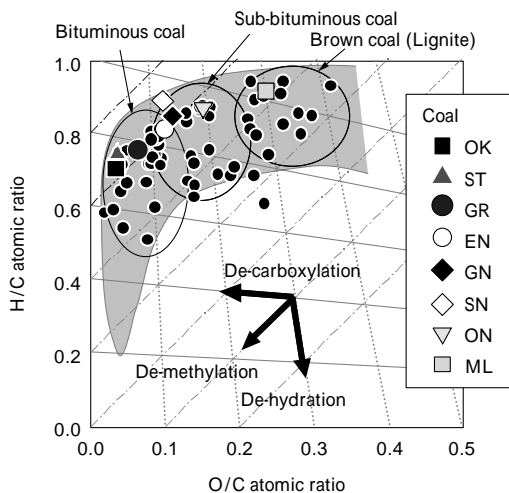


図2 実験で使用した石炭のコールバンドプロット  
Fig. 2 Coal band plots on coal band

である。ここで、ST, GR, EN 炭は瀝青炭であり、軟化溶解性を発現する。瀝青炭と亜瀝青炭の境界域に分類される GN 炭や SN 炭はほとんど軟化溶解せず、亜瀝青炭に分類される ON 炭と褐炭に分類される ML 炭は、軟化溶解性を全く示さない。

また、プロセス溶剤のモデルとして、1-メチルナフタレン (以下、1-MN) を用いた。

### 1.2 実験

#### 1.2.1 加熱濾過実験

高温状態における石炭の溶剤抽出率を測定するため、内容量0.2ℓのオートクレーブに高温高压濾過ユニットを直結した加熱濾過装置を用いた (図3)。加熱可能なフィルタユニット内部にはステンレス製のプレート型メッシュフィルタ (細孔径0.5μm) を装着し、窒素加圧下 (初圧0.05~0.5MPa) で加熱抽出し、その温度を保持したまま高速濾過を行い、石炭の抽出率を調べた。ここで、固液分離後の溶剤除去には、減圧単蒸留装置またはエバポレータを用い、得られた固形分 (蒸留残) から溶剤残臭が検知されなくなるまで真空乾燥して、抽出炭 (HPC) と副生炭 (RC) を得た。抽出率 (Extraction yield, %) は、仕込石炭および回収濾残重量からそれぞれの工業分析値より得られる灰分、水分量を差引いた、無水無灰炭 (dry, ash free = daf) 量を用い、以下の式で算出した。

$$(\text{wt}\% \text{daf}) = ((\text{Feed coal} - \text{Residue coal}) / (\text{Feed coal})) \times 100$$

#### 1.2.2 回分 (バッチ) 式沈降実験

石炭抽出スラリー中の灰分を含む未溶解成分 (RC) の沈降挙動を調べるため、図4に示すような回分式沈降槽を用いた。沈降槽は、内容積3ℓ、高さ1mの筒型胴で、高さ方向5箇所以内液サンプルを抽出するサンプリングシステムと、真鍮鍍込ヒータおよび誘導攪拌機を備える。石炭スラリーは、沈降槽中で攪拌機を回しながら加熱抽出した後、攪拌を止めて所定時間静置して、高さ方向5箇所より同時に内部サンプルを抽出し、サンプル中の灰分濃度を調べ、高さ方向での灰分 (RC) 濃度分布の変化を調べた。

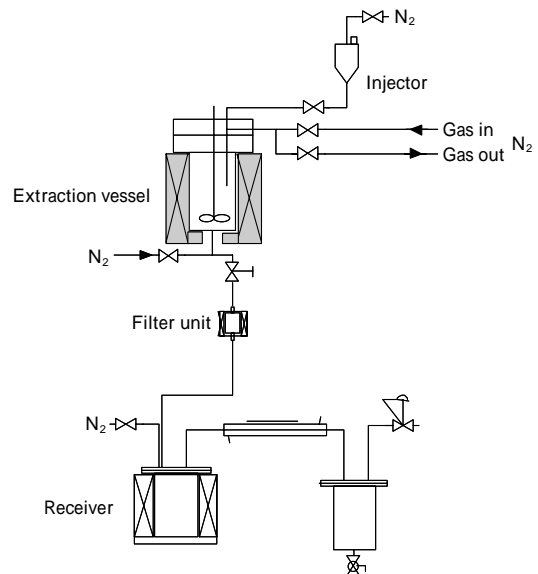


図3 加熱抽出濾過装置フロー図  
Fig. 3 High temperature extraction/filtration unit

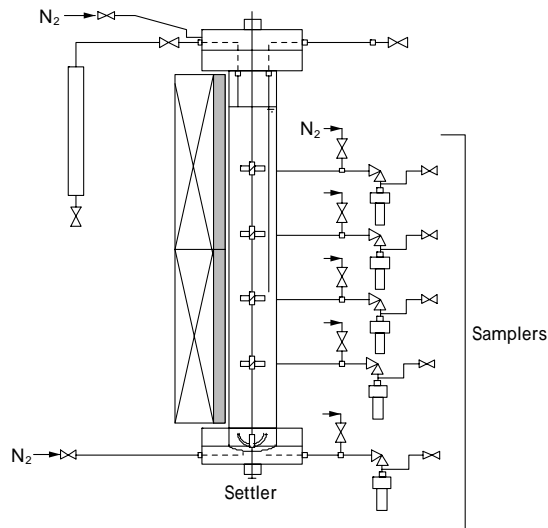


図4 パッチ式沈降槽  
Fig. 4 Batch type settler



写真1 0.1t/d 連続式ハイパーコール製造試験装置(BSU)  
Photo 1 Photograph of 0.1t/d hyper-coal BSU

### 1.2.3 連続式ハイパーコール製造試験 (BSU 試験)

乾燥炭処理量0.1t/d 規模の連続式ハイパーコール製造装置 (Bench Scale Unit, 以下 BSU) を製作し、プロセス開発を行っている。写真1 に装置の全景写真を示す。本装置は、想定しているハイパーコール製造プロセスと同様のフローで、スラリー調製、予熱、抽出、沈降、濾過、溶剤回収の各工程からなり、基礎試験で得た知見をもとに操作条件を設定し、連続試験での実証と、操作条件の最適化を図っている。

## 2. 実験結果と考察

### 2.1 石炭の溶剤抽出特性

#### 2.1.1 抽出温度の影響

Iino, Takanohashi<sup>6)7)</sup> らは、N・メチルピロリジノン (NMP) と二硫化炭素の混合溶媒中に、ある種の瀝青炭が室温で 60~70wt% daf 溶解することを確かめ、石炭の高次構造が、共有結合のような強いポンドで架橋して形成されているのではなく、比較的弱い結合力、すなわち水素結合や π-π 相互作用などのような会合状態で凝集した構造が主要であると考察している。我々は、石炭の

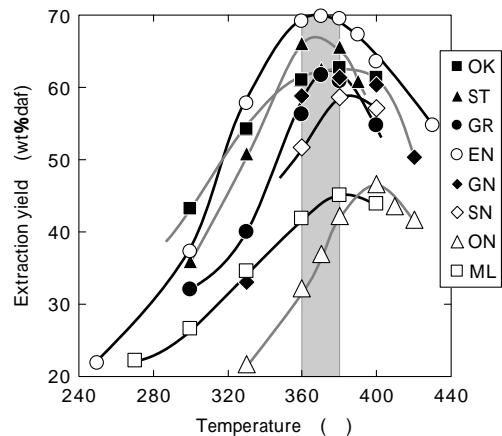


図5 抽出温度と石炭抽出率の関係

Fig. 5 Relation between extraction temperature and coal extraction yield

抽出、脱灰プロセスを開発するにあたり、このような理論をもとに、石炭分子の凝集構造を熱的に緩和させて、抽出率の増加を図る方法を検討した。ただし、プロセスにおける溶剤への要求事項としてまず満たされるべき要件は、溶剤循環が可能であることである。溶剤循環とは、外部から新規溶剤を加えることなく何度も繰り返し使用することであり、石炭のような安価な材料を大量に処理するプロセスにおいては、高価な溶剤が消失するプロセスの工業化は困難と言える。先の例のように、NMPのような比較的平面性の高い構造と、ある程度の塩基性を持つ溶剤は石炭の抽出に高い性能を示す<sup>9)</sup> が、溶剤分子が石炭分子と強く会合するため、溶剤の回収が困難であることがわかった。またテトラリンのような水素供与性溶剤は、加熱抽出で生成する熱分解ラジカルへ水素を付与して安定化させて重合反応を抑えるため、高い抽出率が得られたが、水素を失った溶剤を復活させるためには、循環溶剤への水素化が必要となり、経済的に実用化困難と考えられた。

このような溶剤選定試験の結果、石炭構造を形成する基本的な分子構造とされる 2 環芳香族が循環溶剤として妥当であると判断した<sup>9)</sup>。2 環芳香族は、アミド系化合物のような石炭分子と強く会合して溶解するような極性を持たず、また水素供与性も持たないので、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。図5に、抽出温度と各石炭(OK, ST, GR, EN, GN, ON, ML)の1-MNへの抽出率の関係を示す。どの石炭も、抽出温度の上昇に従い抽出率が増加し、360~380 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を示した。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<sup>10)</sup>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進むためと思われる。また、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込みと同時に、ラジカル重合反応により、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）近傍では、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5から360~380程度であり、この温度域が最適な抽出温度と考えられる。

上述のとおり、このようなピーク温度域では、石炭の熱分解により、炭酸ガス、炭化水素ガス、水、油分が生成する。油分生成量は、瀝青炭で1~3wt% daf、褐炭では5wt% daf以上に達する場合もあるが、生成する油分は2環芳香族が主であるので、このような生成油分でプロセス操作に伴う溶剤の損失を補填でき、外部からの溶剤供給は不要と考えており、BSUによる溶剤循環運転による実証を、現在進めている。

### 2.1.2 炭種の影響

ところで、図5に示した4種の瀝青炭（OK, ST, GR, EN）は、60wt% daf以上の高い抽出率が得られる石炭であるが、実際には石炭の種類で抽出率が大きく変動する。これは、1-MNが、NMPのような強い分子引抜効果や、テトラリンのような水素付与によるラジカルの安定化効果を持たないためであり、石炭としての溶けやすさが、プロセスの経済性を左右する重要なファクタとなる。

Mochidaら<sup>11)</sup>は、石炭とピレンとの共熱処理物の370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。図6に、ギーセラープラストメータ試験（JIS M8801）で得た石炭の軟化温度と、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。軟化温度が低い石炭ほど、言換えれば、360~380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。石炭の軟化は分子どうしの凝集状態が緩和して分子の移動度（モビリティ）が増した状態にあるとされる<sup>12)</sup>。よって、抽出温度域でモビリティが高い分子を多く生成する構造をもつ石炭が、溶けやすい石炭であると言える。しかしなが

ら、このような軟化溶解性をもつ石炭の多くは、コークス材として使用可能な、いわゆる原料炭の範疇にあるものであり、現状FOB価格でUS\$115程度と高価である。これに対し、安価な亜瀝青炭や褐炭のような軟化溶解性を発現しない低品位炭は概して抽出率が低い。これは、低品位炭が多くの含酸素官能基を持ち、これがイオン架橋を形成し、単純な熱時抽出では石炭の高次構造が緩和しないためであると報告されており<sup>13)</sup>、現行プロセスでは低品位炭から高収率でハイパーコールを得る工業的手法は見あたらない。ただし、GN炭やSN炭のように、原料炭として適用困難な瀝青炭と亜瀝青炭の境界域にある石炭の中には、60wt% daf程度の抽出率が得られるものが見つかり、このような比較的安価な劣質炭を対象としたプロセス開発が今後重要となると考えられる。

### 2.2 固液分離特性

#### 2.2.1 沈降槽内での固形分濃縮と澄清化

抽出工程から出たスラリーは、そのまま沈降槽へ送液され、未溶解な固形分（RC、未溶解石炭有機成分と灰分）は沈降して沈降槽下部で濃縮、圧密され、沈降槽上部のRC濃度が減少、澄清化される。図7に、ST炭を用いたバッチ式沈降試験における、沈降槽内RC濃度分布と、沈降槽上部（SP-1、澄清層）、中間部（SP-4、中間濃度層）、下部（SP-5、濃縮層）からの抜出液中RC濃度の経時変化を示す。RCは沈降して、底部に堆積、濃縮され、中間部、上部へいくほど澄清化が進むことがわかる。底部の

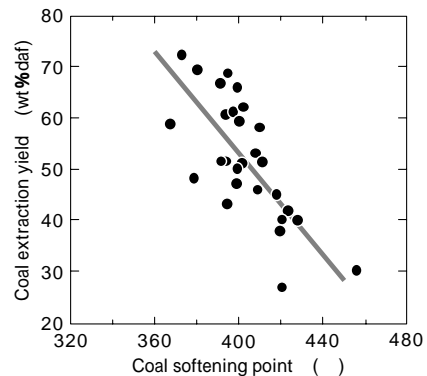


図6 石炭の軟化点と石炭抽出率の関係

Fig. 6 Relation between coal softening point and coal extraction yield

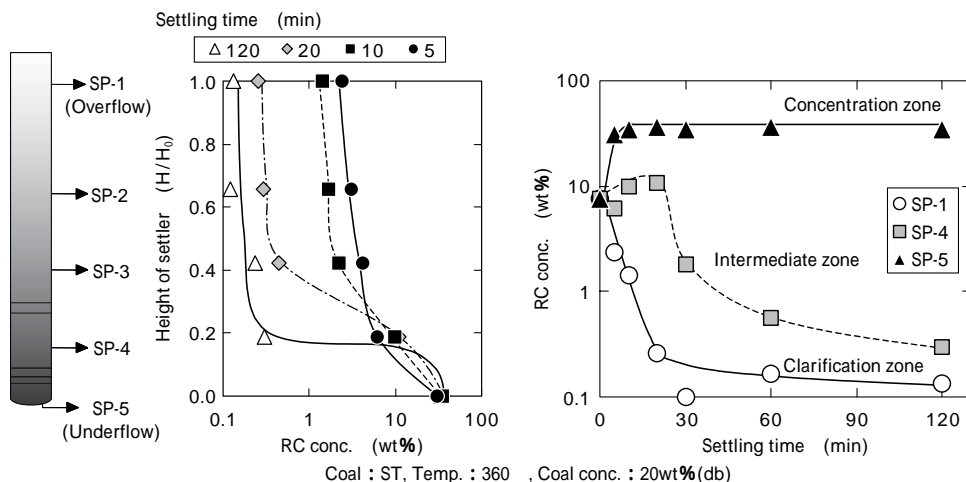


図7 沈降槽内RC濃度分布および澄清層、中間層、濃縮層のRC濃度の時間変化  
Fig. 7 RC distribution in settler and RC concentration changing with settling time

RC 濃縮は 30 分程度，上部の清澄化は 60 分程度で収束し，静置 2 時間後に清澄層 (SP-1) から得られた HPC 中の灰分濃度は 0.15%，濃縮層 (SP-5) の RC 濃度は 35wt% となった。

図 8 に，炭種や初期濃度を変えて，RC の濃縮限界および清澄化限界を調べた結果を示す。液中 RC の初期濃度が 7% 以上では，炭種が変わっても RC 濃縮度は 35~40wt% の範囲に収まっており，RC が堆積してある程度の圧密層高さが得られた場合，炭種や条件に依らず，RC の濃縮はほぼ限界となるものと考えられる。対して清澄層では収束が見られず，微細で沈降困難な粒子の放出量が，初期 RC 濃度，つまり固形分の供給量に依存する傾向が示唆されている。ただし，現実的な濃度範囲においては，HPC 中灰分濃度として 0.2wt% 程度で収まるものと考えられる。なお，清澄層から採取した RC の粒径分布を測定したところ，平均粒径は約 10 $\mu$ m と微細であり，凝集処理などを施さなければ重力沈降ではこれ以上清澄化させるのは困難であり，用途に応じてフィルタ処理を行う必要があることがわかった。

### 2.2.2 連続沈降試験結果

図 9 に，GR 炭を原料とした BSU による 60 時間の設定で行った連続沈降試験結果の一例として，沈降槽オーバフロー (OF) から回収した HPC 中灰分濃度の経時変化と，沈降槽アンダフロー (UF) 中 RC 濃度の経時変化を示す。UF 中 RC 濃度は，先の濃縮限界よりかなり緩やかな値となるよう条件設定し，設定どおりの 18wt% 程度で安定した。このとき，HPC 中灰分濃度は 0.15wt% 程度と，先の回分試験での結果と同様の清澄化度が得られた。本試験では，オーバフローを連続的に濾過槽へ通し

て更なる清澄化を図っており，得られた製品 HPC 中の灰分濃度は 300~500ppm 程度であった。本試験における脱灰性能としては，沈降槽単独で 98.5%，濾過処理を追加して 99.6% であり，非常に高い脱灰性能が得られることを実証した。

## 2.3 製品の特性

### 2.3.1 含酸素官能基脱離による改質効果

表 1 に，各炭種の最大抽出率を与える条件で得られ

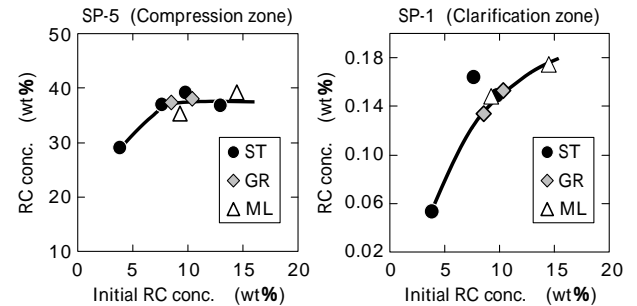


図 8 RC の初期濃度と濃縮，清澄化の関係

Fig. 8 Relation between initial RC concentration and saturated compression concentrations, and saturated clarification

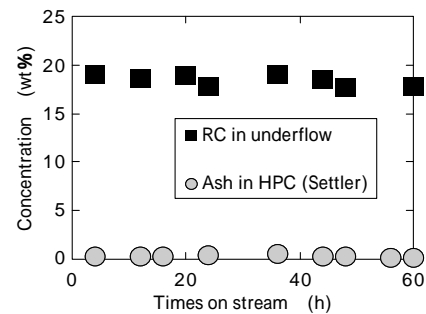


図 9 連続式沈降試験の結果

Fig. 9 Result of continuous settling operation

表 1 石炭および生成物の性状

Table 1 Properties of raw coal and its product

Coal	Product	Yield (wt% on feed daf)	Moisture (wt%)	Ash (wt%db)	Composition (wt%daf)						Heat value (kcal/kg) (gross)
					VM	C	H	N	S	O <sub>diff.</sub>	
OK	Raw coal		1.6	10.4	27.8	88.4	5.6	2.4	0.7	2.9	7,340
	HPC	65	0.0	0.03	26.9	89.3	5.0	2.5	0.6	2.6	8,510
	RC	33	0.0	20.8	22.1	83.3	4.0	2.2	0.9	9.5	6,400
ST	Raw coal		1.6	10.3	32.1	87.0	5.5	2.3	0.7	4.6	7,590
	HPC	61	0.0	0.05	29.8	86.6	5.0	1.9	0.7	5.9	8,590
	RC	37	0.0	25.4	24.7	80.9	3.5	2.1	0.8	12.7	5,800
GR	Raw coal		2.3	6.0	35.6	84.7	5.4	2.3	0.6	7.1	7,720
	HPC	59	0.0	0.08	45.0	85.6	5.6	2.2	0.7	6.0	8,490
	RC	39	0.0	15.7	23.6	80.8	4.2	2.2	0.7	12.1	6,900
EN	Raw coal		3.4	12.6	45.0	78.9	5.4	1.3	4.2	10.2	7,100
	HPC	66	0.0	0.02	51.8	83.5	5.6	1.4	1.8	7.7	8,390
	RC	31	0.0	28.9	40.3	80.2	4.4	1.4	2.0	12.1	5,390
ON	Raw coal		3.2	11.4	45.0	79.4	5.6	2.1	1.2	11.7	6,650
	HPC	39	0.0	0.06	63.3	85.9	6.0	1.7	0.8	5.5	8,750
	RC	58	0.0	15.6	19.9	84.8	3.4	2.5	1.5	7.8	5,620
GN	Raw coal		5.8	8.2	40.8	76.4	5.5	1.9	0.9	15.4	7,030
	HPC	58	0.0	0.08	49.6	83.2	6.0	1.6	0.6	8.6	8,560
	RC	39	0.0	18.5	27.9	82.8	4.8	2.0	0.9	9.6	6,140
SN	Raw coal		7.5	11.5	49.0	80.4	6.3	1.6	1.0	10.7	6,850
	HPC	54	0.0	0.06	-	82.3	6.6	1.5	0.7	8.8	8,480
	RC	41	0.0	23.6	34.8	79.3	4.6	2.0	1.4	12.6	5,650
ML	Raw coal		29.0	2.8	53.3	71.1	5.4	1.1	0.2	22.2	4,710
	HPC	30	0.0	0.07	77.1	82.9	6.4	0.7	0.2	9.8	8,240
	RC	55	0.0	4.5	51.4	81.4	3.5	1.4	0.2	13.5	6,710

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。HPC、RCともに無水であり、HPCの灰分濃度は数百ppmとほぼ無灰と言え、また発熱量も8,200~8,700kcal/kgと高くなった。RCは灰分が濃縮されているため、高抽出率が得られた瀝青炭では、灰分濃度が30%近い水準に達しているが、褐炭であるML炭では、親炭が低灰分であることに加え抽出率も低いため、RC中の灰分濃度は4.5wt%程度しかなく、さらに発熱量が瀝青炭並みに増加することがわかった。

図10に、OK炭(瀝青炭)、GN炭(瀝青炭と亜瀝青炭の境界)、ML炭(褐炭)と、それぞれの生成HPCおよびRCの、コールバンド上での動きをプロットした結果を示す。石炭化が進んだOK炭の場合、HPCは若干の脱アルキル、脱酸素反応が進むが、多くの含酸素官能基がRCに濃縮されることがわかる。これに対し、親炭が石炭化度の低い低品位炭側へシフトするに従い、生成したHPC、RCともに脱カルボキシル反応、脱メチル反応の進

行が著しくなり、コールバンド上を瀝青炭側にシフトしている。このような改質効果により、低品位炭の場合はRCも一般炭並みにエネルギー密度が高くなり、また含酸素官能基に起因する自然発火性も抑制されるので、発電などに用いられる一般炭に匹敵する品位が得られると判断できる。

将来、5,000t/d規模の商業プラントを石炭産出国の山元に建設することを想定している。原料として瀝青炭を用いる場合は、高収率で得られるHPCを輸出する代わりに、灰分が濃縮されたRCを低価格で現地発電プラント燃料として販売するというビジネスモデルが描かれる。また、低品位炭を原料とする場合は、前述のようにHPC収率は比較的低い、RCが低灰分で高カロリーとなるので、RCも十分に商品価値が高く、一般炭と同様に輸出商品として販売できるものと予測している。低品位炭は、全石炭埋蔵量の約60%を占めるが有効利用されておらず、ハイパーコールプラントの建設により、資源の確保と有効利用を両立できるものと考えられる。

### 2.3.2 軟化溶解性

表2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)のギーセラーラストメータ試験(JIS M8801)の結果を示す。OK、ST、GR炭は、もともと軟化溶解性を示す石炭で、製鉄用コークス原料炭として輸入されている。これら石炭から得られたHPCの軟化開始温度は、320程度と比較的低く、再固化温度は親炭より10~20程度高くなり、OK炭からのHPCでは500を超えた。更に、最大流動度も親炭より大きく向上し、ST炭由来HPCで4.45、GR炭由来HPCでは測定限界を超えた。コークス原料としては用いられていないGN炭の場合、親炭の軟化溶解性は非常に低い、HPCは先のOK炭、ST炭、GR炭由来HPCよりはるかに低い温度で軟化し、広い温度範囲で装置の測定限界(60,000ddpm)を超える流動性を示すことがわかった。

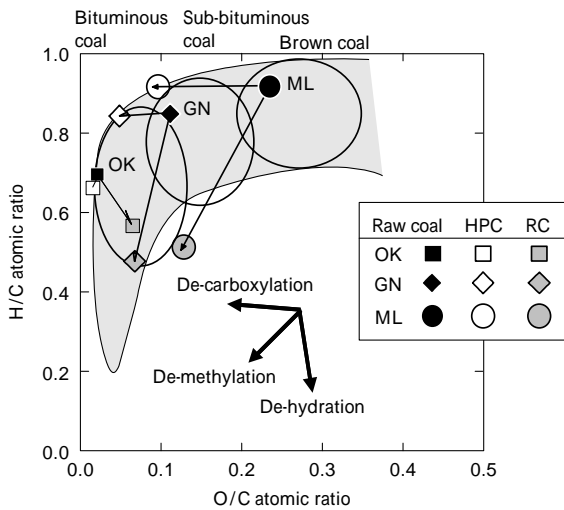


図10 原料石炭、HPC、RCのコールバンドプロット  
Fig.10 Coal band plots of raw coal, HPC and RC

表2 ギーセラー流動試験結果  
Table 2 Results of Gieseler tests

Coal	Product	Softening temp. (°C)	Max. fluid temp. (°C)	Max. fluidity		Resolidification temp. (°C)	Remarks
				MFD (ddpm)	Log (MFD) (log ddpm)		
OK	Raw coal	391	452	1,698	3.23	487	No fluidity
	HPC	331	453	7,590	3.88	507	
	RC	-	-	-	-	-	
ST	Raw coal	420	452	121	2.08	482	No fluidity
	HPC	322	443	28,000	4.45	485	
	RC	-	-	-	-	-	
GR	Raw coal	394	440	1,183	3.07	474	No fluidity
	HPC	320	420	> 60,000	4.78	487	
	RC	-	-	-	-	-	
EN	Raw coal	380	422	1,098	3.04	467	Over measuring limit No fluidity
	HPC	211	247-440	> 60,000	4.78	465	
	RC	-	-	-	-	-	
GN	Raw coal	400	426	5	0.70	454	Over measuring limit No fluidity
	HPC	163	299-451	60,000	4.78	477	
	RC	-	-	-	-	-	
ON	Raw coal	-	-	-	-	-	No fluidity Over measuring limit No fluidity
	HPC	275	297-441	> 60,000	4.78	492	
	RC	-	-	-	-	-	
ML	Raw coal	-	-	-	-	-	No fluidity Over measuring limit No fluidity
	HPC	184	287-459	> 60,000	4.78	475	
	RC	-	-	-	-	-	

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、184

と低い温度で軟化し、測定限界以上の高い流動度を発現することがわかった。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(劣質炭)から製造されるHPCも、高い軟化溶解性を発現することがわかった。従って、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粘結炭の使用量を大きく低減できる、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炭が得られ、粘結炭の代替を図れる可能性があると考えられる。ただし、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。また、抽出成分と非抽出成分を分離せず、単に溶剤中で熱処理した石炭は、軟化溶解性を示すもの、示さないものを含め全て軟化溶解性を発現せず、固液分離を行う本プロセスの有効性が伺える。

なお、GN炭(380抽出)やML炭(370抽出)から製造したHPCの再固化温度は、それぞれ477、475

と、強粘結炭とされるものよりも低く、これらと配合した場合、強粘結炭が流動している温度域でHPCが固化してこの流動作用を阻害する恐れが示唆される。コークス炉内で軟化溶解状態にある石炭は、温度上昇とともに熱分解が進み重縮合し、やがて固化に至るが、一般にカルボキシル基などの含酸素官能基は芳香環に帰属するアルキル基などより低温度で分解し、ラジカルが生成する。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<sup>14)</sup>ことから、上記のような劣質炭に残る、比較的低温度域で分解しやすい含酸素官能基由来の熱分解ラジカルが、モビリティの高い状態にある溶解成分から水素を奪うため、固化が早まるものと考えられる。

図11に、GN炭の抽出温度と生成したHPC、RCのH/CおよびO/C原子比の関係を示す。HPCのH/C原子比は、抽出温度400程度まで緩やかに減少し、400以上で急激に減少、O/C原子は380以上で急激に減少することがわかった。よって、GN炭の場合、400以上の抽出温度で得られたHPCは、アルキル側鎖や含酸素官能基の低減効果が進み、軟化溶解性が更に向上する可能性が示唆される。

図12に、GN炭の抽出温度と、軟化開始温度および再固化温度の関係を示す。軟化開始温度は330以上での抽出温度で低下、また再固化温度は400抽出で490、420抽出では500を超え、強粘結炭の再固化温度を凌駕する温度域まで再固化しないHPCが製造できることがわかった。よって、ハイパーコール製造プロセスは、劣質炭から非常に高い軟化溶解性をもつ流動粘結材を製造することができ、今後コークス材としての適用も期待できる。

むすび = 石炭を2環芳香族が主成分の循環溶剤中で加熱抽出し、固液分離して完全無灰炭を製造するハイパーコール製造プロセスの研究開発において、主要工程である

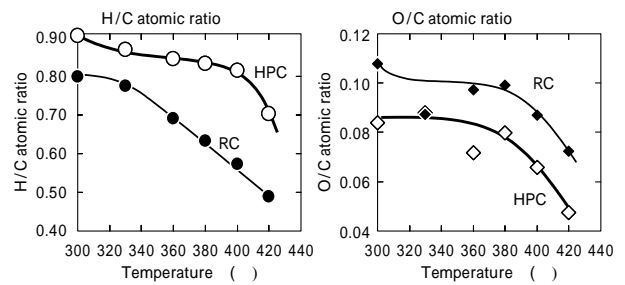


図11 GN炭の抽出温度と生成したHPC、RCのH/CおよびO/C原子比の関係

Fig.11 Relation between extraction temperature and H/C, O/C atomic ratio of products in extraction of GN coal

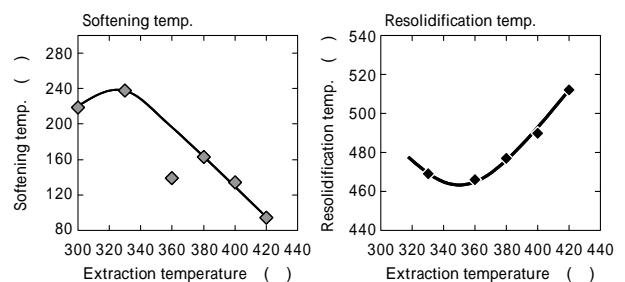


図12 GN炭の抽出温度と軟化開始点および再固化温度の関係

Fig.12 Relation between extraction temperature and softening temp., resolidification temp.

石炭抽出、固液分離操作条件の影響を調べるとともに、得られたハイパーコールおよび副生炭の特性を調べた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・石炭抽出工程で生成する自生油分の補填によって、溶剤循環が可能と思われる。
- ・最適な石炭の選定によって、60%以上の収率でハイパーコールを製造することが可能である。
- ・軟化点の低い石炭ほど抽出率が高くなる傾向があるが、軟化溶解性を持たない石炭のなかにも60%程度の高い抽出率が得られるものがある。
- ・最大収率が得られる抽出温度は360~380程度である。
- ・固液分離法として重力沈降法が適用でき、重力沈降単独でハイパーコール中灰分濃度は2,000ppm程度、濾過工程を加えることで数百ppmまで脱灰できる。
- ・ハイパーコールは無水であり、炭種を問わず8,000 kcal/kg以上の高い発熱量をもつ。
- ・低品位炭に対する抽出率はおおむね40%程度と低いですが、含酸素官能基の分解除去効果により、得られた副生炭の発熱量が瀝青炭並みに増加し、なおかつ低灰分、低硫黄という特徴から、ハイパーコールのみならず、副生炭も一般炭として活用可能と考えられる。
- ・ハイパーコールは、原炭より低い温度で軟化し、高い流動性を示すとともに、再固化温度も高くなる。
- ・軟化溶解性を持たない劣質炭を原料としても、得られたハイパーコールは優れた軟化溶解性を示す。
- ・劣質炭を原料としたハイパーコールにおいても、抽出温度増加で含酸素官能基の更なる脱離を促せば、ハイパーコールの再固化温度は強粘結炭以上の温度域まで高めることができる。

以上のような特性から、ハイパーコールは優れた無灰燃料としてだけでなく、製鉄用コークス材としても活

用可能と考えられる。

謝辞 = 本研究は NEDO の委託研究であり，NEDO の支援に感謝の意を表します。また，筆者らとの共同推進者である，AIST 新燃料開発研究グループ齊藤リーダー，鷹鷲主任研究官以下のスタッフ，JCOAL 岡田部長および出光興産㈱，川崎重工業㈱，ホソカワミクロン㈱の WG メンバの方々に感謝します。同時に，ハイパーコールのコークス材適用を目指す共同研究者である関西熱化学㈱の西村部長研究員，松平主任研究員，西端研究員に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) コールノート 2004 年版：(財)石炭エネルギーセンター，(2005)。
- 2) K. Hara et al. : Journal of the Japan Institute of Energy, 84, 606-699 (2005)。

- 3) 斎藤郁夫：最近の化学工学 55, (2004) p.108, 化学工業社, 東京。
- 4) S. Yanai et al. : CCT Journal, 7, 29 (2003)。
- 5) N. Okuyama et al. : Fuel Processing Technology 85 (2004) p.947。
- 6) M. Iino et al. : Fuel, 67 (1988) p.1639。
- 7) T. Takanohashi et al. : Energy Fuels, 10 (1996) p.1128。
- 8) Dyrkacz, G. R. Bloomquist : C. A. A. Energy Fuels, 15 (2001) p.1409。
- 9) N. Okuyama et al. : Proceedings of the 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, (2000)。
- 10) T. Takanohashi et al. : Energy & Fuels, 16 (2002) p.6。
- 11) I. Mochida et al. : Fuel, 58, 17 (1979)。
- 12) T. Takanohashi et al. : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999) p.382。
- 13) T. Takanohashi et al. : Proceedings of the 12th ICCS (2003)。
- 14) M. Nomura et al. : Tetsu-to-Hagane, 82 (1996) p.361。