

ノート

乾留による石炭の物理化学的性状の変化

八 丁 直 義 , 水 城 勝 美*

The Transformation of Physical and Chemical Properties by the Carbonization

Naoyoshi HATCHO and Katsumi MIZUKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271

Japan

Physical and chemical properties of char and coke depend on the process of carbonization and the type of coal. It was recognized that, during the carbonization, the specific gravity, the crystallinity and the flashing point increased with decreasing the concentration of the volatile matters. Determination of carbonized temperature has been carried out by the detection of the volatile matters and other physical properties.

Char and coke are essentially a partially graphitized and cellular form of carbon. Therefore, the observation of surface conditions by the scanning electron microscope were useful for the characterization of char and coke.

There was considerable difficulty in estimating the coke. This was because, at the high temperature carbonization, it was general practice to blend two or more type of coking coal.

- Received Sep. 4, 1981 -

1 緒 言

関税率表第 27・01 号の石炭には、無煙にするために炭化したれん炭その他類似の燃料も含まれるが、石炭、亜炭等を乾留して得られる固形の残留物は、コークス又は半成コークスとして第 27・04 号に分類される。

石炭から家庭用無煙燃料を製造する場合の乾留温度は、600 前後（低温乾留）であり、冶金用又は鋳物用コークスを製造する場合の乾留温度は、900～1,000（高温乾留）である。炭素製品の製造原料（無煙炭等）

は、揮発分が多いと成形品の焼成過程において、収縮变形したり成形品にひび割れを生じる。このため使用に先だち、原料を 1,250～1,400 で乾留し、揮発分を 0.5% 以下にするとともに熱的に安定なものにすることが一般に行われている。

石炭は乾留により、揮発分の減少、比重の増大、電気抵抗の低下等が認められる。ここでは、無煙炭、コークス等の灰分、揮発分、比重、結晶化度等を測定し、乾留によるこれらの変化について検討したので報告する。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実験

2・1 試料

天然りん状黒鉛(セイロン産)
 無煙炭 A, B(ベトナム産)
 半成コークス A(赤平炭(歴青炭), 乾留温度 500)
 半成コークス B(太平洋炭(褐炭), 乾留温度 500)
 鋳物用コークス A(乾留温度 950)
 鋳物用コークス B(乾留温度 1,000 ~ 1,100)
 焼成無煙炭(アメリカ産, 乾留温度 1,300 ~ 1,350)
 上記の試料を粉碎し, 100 メッシュのふるいを通過したものと測定試料とした。

2・2 測定法

灰分: ASTM D3174
 振発分: ASTM D3175
 比表面積: BET 法(島津・比表面積自動解折装置 2200型), 吸着ガスは窒素を使用

3 結果及び考察

3・1 灰分及び揮発分

石炭には, 炭化度に応じて 5 ~ 40%程度の揮発分が含まれており, 乾留による揮発分の減少に対応する灰分の増加が期待されたが, 灰分及び揮発分の測定結果は Table 1 のとおりである。

灰分は, 主として石炭中の鉱物質が酸化物の形となつものであり, 石炭の根源植物に由来するものと, 石炭化の過程で 2 次的に混入したもの(主として粘土鉱物)とがあり, その含有量は炭化度には関係なく, 根源植物の堆積環境による影響が大きいと考えられている。しかしながら堆積環境が同じと考えられる同一産地で比較しても, ベトナム産無煙炭の場合, 灰分は 1.7 ~ 約 4%の範囲にあり, 変動の巾は小さくない。产地及び焼成温度の等しい焼成無煙炭の場合でも, 灰分は 7.6 ~ 9.2%の範囲にあり変動の巾は小さくない。鋳物用の灰分は 6 ~ 7%であるが, コークスは数種類の原料炭を配合して製造される場合が多い。したがって半成コークスやコークスの灰分から, 原料炭の乾留の程度を推測することは困難である。

揮発分は, 石炭化の過程において生成した芳香族化

Table 1 Ash contents, the specific gravities and the volatile matters of practical samples

Item Samples	Ash contents (%)	Volatile matters (%)	S.G.*	Collected S.G.*
Natural graphite (Ceylon)	0.31	1.14	2.20	2.20
Anthracite coal A(Viet Nam)	1.70	14.99	1.42	1.41
Anthracite coal B(Viet Nam)	4.09	7.88	1.76	1.73
Char of Bituminous (Akahira)	11.95	17.02	1.55	1.43
Char of Brown coal (Taiheiyo)	11.27	21.03	1.60	1.52
Cokes	6.08	3.90	1.79	1.75
Foundry cokes (Blend)	6.68	1.43	1.86	1.82
Foundry cokes (Blend)	6.71	2.05	1.90	1.86
Calcined anthracite coal	7.59 ~9.19	1.12 ~1.35	1.82	1.76

* S.G.: The Specific gravities.

合物及び脂肪族化合物が主成分と考えられる。一般に石炭化が進むにつれて, 挥発分は少くなつており, 国際石炭分類法(Table 2)によると, 褐炭や亞歴青炭では 33%以上, コークスの原料炭として使用される歴青炭では 20 ~ 33%, 無煙炭では 20%未満となっている。

乾留炭の揮発分は, 原料炭の炭化度, 乾留最終温度等によって異なるが, 半成コークス(赤平炭; 歴青炭, 太平炭; 褐炭)の揮発分は 7.9 ~ 15%程度であり, 低温乾留により得られる半成コークスの揮発分(10 ~ 15%)に相当している。鋳物用コークスの揮発分は 1.4 ~ 4%程度であり, 高温乾留により得られるコークスの揮発分(1 ~ 5%)に相当している。したがって原料炭が明確な場合は, 乾留の程度を推測する場合, 簡便で確実な指標として使用できるが, 無煙炭や黒鉛の揮発分がこの範囲にあるため, 原料炭が不明な場合は, 他の性状も考慮する必要がある。

Table 2 Classification of Coal

International Classification Class No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
volatile matter (dry mineral matter free)	0~3	3~10	10~14	14~20	20~28	28~33	>33 (33~40)	>33 (32~44)	>33 (34~46)	>33 (36~48)
Total Calorie (kcal/kg)	—	—	—	—	—	—	8,450 ~7,750	7,750 ~7,200	7,200 ~6,100	>6,100
Classification of Japan	Anthracite Coal				Bituminous Coal	Semi bituminous Coal		Brown Coal (Lignite)		

* Economic commission for Europe of The United Nations

3・2 比重

比重は、100 メッシュのふるいを通過した試料を、空気比較式比重計 930 型によって測定したので、測定値は真比重（ヘリウムを置換物質として用いたもの）に近いものと考えられる。また、灰分による影響を除去するため、次の補正式を使用して測定値を補正した。

$$d_0 = \frac{da \cdot d (100 - A)}{100 \cdot da - A \cdot d}$$

d_0 ; 補正值

d ; 測定値

da ; 灰分の比重（2.7 を使用）

A ; 灰分含有率（%）

測定値及び補正值は Table 1 のとおりである。無煙炭 A を除くと、補正比重は、半成コークス、無煙炭、鑄物用コークス、焼成無煙炭の順に増加しており、乾留温度が高くなるにつれ補正比重も増加している。無煙炭 A の補正比重が小さいのは、揮発分が多いことに起因しているものと考えられる。

3・3 比表面積

乾留炭は、乾留によって揮発分が消失する際に生じる空げきのため、比表面積が増加することが考えられ、また 700~800 で乾留した場合、比表面積はもっとも大きくなり約 $80\text{m}^2/\text{g}$ (BET 法 : 吸着ガス、窒素) に達するといわれている。半成コークス（乾留温度 500 ）及び鑄物用コークス（乾留温度約 1,000 ）の比表面積を BET 法により測定したが、いずれも $1\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、乾留による比表面積の増加は確認できなかつた。

3・4 示差熱分析

理学電機 TG-DTA 高温型を使用し次の条件で測定を行った。

試料；約 10mg, DTA 感度； 250\mu V , 升温速度；毎分 10 , 標準物質；酸化アルミニウム

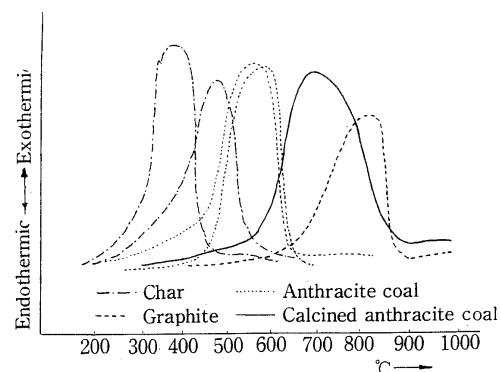


Fig. 1 DTA Thermograms

Specimen weight 10 mg, Heating rate 10 / min
Sensitivity 250\mu V .

測定結果は Table 3 及び Fig. 1 のとおりである。褐炭及び歴青炭にみられる 120~150 の間の水分の蒸発による吸熱反応は認められない。半成コークスでは、揮発分の留出温度に相当する 350~550 の温度範囲に

Table 3 Thermal analysis of Practical samples

Item Samples	Flash point (°C)	Max point of DTA curve (°C)	Ash point (°C)
Natural graphite (Ceylon)	738	846	885
Anthracite coal A (Viet Nam)	500	587	626
Anthracite coal B (Viet Nam)	480	570	600
Char of Bituminous coal (Akahira)	342	426	456
Char of Brown coal (Taiheiyō)	426	500	540
Cakes	540	636	690
Foundry cokes (Blend)	570	648	690
Foundry cokes (Blend)	576	660	708
Calcined anthracite Coal	615~620	696~720	790~830

おいて、DTA曲線の極大値が認められる。鋳物用コークス、焼成無煙炭等では、DTA曲線の極大値を示す温度は、650付近及び720付近に上昇している。

着火点及び灰火点も乾留温度が高くなるにつれて上昇しており、これらの温度を測定することにより、コークスや焼成無煙炭の乾留温度を推定することは可能と考えられる。しかしながら、半成コークスの場合は、原料炭の種類、乾留条件等によりこれらの温度がかなり変動するため乾留温度の推定は困難をともなう。

3・5 X線回折

理学電機、X線回折装置 D-9C 型を使用し次の条件で測定を行った。

X線管球、銅対陰極、計数管 シンチレーションカウンター、管電圧 35kV、管電流 20mA

測定結果は Fig. 2 および Fig. 3 のとおりである。石炭は、非晶質部分と結晶質部分（芳香族平板分子等）とからなっており、結晶質部分は少ないと考えられている。

半成コークス 鋳物用コークス等のX線回折图形は、炭素の(002)面による回折線に対応する回折角(2θ)

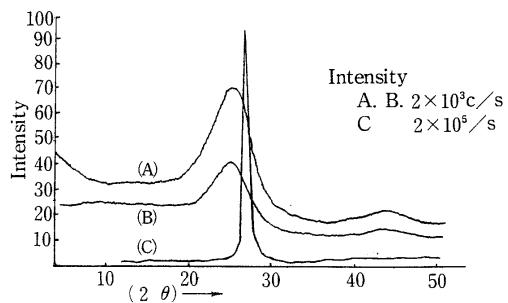


Fig. 2 X-ray diffraction patterns

A ; cokes B ; Char (Akahira)
C ; Graphite (Ceylon)

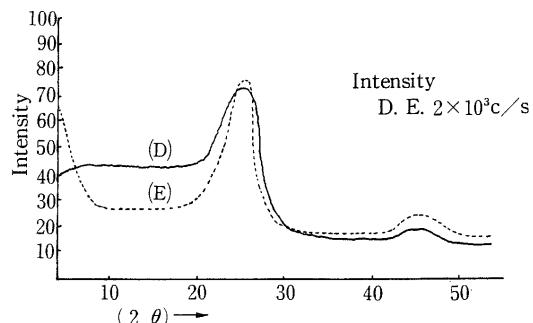


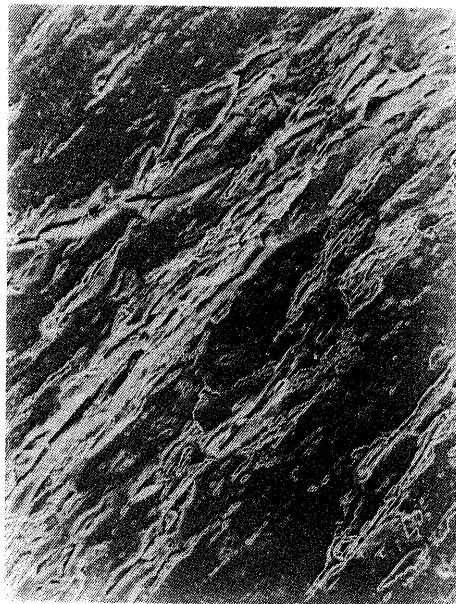
Fig. 3 X-ray diffraction patterns

D ; Anthracite coal E ; calcined anthracite coal

25度付近、および炭素の(101)面による回折線に対応する回折角(2θ)43度付近にプロードな回折線が認められ、その強度は半成コークス、鋳物用コークス、焼成無煙炭の順に強くなっている。

これらのことから、各種乾留炭のX線回折图形を比較検討することにより、乾留温度は推定できるものと考えられる。なお、鋳物用コークスおよび焼成無煙炭の場合、回折角(2θ)10度以下において回折線の強度が増加しているが、これは高温乾留により芳香族平板分子が生長し、層間距離 20 Å 付近の部分が増加したことによるものと推定される。

3・6 走査電子顕微鏡による観察

Photo. 1 Anthracite coal ($\times 50$)Photo. 2 Calcined anthracite coal
($\times 50$)Photo. 3 Calcined anthracite coal ($\times 1000$)Photo. 4 Char of brown coal
($\times 50$, Taiheiyo)

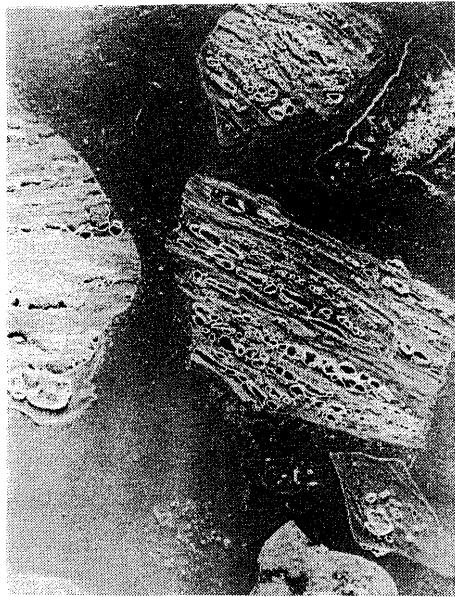


Photo. 5 Char of bituminous coal
($\times 20$, Akahira)

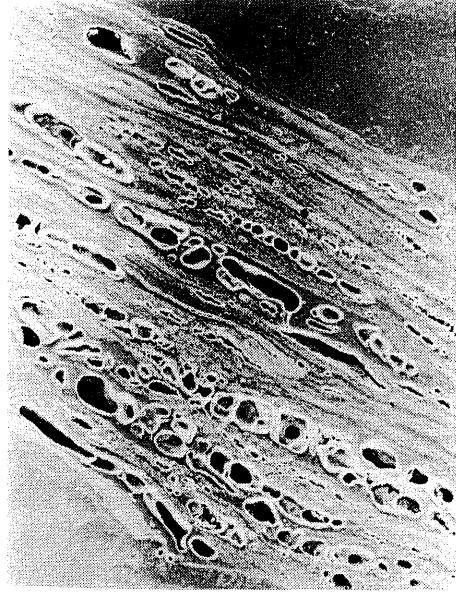


Photo. 6 Char of bituminous coal
($\times 50$, Akahira)

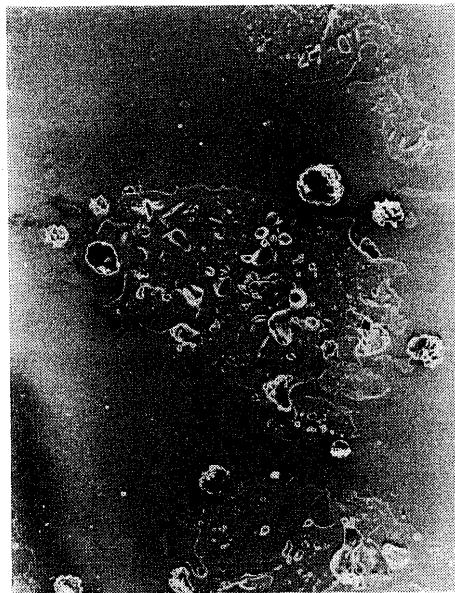


Photo. 7 Cokes A
($\times 20$, at 950)

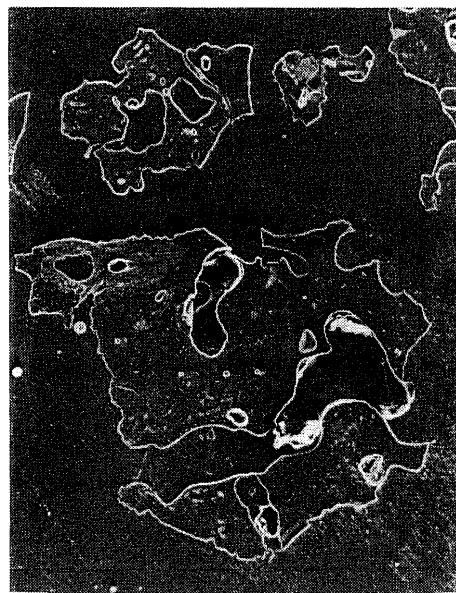


Photo. 8 Cokes B
($\times 50$, at 1000~1100)

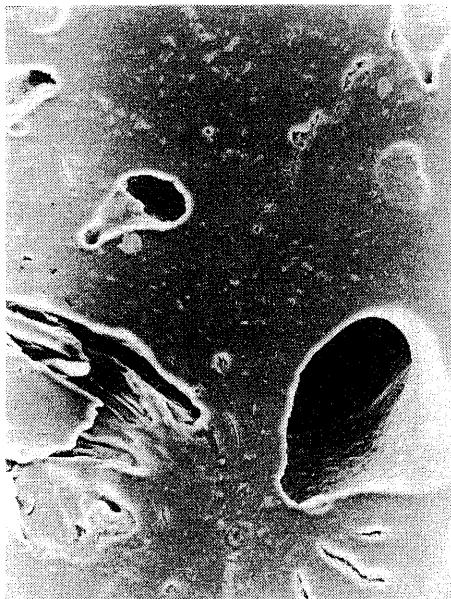


Photo. 9 Cokes A
($\times 200$, at 950)



Photo.10 Cokes A
($\times 1000$, at 950)

粒径 3~5mm の試料を樹脂に埋め込み, 硬化後研磨した面に金蒸着を行った後, 日本電子, 走査電子顕微鏡 JSM-35 型を使用し, 加速電圧 25kV, 拡大倍率 20~1,000 倍で観察した。観察結果は Photo. 1~10 のとおりである。

無煙炭 (Photo. 1): 試料は鋭角な破面を有しているが, 研磨面は平坦で亀裂や気孔はまったく認められない。

焼成無煙炭 (Photo. 2, 3): ほぼ平行な方向性をもった亀裂群が認められ, 亀裂は鋭角である。これは原料が非粘結炭であり, 溶融状態を経過することなく, 撥発分を放出したことによるものと考えられる。

半成コークス (Photo. 4~6): 半成コークス (太平洋炭: 褐炭) は, 方向性をもった細長い亀裂が認められる。亀裂の内部にまるみをおびたガス孔らしきものも散見されるが, 撥発分の放出に際し, 一部分がわずかに溶融したものと考えられる。

半成コークス (赤平炭: 歴青炭) は, まるみをおびた多数の気孔がほぼ平行にならんているのが認められる。これは, 原料が粘結炭であり, 撥発分の放出に際し, かなりの部分が溶融状態を経過したことによるものと考えられる。

鑄物用コークス (Photo. 7~10): 鑄物用コークスの表面は丸みをおびた凹凸が多数認められ, また内部にもまるみをおびた気孔が多数認められる。気孔の分布状態は不規則であり, 原料が軟化溶融した状態で揮発分の放出が行われたことによるものと考えられる。

4 要 約

石炭は乾留により揮発分が減少し, 内部に亀裂や気孔が生じるとともに, 真比重の増大, 結晶性の向上, DTA 曲線の変化等が認められる。したがって走査電子顕微鏡等により, 撥発分の放出により生じた亀裂や気孔の有無および形状を観察することにより, 乾留炭であるか否か, また原料炭が粘結炭であったか否かを鑑別することができる。また揮発分, 真比重, X 線回折図形および DTA 曲線を求ることにより, 乾留温度を推定することも可能である。

しかしながら, 石炭は成因, 炭火度等によって多くの種類があり, 一部の測定結果が乾留炭と重複する場合もあるため乾留炭の鑑別には細心の注意が必要である。

なお, 鑄物用コークス等は, 乾留の際数種の原料炭

を配合することが多いので、原料炭の推定は困難である。

文 献

- 1) 木村英雄、藤井修治：“石炭化学と工業” p.7 等 三共出版(1977)
- 2) 水島三知、岡田純：“材料化学シリーズ3・炭素材料” p.25 等 共立出版
- 3) 窯業協会編：“窯業工学ハンドブック” p.566 等 技報堂
- 4) Kirk Othmer：“Encyclopedia of Chemical Technology” vol. 6, p. 224etc.
- 5) Encyclopedia Britanica : Vol. 5 p.976 etc.
- 6) Encyclopedia Britanica : Vol. 6 p.35 etc.
- 7) Encyclopedia Britanica Vol. 9 p.979 etc.