

氏 名	関 浩 幸
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Thermoplasticity and Caking Property of Coal (石炭の熱可塑性および粘結性に関する研究)
指 導 教 官	東北大学教授 飯野 雅
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 飯野 雅 東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 富田 彰

## 論 文 内 容 要 旨

コークス製造に用いられる石炭は 400–500℃の温度領域において熱可塑性（軟化流動性）を示す。このとき石炭は複雑な熱分解を伴いながら、流動性、膨張性、粘着性などの性質を示す。これらの性質は総称して粘結性と呼ばれる。石炭の粘結性はコークス製造において必要不可欠なものである。また、軟化流動化は石炭の変換プロセスである液化反応やガス化反応とも密接な関係があるがその機構などについてはよくわかっておらず、これに対する理解は重要であると考えられる。

本研究は石炭中に存在する低分子成分に着目し、その量および化学構造と粘結性との関連について検討し、軟化流動挙動の解明を目的としたものである。

本論文は 7 章から成り、次に各章の内容を述べる。

### 第 1 章 序 論

この章では本研究を行った背景、従来の研究について触れ、本論文の目的、意義について述べている。

## 第2章 ESR および FT-IR を用いた石炭の熱分解および軟化流動性に関する研究

この章では種々の石炭の室温から 600°C までにおける加熱変化過程を ESR および FT-IR を用いて調べた。ESR から得られるパラメータにスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) があり、 $T_1$  の加熱状態における測定から粘結炭の 600°C までの加熱変化過程が 3 段階からなることがわかった。各々の段階は次のようなことに対応していると考えられる。

1. 室温 - 250°C : 大きな化学構造変化を伴わない分子運動の増加
2. 250 - 400°C : 架橋構造の解裂による低分子化
3. 400 - 600°C : 軟化流動による相変化およびその後の固化

また、加熱炭の FT-IR 測定から、石炭を窒素中で加熱した場合、真空中での加熱よりも脱アルキル化反応が低温で起こることが観測された。近赤外にもおよぶ電子遷移によるブロードな吸収の加熱変化が粘結炭と非粘結炭とで異なることを見出した。この吸収を用いて石炭の加熱過程の追跡が期待できる。

## 第3章 軟化流動性および粘結性に与える溶媒抽出の影響

この章では室温で高い抽出率が得られる二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリドン混合溶媒抽出を利用し、種々の抽出率での残さ炭の粘結性を調べることで石炭中に含まれる低分子成分の粘結性に及ぼす影響について検討した。石炭は 9 種類の粘結炭を用いた。

Gieseler 流動度測定から得られる最高流動度は、抽出率と共に減少した。これは水素供与性の高い低分子成分を取り除いたために高分子成分の低分子化が起こりにくくなったためと考えられる。軟化温度は抽出率と共に初め急激に増加し、その後一定となった。この結果は石炭の軟化がもともと存在する低分子成分の軟化によって開始することを示唆している。最高流動度を示す温度は抽出率と共に増加した。この増加は、抽出物のキャラクターゼーションより、残さ炭に低分子成分の中で熱的に安定である成分が濃縮されるためであることがわかった。また抽出率の増加に伴い、固化温度および流動範囲の減少が観測された。以上のような傾向はどの粘結炭においても見られた。

石炭の粘着性も流動性と同様に、炭種により程度の差はあったが抽出率と共に減少した。

一方、膨張性に関しては炭種により異なる挙動を示した。多くの石炭は溶媒抽出により膨張性が減少したが、新夕張炭では抽出率が 50% に達しても高い膨張性を維持した。これは残さ炭の粘着性が高いことおよび多くの揮発分を含んでいることが原因である。Zao Zhuang 炭では一般的傾向とは逆に膨張性が増加した。これは原炭の流動性が非常に高く可塑状態において石炭が破裂し内部のガスが逃げ出すのに対して、残さ炭は流動性が減少し、ガスが軟化熔融相中に閉じ込められ易くなったためと考えられる。

低分子成分の中でもクロロホルム可溶分が粘結性に重要であると従来から言われてきたが、さらに重質な成分（混合溶媒可溶-クロロホルム不溶成分）も粘結性に影響を与えることがわかった。

## 第4章 軟化流動性および粘結性に与える酸化の影響

石炭の貯蔵中に起こる酸化は粘結性を低下させることが知られており、コークス製造においては

深刻な問題となっている。しかしながら、この粘結性低下の原因については未だ統一的な見解が得られていない。この章では粘結性に対して低分子成分に着目してその原因を調べた。

石炭の流動性は酸化により減少したが、膨張性については増加する石炭（Zao Zhuang 炭）もあった。混合溶媒抽出率は酸化が進むにしたがって減少した。この酸化による低分子成分の減少は粘結性低下の原因の 1 つであると考えられるが、実際、粘結性は抽出率の減少がわずかなところで大きく減少した。酸化による石炭構造の変化を FT-IR で調べたところ、水酸基、カルボニル基、エーテルの生成が観測された。同時に、脂肪族水素の減少が顕著に見られた。以上のことから酸化による粘結性低下の原因は次のようにまとめられる。

1. エーテル結合等による架橋構造の発達
2. 移行可能な水素の減少
3. 加熱中に架橋を形成するような水酸基やカルボニル基の生成
4. 低分子成分の減少

次に、Lower Kittanning 炭の混合溶媒抽出物と残さ炭を別々に酸化し、その後再び混合した試料に対して粘結性を測定した。残さ炭の酸化は抽出物の酸化よりも流動性および膨張性を大きく減少させた。しかしながら、残さ炭が酸化されていても抽出物が酸化されていなければ軟化温度には変化が見られなかった。この結果は石炭全体の軟化が主に低分子成分の軟化によるものであることを示し、第 3 章の結果と一致する。FT-IR 測定から、残さ炭は抽出物よりも酸化され易いことがわかった。

## 第 5 章 軟化流動性および粘結性に与えるアセチル化の影響

この章では石炭の前処理として行った水酸基のアセチル化の粘結性に及ぼす影響について 5 種類の粘結炭を用いて調べた。アセチル化によりどの石炭でも粘着性は低下した。そしてその減少は低石炭化度炭ほど大きかった。膨張性に関しては新夕張炭と Zao Zhuang 炭でやや増加が見られたが、他の石炭では大きく減少した。膨張性の増加は第 3 章で述べた流動性の減少に起因するものと思われる。

アセチル化炭の混合溶媒抽出率は原炭に比べて減少した。これはアセチル化反応中に低分子成分の一部が高分子化したためである。

アセチル化炭の加熱変化過程を ESR および膨潤測定により追跡した結果、400℃までに架橋構造が発達し、低分子成分の減少が見られた。また、FT-IR 測定の結果から導入されたアセチル基は加熱中に分解し、ラジカルを生成することが示唆された。

以上のことから、アセチル化は加熱中の架橋構造の生成を促進させるために粘結性を低下させることがわかった。

## 第 6 章 軟化流動機構及び粘結性に影響する因子

この章では第 2 章から第 5 章までに得られた結果をもとに、石炭の軟化流動性および粘結性について統一的な見解をまとめた。

軟化流動機構：もともと石炭中に存在する低分子成分が初めに軟化し、その後高分子成分の熱分解によって生成する低分子成分も加わり石炭全体の軟化が始まる（～400℃）。軟化した低分子成分は水素供与体として働くことにより低分子化反応を促進させたり、溶媒として働くことによって高分子成分の一部を溶かしたりして、石炭の流動化が進む。（400～450℃）。さらに高温になると生成ラジカルを安定化させるための水素が不足し、高分子化反応が優位となり固化する（450～500℃）。

流動性：流動性は軟化熔融状態における低分子成分の量に依存し、元来存在する低分子成分だけでなく、高分子成分から熱分解で生成する低分子成分も影響する。前者は上で述べたような働きによって後者の生成を促進するが、高分子成分の網目構造の中にあるときのみ効果的に働くことがわかった。

膨張性：石炭が膨張するためには、揮発生成物を石炭の軟化熔融相中に閉じ込め、内部圧力を高めることが重要である。従って、揮発分が多いこと、細孔構造が少ないこと、そして粘着性が高いことなどが必要である。また、流動性も膨張性に影響を与え、最適な流動度が存在すると考えられる。

粘着性：本研究からはあまり有効的な知見は得られなかったが、低分子成分が高分子成分の網目構造の外にあってもバインダーとして働くために、網目構造の中にあるときと同様な粘着性を示すことがわかった。

## 第7章 総 括

本研究で得られた結果を総括している。

## 審 査 結 果 の 要 旨

コークス製造に用いられる石炭（原料炭）は 400℃近辺から可塑性，すなわち，軟化し，流動性を示すようになり，その後 500℃あたりで再固化する。石炭のこの流動状態における挙動が生成するコークスの性状に対して決定的な影響をもつことが知られている。又，この現象は石炭液化などの他の石炭熱処理プロセスに対しても重大な影響を与える。しかし，この流動状態における石炭の挙動は石炭有機成分の溶融および溶解とともに熱分解反応をとまなっているため極めて複雑であり，よく分かっていない。

本論文は石炭の熱処理過程の ESR，FT-IR による研究と粘結性，すなわち，流動状態に起因する種々の性状に対して低分子成分の量およびその化学構造，酸化およびアセチル化の影響を検討することにより，この現象の解明を試みたもので，全 7 章よりなる。

第 1 章は緒論で，本研究の目的と背景を述べている。

第 2 章は，種々の石炭を室温から 600℃まで加熱し，その構造および性状の変化を FT-IR および ESR を用いて調べたものであり，軟化，流動化，再固化の過程を ESR を用いて追跡できることを示している。

第 3 章は，石炭中に含まれる低分子成分の粘結性におよぼす影響について検討したものである。すなわち，溶媒比を変えて，混合溶媒抽出を行い，種々の抽出率での抽出残渣の粘結性を調べることにより，低分子成分の量とその化学構造，特に水素供与性が重要な因子であることを明らかにした。

第 4 章は，石炭の酸化反応による粘結性の低下について検討したもので，低分子成分量の減少と水酸基の増加などの化学構造の変化が原因であることを明らかにしている。

第 5 章は，粘結性におよぼす石炭の水酸基のアセチル化の影響を検討したもので，アセチル化により，粘結性は一般に減少することを見出している。

第 6 章では，本研究および従来の研究結果をもとにして，流動化および固化現象について考察し，その機構およびそれに影響を与える種々の因子について統一的理解を示している。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は，原料炭の 400-500℃における可塑性，流動性の発現とその後の固化現象に関して研究し，その機構について重要な知見を与えたもので，石炭化学ならびにその工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。