

石炭とコークスの鑑別

行本剛*, 隅野隆永*, 山崎幸彦*

Discrimination between Coal and Cokes

Takeshi YUKIMOTO*, Takanaga SUMINO* and Yukihiko YAMAZAKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

It is necessary to consider whether it is possible to discriminate between calcined anthracite and distilled anthracite by examining physicochemical properties. This study found that thermogravimetry and differential thermal analysis are very useful for identifying the heat-treatment method and X-ray diffraction is very useful for estimating the temperature of heat treatment.

1. 緒 言

関税率表第 27.01 項の石炭には、無煙にするために炭化した練炭その他これに類する加工燃料も含まれるが、石炭、亜炭又は泥炭を空気を遮断して乾留（又は炭化又はガス化）して得られる固体の残留物はコークスとして、第 27.04 項に分類される。すなわち、無煙炭を 1,000~1,200°C 程度で加熱処理した焼成無煙炭については、加工工程中において、強熱処理を行ったか乾留処理を行ったかで、分類が決定される。ここでは、無煙炭強熱物及び無煙炭乾留物の物理化学的性状を分析し、両者を鑑別できるか否かについて検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

標準無煙炭(ペトナム産)

無煙炭を強熱処理したもの 5 種 (400, 600, 800, 1000, 1100°C)

(注 1)

無煙炭を乾留処理したもの 5 種 (400, 600, 800, 1000, 1100°C)

(注 2)

過去に分析を依頼されたもの 2 種

(注 1) 当所保有のマッフル炉を使用して作製した。

(注 2) (株)日鐵テクノリサーチに委託し、作製した。

2. 2 分析装置及び条件

2. 2. 1 走査型電子顕微鏡

装置：日本電子データム製 JSM-6490A

加速電圧：20~30 kV

2. 2. 2 示差熱天秤 (TG-DTA)

装置：リガク製 Thermo plus TG8120

標準物質：酸化アルミニウム

雰囲気：air

昇温速度：5°C/min

測定温度：室温→1100°C

2. 2. 3 X 線回折法

装置：リガク製 UltimaIV

管球：Cu

検出器：D/teX Ultra

電圧：40kV

電流：40mA

スキャンスピード：10° /min

測定角度：3→90°

2. 2. 4 比表面積測定 (BET 法)

装置：島津製作所製 フローソーブ II 2310

吸着ガス：N₂

2. 2. 5 マッフル炉

装置：アドバンテック製 KM-280

2. 3 実験方法

2. 3. 1 やや荒く碎いた試料の表面を走査型電子顕微鏡により、観察した。

2. 3. 2 めのう乳鉢ですり潰した試料を 10mg 程度精粹したものについて、示差熱天秤を用いて、熱挙動を測定した。

2. 3. 3 めのう乳鉢ですり潰した試料について、X 線回折法を行った。

2. 3. 4 タングステン製の粉碎機で粉碎した試料を10~50mg程度精粹したものについて、BET法により比表面積を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 電子顕微鏡観察

一般的に、歴青炭を乾留処理して製造されるコークスは、電子

顕微鏡観察により、気孔が確認される（photo.1）ことから、気孔が確認されない未処理の歴青炭（photo.2）との鑑別は可能である。しかし、標準無煙炭、無煙炭を強熱処理したもの（以下、「強熱物」という。）及び無煙炭を乾留処理したもの（以下、「乾留物」という。）については、いずれも気孔は確認されず（photo.3~13）、その他にも違いが確認されないことから、電子顕微鏡観察による鑑別は困難なものと考えられた。

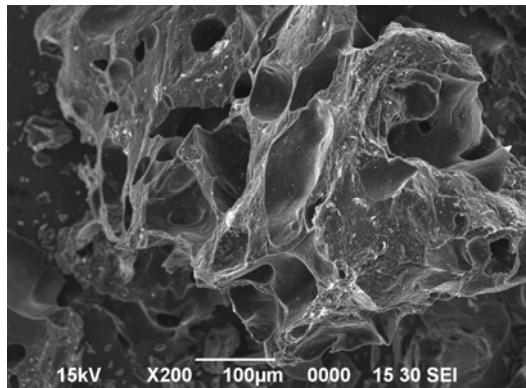


Photo.1 Standard cokes

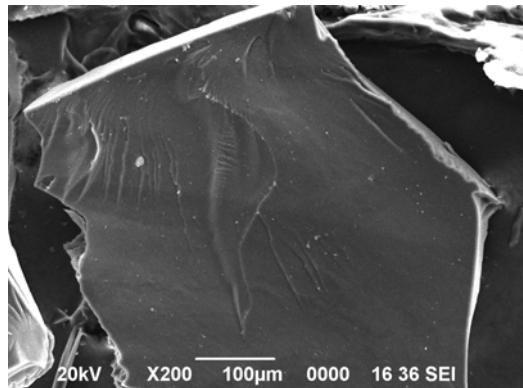


Photo.4 Anthracite calcined at 400°C

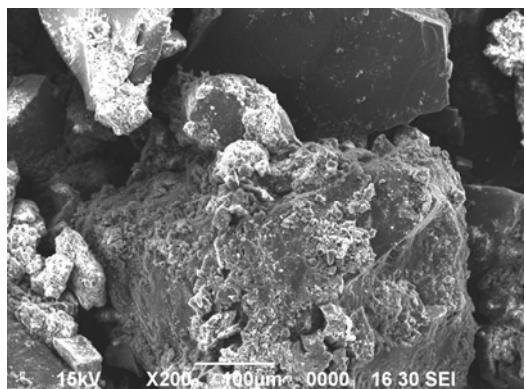


Photo.2 Standard bituminous coal

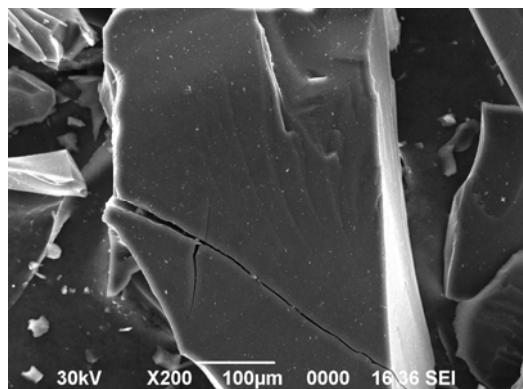


Photo.5 Anthracite calcined at 600°C

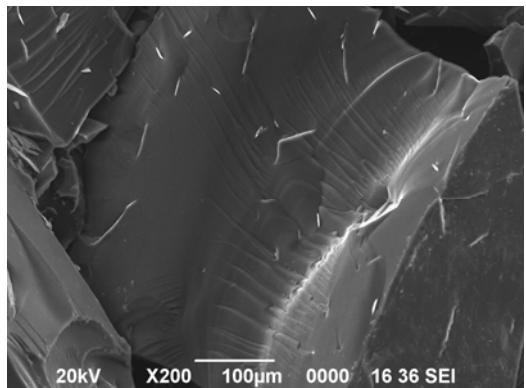


Photo.3 Standard anthracite

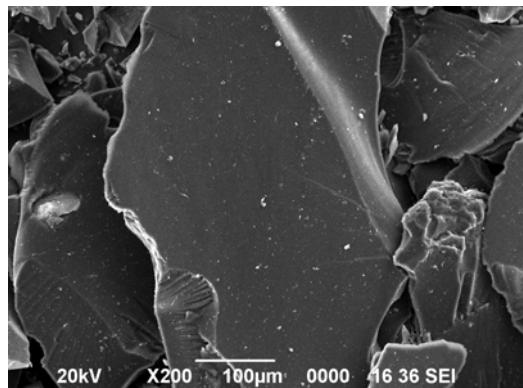


Photo.6 Anthracite calcined at 800°C

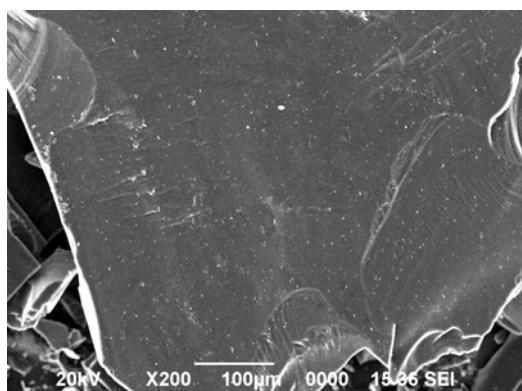


Photo.7 Anthracite calcined at 1000°C

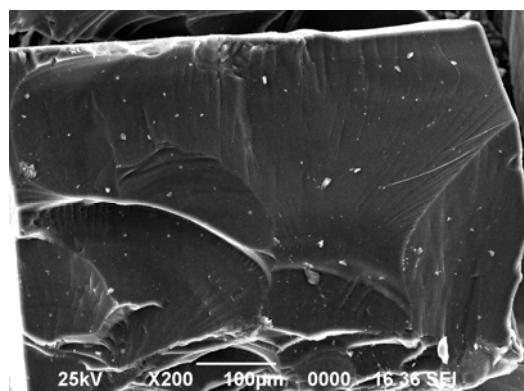


Photo.11 Anthracite distilled at 800°C

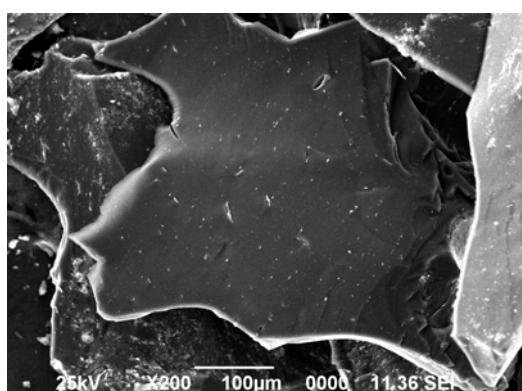


Photo.8 Anthracite calcined at 1100°C

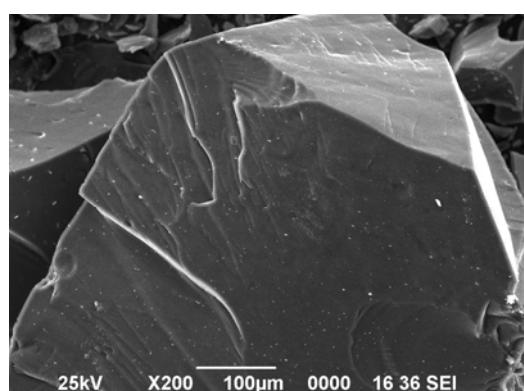


Photo.12 Anthracite distilled at 1000°C

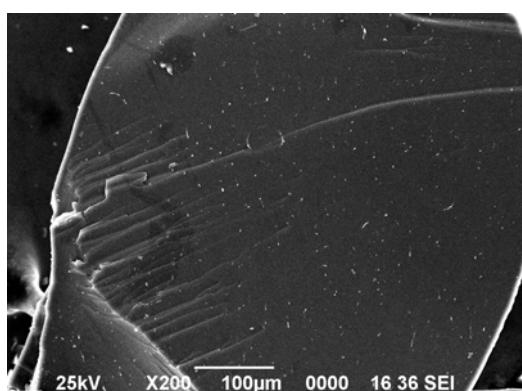


Photo.9 Anthracite distilled at 400°C

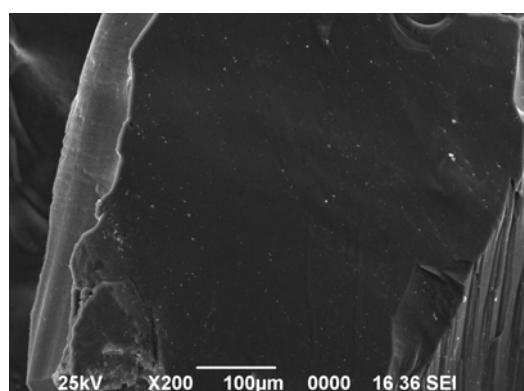


Photo.13 Anthracite distilled at 1100°C

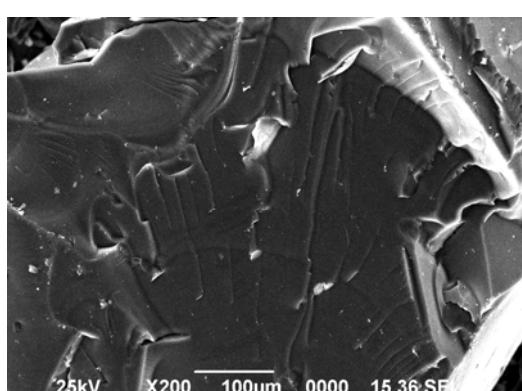


Photo.10 Anthracite distilled at 600°C

3. 2 示差熱天秤

各処理温度の強熱物及び乾留物について、熱挙動を測定した。

3. 2. 1 熱重量測定 (TG)

測定結果を Table 1 及び Fig.1~5 に示す。各処理温度において、強熱物と乾留物の熱挙動を比較すると、400、800、1000、1100°C でそれぞれ処理したものについて、重量減少開始温度にほとんど差違は認められないが、重量減少終了温度に差違が認められた。

Table 1 Results of Thermogravimetry (TG)

(unit : °C)

	Flash point	Ash point
Standard anthracite	463	634
Anthracite calcined at 400°C	476	654
Anthracite distilled at 400°C	489	677
Anthracite calcined at 600°C	495	691
Anthracite distilled at 600°C	521	691
Anthracite calcined at 800°C	519	739
Anthracite distilled at 800°C	525	701
Anthracite calcined at 1000°C	564	861
Anthracite distilled at 1000°C	553	722
Anthracite calcined at 1100°C	606	887
Anthracite distilled at 1100°C	576	782

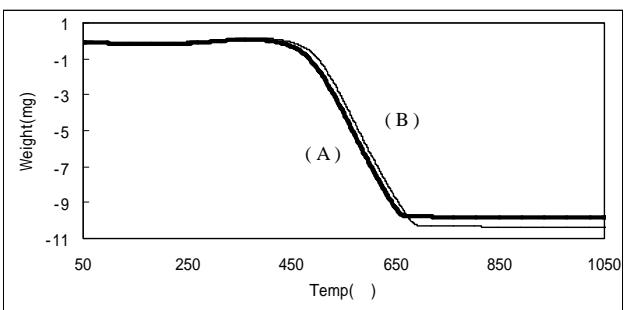


Fig.1 Comparison about TG curve of anthracite calcined at 400°C and anthracite distilled at 400°C

(A) Anthracite calcined at 400°C

(B) Anthracite distilled at 400°C

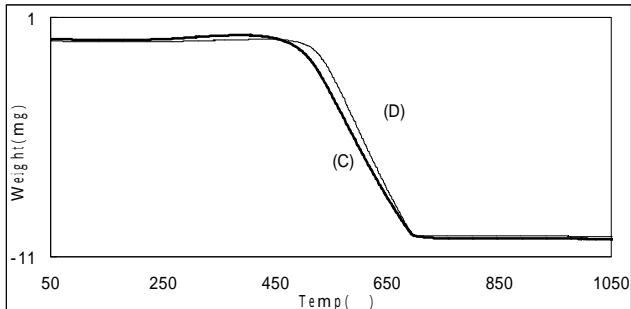


Fig.2 Comparison about TG curve of anthracite calcined at 600°C and anthracite distilled at 600°C

(C) Anthracite calcined at 600°C

(D) Anthracite distilled at 600°C

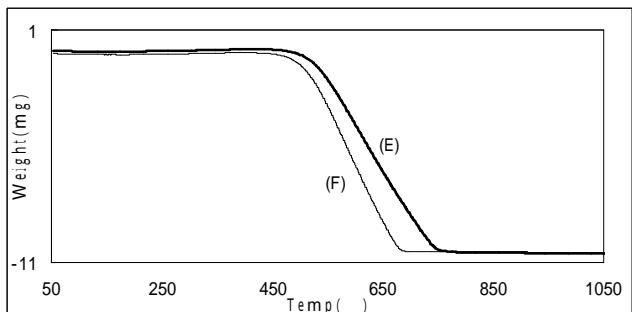


Fig.3 Comparison about TG curve of anthracite calcined at 800°C and anthracite distilled at 800°C

(E) Anthracite calcined at 800°C

(F) Anthracite distilled at 800°C

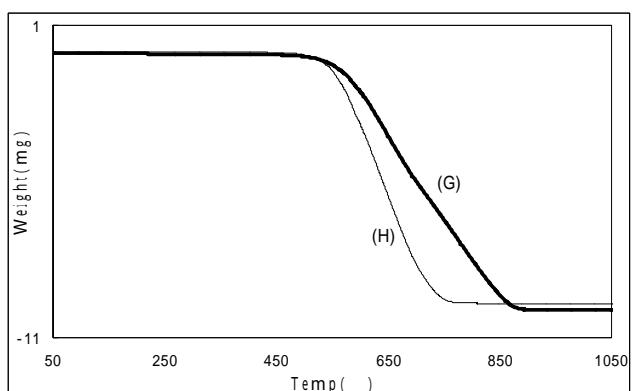


Fig.4 Comparison about TG curve of anthracite calcined at 1000°C and anthracite distilled at 1000°C

(G) Anthracite calcined at 1000°C

(H) Anthracite distilled at 1000°C

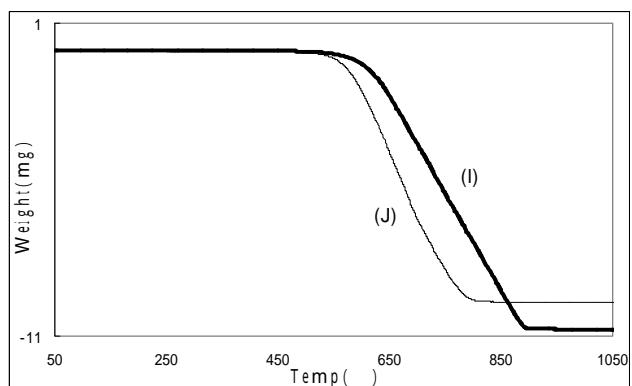


Fig.5 Comparison about TG curve of anthracite calcined at 1100°C and anthracite distilled at 1100°C

(I) Anthracite calcined at 1100°C

(J) Anthracite distilled at 1100°C

3. 2. 2 示差熱分析 (DTA)

測定結果を Table 2 及び Fig.6~10 に示す。各処理温度において、強熱物と乾留物の熱挙動を比較すると、400、800、1000、1100°C でそれぞれ処理したものについて、重量減少開始温度にほとんど差違は認められないが、重量減少終了温度に差違が認められた。

Table 2 Results of Differential Thermal Analysis (DTA)

(unit : °C)

	Flash point	Max point of DTA curve	Ash point
Standard anthracite	435	499	651
Anthracite calcined at 400°C	416	505	663
Anthracite distilled at 400°C	444	518	688
Anthracite calcined at 600°C	422	522	702
Anthracite distilled at 600°C	474	544	699
Anthracite calcined at 800°C	451	538	756
Anthracite distilled at 800°C	476	546	712
Anthracite calcined at 1000°C	512	623	890
Anthracite distilled at 1000°C	506	581	761
Anthracite calcined at 1100°C	563	648	900
Anthracite distilled at 1100°C	536	617	805

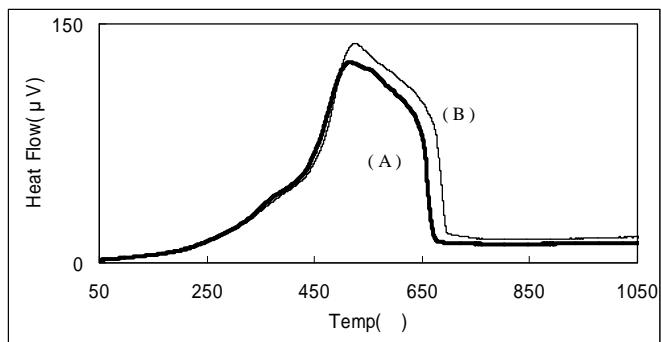
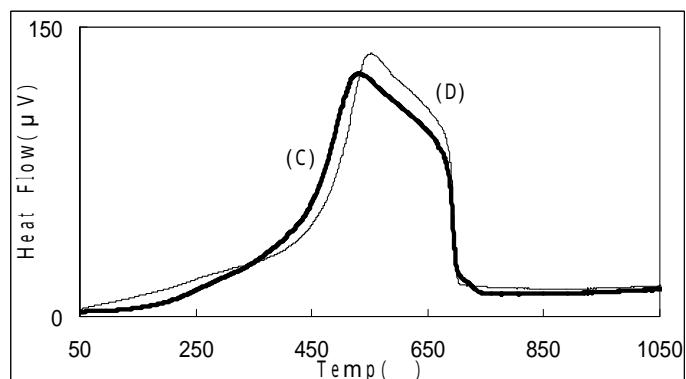
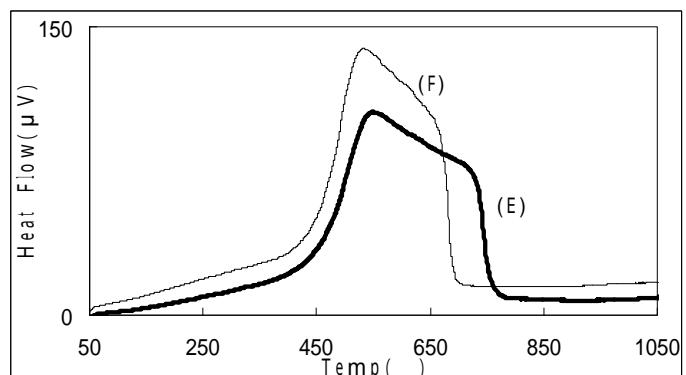
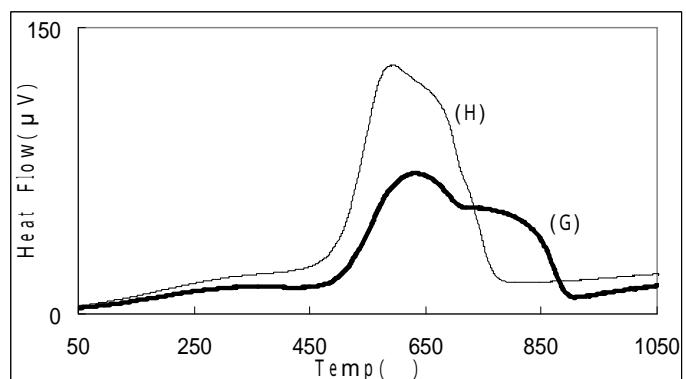


Fig.6 Comparison about DTA curve of anthracite calcined at 400°C and anthracite distilled at 400°C

(A) Anthracite calcined at 400°C
(B) Anthracite distilled at 400°C

Fig.7 Comparison about DTA curve of anthracite calcined at 600°C and anthracite distilled at 600°C
(C) Anthracite calcined at 600°C
(D) Anthracite distilled at 600°CFig.8 Comparison about DTA curve of anthracite calcined at 800°C and anthracite distilled at 800°C
(E) Anthracite calcined at 800°C
(F) Anthracite distilled at 800°CFig.9 Comparison about DTA curve of anthracite calcined at 1000°C and anthracite distilled at 1000°C
(G) Anthracite calcined at 1000°C
(H) Anthracite distilled at 1000°C

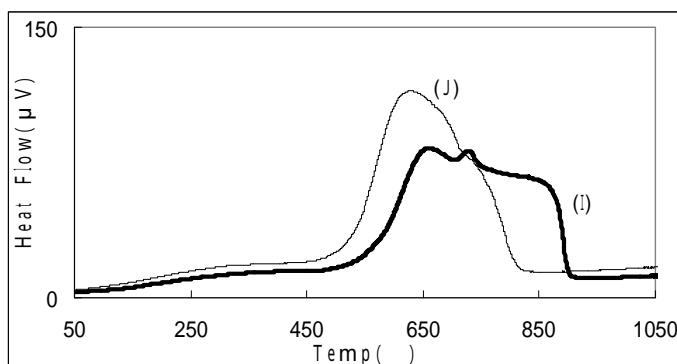


Fig.10 Comparison about DTA curve of anthracite calcined at 1100°C and anthracite distilled at 1100°C

- (I) Anthracite calcined at 1100°C
- (J) Anthracite distilled at 1100°C

3. 3 X線回折法

測定結果を Fig.11, 12 に示す。強熱物と乾留物の X 線回折図にほとんど差は確認されなかつたが、800°C以上の熱処理で 5.5° 付近のピークの消失及び 43° 付近のピークの出現が認められるところから、800°C以上で熱処理したものか否かの判断が可能であると考えられた。

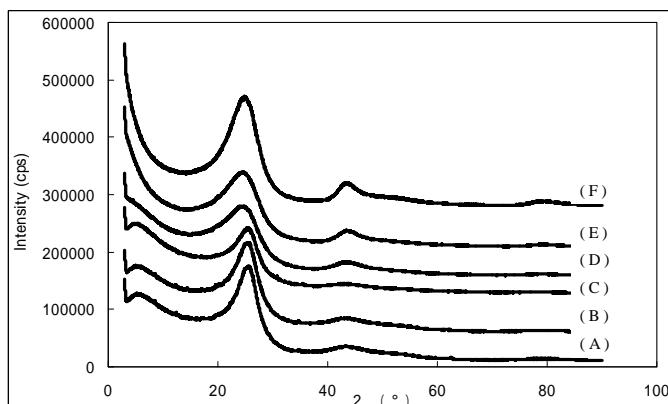


Fig.11 X-ray diffraction patterns of anthracite calcined at each temperature

- (A) Standard anthracite
- (B) Anthracite calcined at 400°C
- (C) Anthracite calcined at 600°C
- (D) Anthracite calcined at 800°C
- (E) Anthracite calcined at 1000°C
- (F) Anthracite calcined at 1100°C

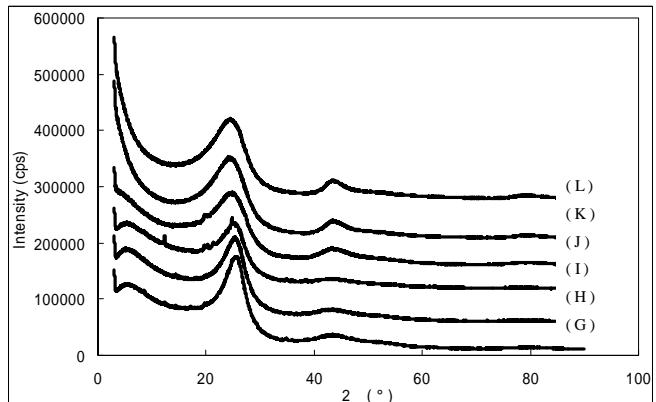


Fig.12 X-ray diffraction patterns of anthracite distilled at each temperature

- (G) Standard anthracite coal
- (H) Anthracite distilled at 400°C
- (I) Anthracite distilled at 600°C
- (J) Anthracite distilled at 800°C
- (K) Anthracite distilled at 1000°C
- (L) Anthracite distilled at 1100°C

3. 4 比表面積測定

強熱物及び乾留物は、加熱によって揮発分が消失する際に生じる空隙のため、比表面積が増加することが考えられ、700~800°Cで加熱処理した場合の比表面積は最も大きくなると言われている。また、800°C以上の加熱では、焼結が起きるため、比表面積は減少すると考えられる。

測定結果を Fig.13 に示す。400°Cにおいて、強熱物と乾留物の比表面積に差違が認められるが、600°C以上で差違は認められなかった。

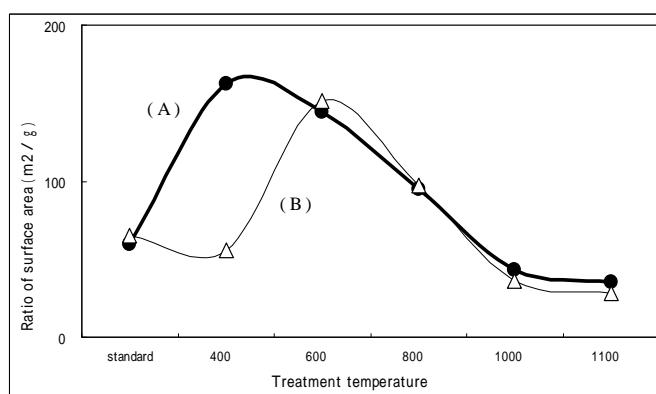


Fig.13 Ratio of surface area

- (A) Anthracite calcined at each temperature
- (B) Anthracite distilled at each temperature

3. 5 過去に分析を依頼されたものとの比較

税関から当所に分析依頼があったもの2種について、本研究結果との整合性があるかどうかを検討した。1種は強熱処理を行ったものとして申告されたものであり（以下「Sample A」という。）、もう1種は、加熱処理は行っているが、強熱処理か乾留処理かが不明だったもの（以下「Sample B」という。）である。

3. 5. 1 Sample Aとの比較

測定結果をFig.14～16に示す。分析試料の熱挙動は、1000°C強熱物と類似していたことから、無煙炭を強熱処理しているものと考えられた。また、分析試料のX線回折図は、5.5°付近のピークの消失及び43°付近のピークの出現が認められたため、800°C以上の熱処理しているものと考えられた。以上の結果から、分析試料は無煙炭を強熱処理しているものと考えて矛盾しなかった。

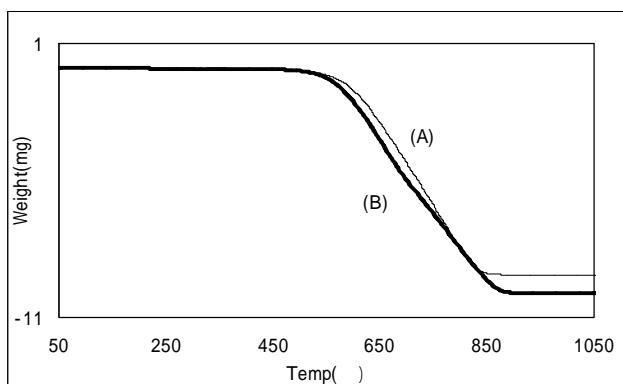


Fig.14 Comparison about TG curve of SampleA and anthracite calcined at 1000°C
 (A) SampleA
 (B) Anthracite calcined at 1000°C

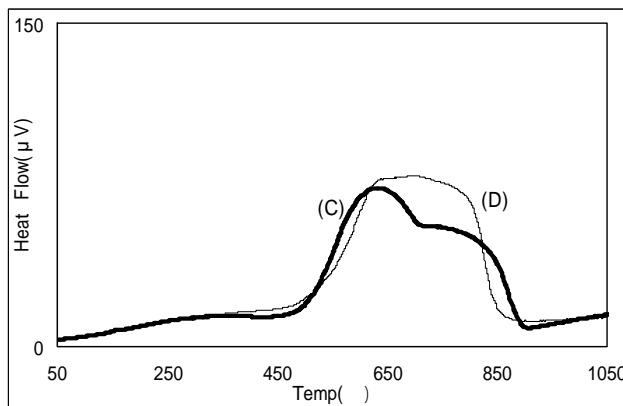


Fig.15 Comparison about DTA curve of SampleA and anthracite distilled at 1000°C
 (C) SampleA
 (D) Anthracite distilled at 1000°C

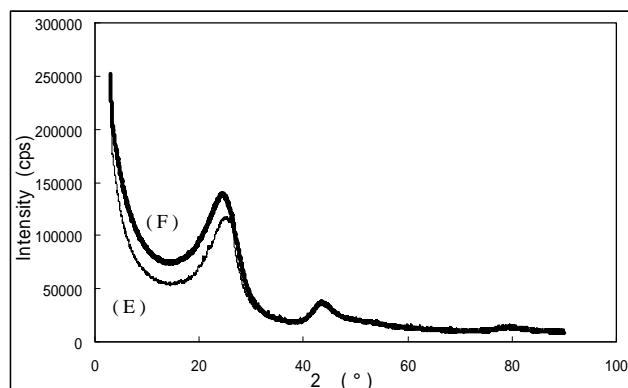


Fig.16 Comparison about X-ray diffraction patterns of SampleA and anthracite calcined at 1000°C
 (E) SampleA
 (F) Anthracite calcined at 1000°C

3. 5. 2 Sample Bとの比較

測定結果をFig.17～19に示す。分析試料の熱挙動は、1000°C乾留物と類似であったことから、無煙炭を乾留処理しているものと考えられた。また、分析試料のX線回折図は、5.5°付近のピークの消失及び43°付近のピークの出現が認められたため、800°C以上の熱処理しているものと考えられた。以上の結果から、分析試料は800°C以上で乾留処理しているものと推察された。

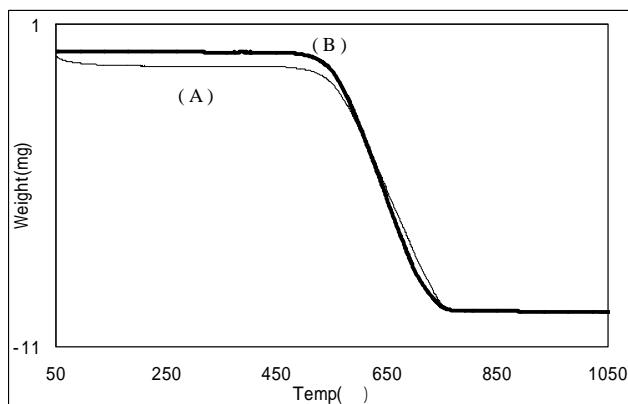


Fig.17 Comparison about TG curve of SampleB and anthracite distilled at 1000°C
 (A) SampleB
 (B) Anthracite distilled at 1000°C

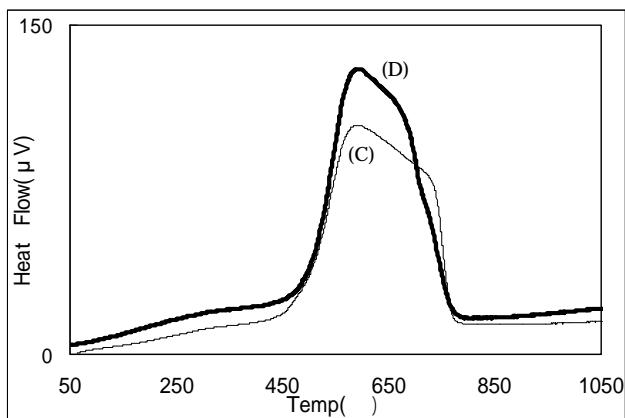


Fig.18 Comparison about DTA curve of SampleB and anthracite distilled at 1000°C
 (C) SampleB
 (D) Anthracite distilled at 1000°C

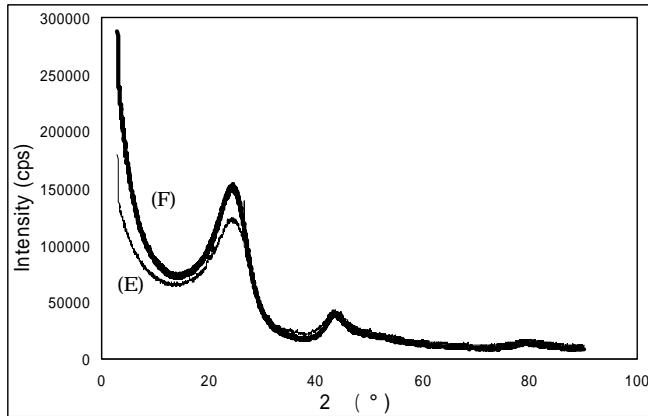


Fig.19 Comparison about X-ray diffraction patterns of SampleB and anthracite distilled at 1000°C
 (E) SampleB
 (F) Anthracite distilled at 1000°C

4. 要 約

本研究では、無煙炭を強熱処理したものと乾留処理したものを分析し、物理化学的性状から鑑別することが可能であるか否かについて検討した。その結果、示差熱天秤を用いることで加熱処理方法の特定が可能であり、また、X線回折法を用いることで加熱処理温度の推定が可能であると認められた。このことから、両者の鑑別は可能であると考えられる。今後は、ベトナム産以外の無煙炭についても検証を行い、同様の結果が得られるのかを検討する必要がある。

文 献

- 1) 八丁直義、水城勝美：関税中央分析所報, 22, 15 (1983)
- 2) 桐山文男、山崎光廣、関川義明：関税中央分析所報, 32, 11 (1993)
- 3) 木村英雄、藤井修治：“石炭化学と工業” 三共出版, P.187 等 (1977)
- 4) 小澤丈夫、吉田博久：“最新熱分析” 講談社サイエンティフィック出版, P.4 等(2005)
- 5) 社団法人日本エネルギー学会：“コークス・ノート, P.192 等(2004)