

強熱及び乾留処理を行った無煙炭の分析

石川 友洋*, 隅野 隆永*, 榎本 康敬*

Analysis of Calcined Anthracite and Distilled Anthracite

Tomohiro ISHIKAWA*, Takanaga SUMINO* and Yasuyuki ENOMOTO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

Using anthracites imported from four different places of origin, we prepared calcined anthracite by heat-treatment at the ignition temperature and produced distilled anthracite by dry distillation. We then performed analysis of each sample by X-ray diffractometry, observation by scanning electron microscope, and thermogravimetry.

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、コークス又は半成コークスとして第 27.04 項に分類される。

近年、「焼成無煙炭」と称する無煙炭を熱処理したものが輸入されているが、空気を遮断せず焼成（以下、「強熱」という）したものか、あるいは空気を遮断して乾留（又は炭化又はガス化）（以下「乾留」という）したものか判別する必要があった。

昨年の研究¹⁾においては、ベトナム産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、それらの物理化学的性状から両者を判別する方法について検討したが、本研究では、さらに他の産地の無煙炭についても同様に熱処理を行い、X線回折法(XRD)、走査型電子顕微鏡観察(SEM)、熱重量分析法(TG)により分析し、両者を比較検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

無煙炭 4 種を実験方法の 2.3.1 により焼成したもの

- ・ 北朝鮮産（炭鉱不明）
- ・ 中国産（北京近郊、木城潤）
- ・ ベトナム産（Hon Gai 炭鉱）
- ・ ロシア産（ケメロヴォ州 クズネツク炭田）

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 X線回折法 (XRD)

装置	: リガク製 UltimaIV
管球	: Cu
検出器	: D/teX Ultra
電圧	: 40 kV
電流	: 50 mA
スキャンスピード	: 1° /min
測定角度	: 4→85°

2.2.2 走査型電子顕微鏡観察 (SEM)

装置	: 日本電子データム製 JSM-6490A
加速電圧	: 15 kV

2.2.3 热重量分析法 (TG)

装置	: リガク製 示差熱天秤 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

2.2.4 試料焼成用マッフル炉

装置	: アズワン製ガス置換マッフル炉 HPM-1G
炉内寸法	: 150×193×168 mm
昇温速度	: 5°C/min
測定温度	: 室温→600°C、800°C、1,000°C

2.3 実験方法

2.3.1 無煙炭の焼成

無煙炭の表面積を大きくし、試料全体に空気が供給されやすく

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

するため、無煙炭約12グラムを金属製ハンマーで400μm以下となるよう碎いた。これを15ml容バイアルビンに入れて振り混ぜて攪拌、均一化した後、約3グラムを30ml容アルミナ製るつぼに採り、ガス置換マッフル炉内で、強熱は空気雰囲気で、乾留は窒素雰囲気に置換して熱処理を行った。温度条件は、室温から、炉の設定温度を600°C、800°C、1,000°Cまで、5°C/minで昇温し、7min保持した直後に液体窒素で窒素雰囲気としたデシケータに移し急冷した。乾留物は全量を、強熱物は試料上部にできる白い灰部分を取り除いたものを15ml容バイアルびんに採り、振り混ぜて攪拌、均一化したものを試料とした。

2.3.2 X線回折法

試料をメノウ乳鉢ですり潰し、X線回折法を行った。

2.3.3 走査型電子顕微鏡観察

北朝鮮産、ベトナム産無煙炭について、熱処理前のもの及び1,000°Cで焼成した試料を走査型電子顕微鏡で観察した。

2.3.4 热重量分析法

試料をメノウ乳鉢ですり潰し、約10mgを精秤し、示差熱天秤で熱重量を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 X線回折法

測定結果をFig.1~4に示す。

ベトナム産、ロシア産無煙炭について、熱処理温度の上昇とともにピーク位置が低角度側にシフトし、グラファイトの積層構造における層間距離が広がることが観察された。一方、北朝鮮産、中国産無煙炭では異なる熱処理温度によるピーク位置のシフトは認められなかった。しかしながら、すべての産地について、同じ熱処理温度においては、強熱物と乾留物の間に差異は認められなかった。

3.2 走査型電子顕微鏡観察

観察画像をPhoto1~6に示す。

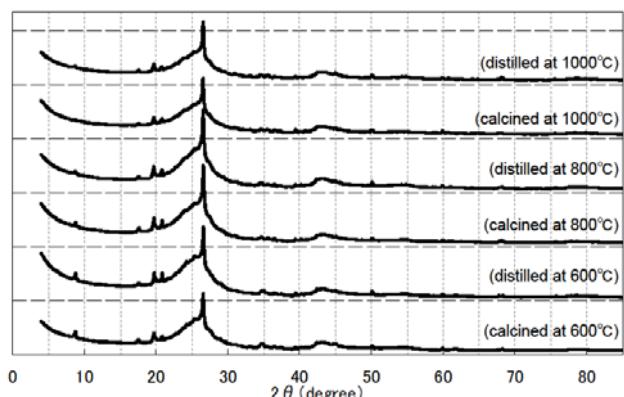


Fig. 1 X-ray diffraction of anthracite from North Korea

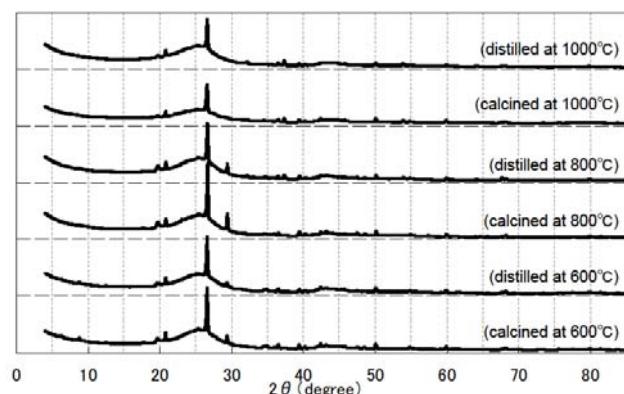


Fig. 2 X-ray diffraction of anthracite from China

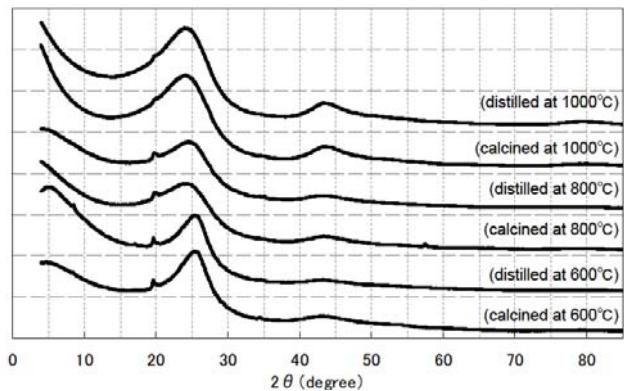


Fig. 3 X-ray diffraction of anthracite from Vietnam

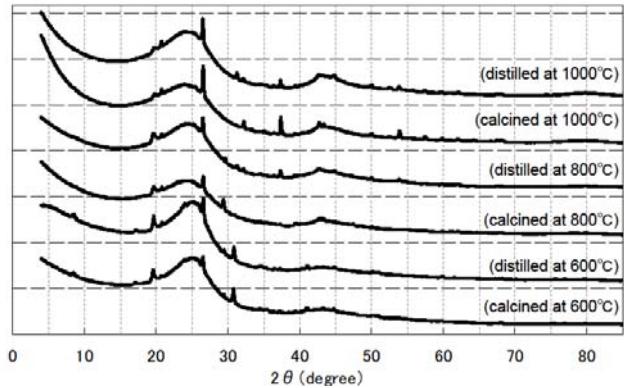


Fig. 4 X-ray diffraction of anthracite from Russia

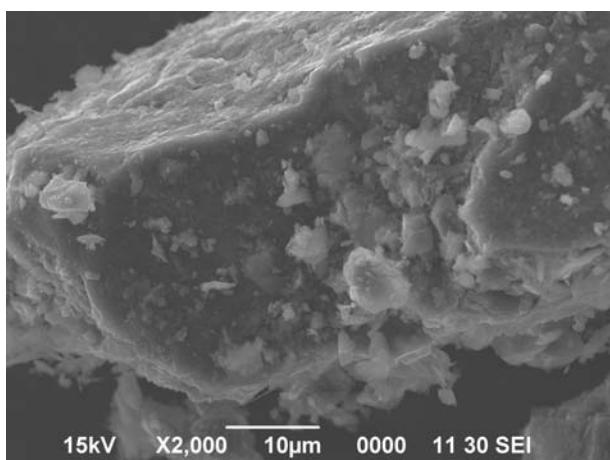


Photo 1 SEM picture of anthracite from North Korea

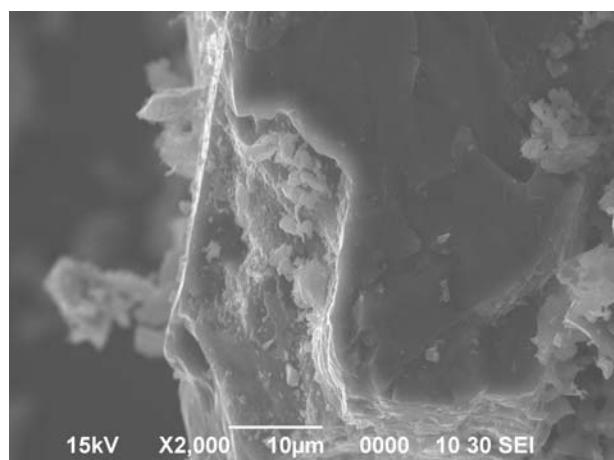


Photo 2 SEM picture of anthracite from North Korea distilled at 1000°C

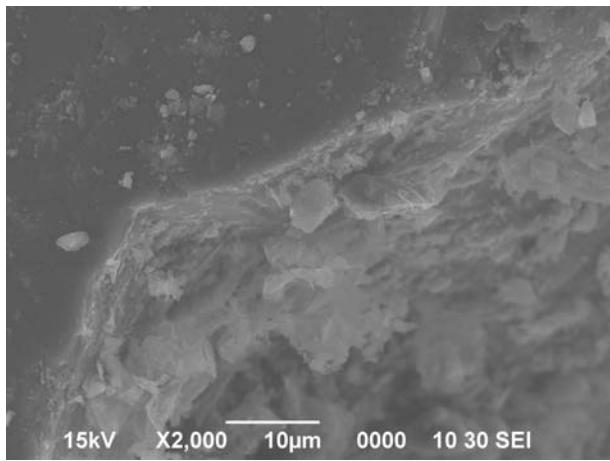


Photo 3 SEM picture of anthracite from North Korea calcined at 1000°C

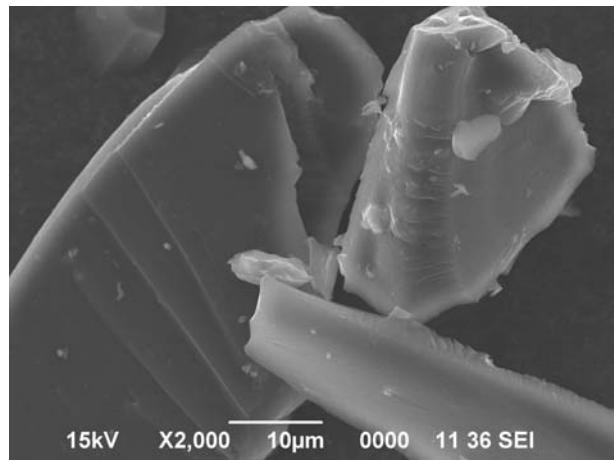


Photo 4 SEM picture of anthracite from Vietnam

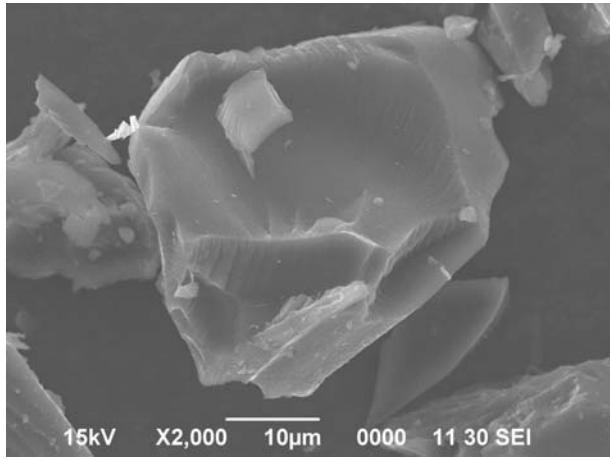


Photo 5 SEM picture of anthracite from Vietnam distilled at 1000°C

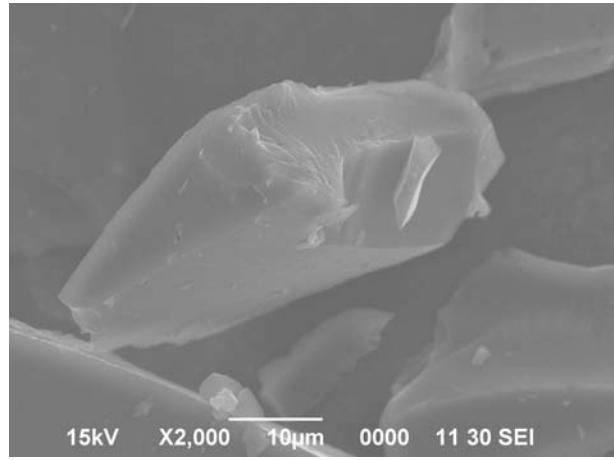


Photo 6 SEM picture of anthracite from Vietnam calcined at 1000°C

同じ産地の試料については、原料無煙炭、強熱物、乾留物の間に差異は認められなかった。

3.3 熱重量分析法

3.3.1 示差熱天秤装置の再現性の確認

本研究で使用した装置の測定結果の再現性を確認するため、北朝鮮産無煙炭の1,000°C乾留物を4回測定した。

測定結果を、横軸を温度とし、縦軸を初期重量をゼロ、重量変化後をマイナス100とする重量変化率に換算した結果をFig.5に示す。

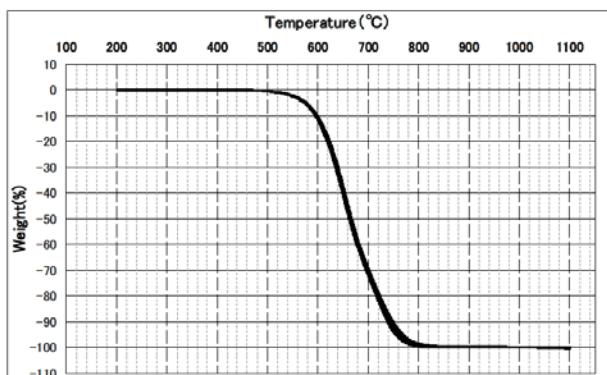


Fig. 5 Comparison TG curve of same anthracite sample from North Korea distilled at 1000°C, measured four times

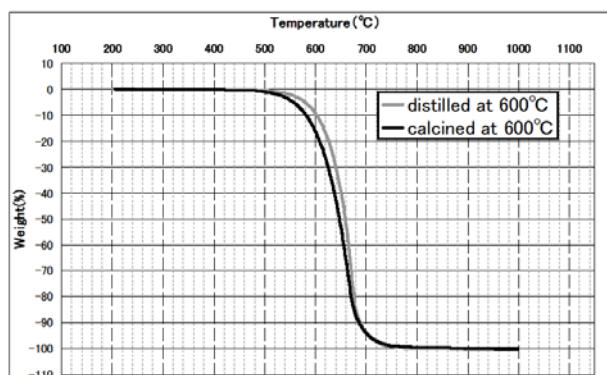


Fig. 6 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 600°C from North Korea

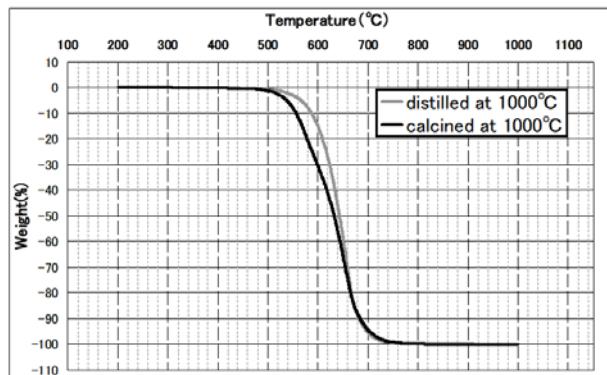


Fig. 8 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 1000°C from North Korea

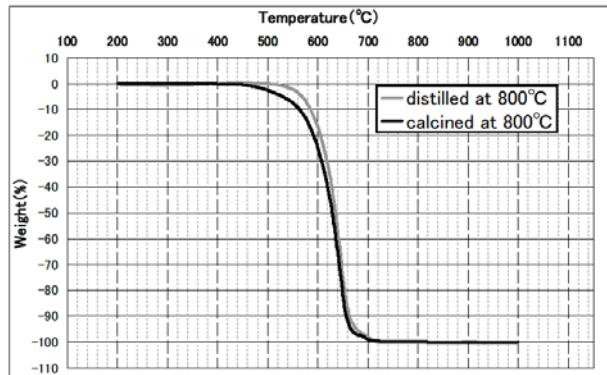


Fig. 10 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 800°C from China

その結果、同一条件で測定したものであっても、最大で 10°C 程度の測定誤差が出ることが判明した。

3.3.2 試料測定

各産地の測定結果を 3.3.1 の Fig.5 と同様に換算した結果を、北朝鮮産試料は Fig.6~8 に、中国産試料は Fig.9~11 に、ベトナム産試料は Fig.12~14 に、ロシア産試料は Fig.15~17 に示す。

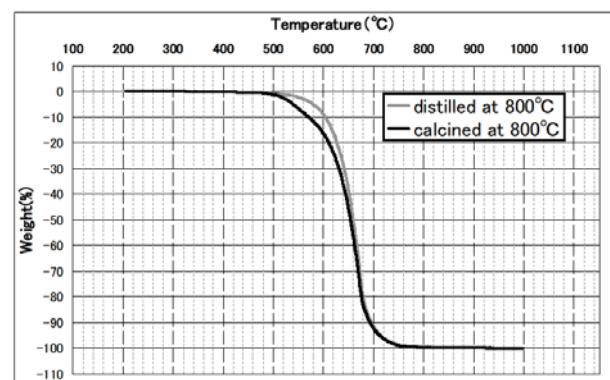


Fig. 7 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 800°C from North Korea

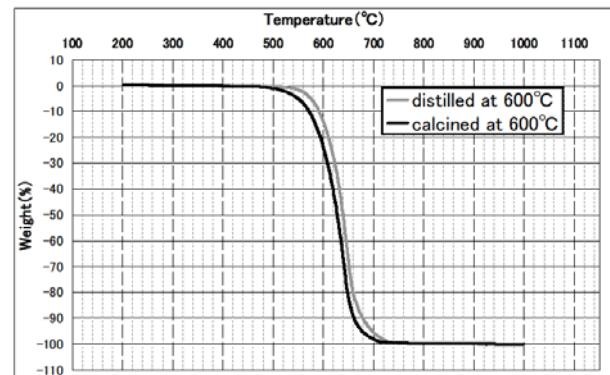


Fig. 9 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 600°C from China

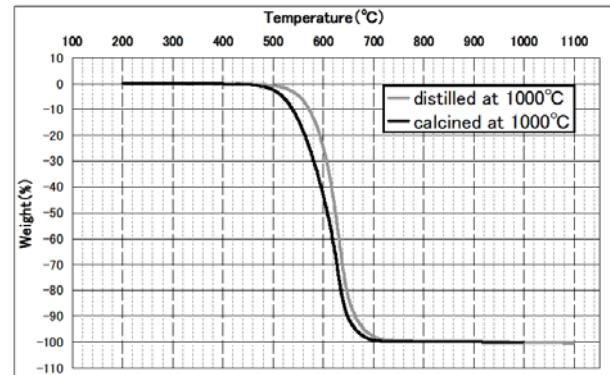


Fig. 11 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 1000°C from China

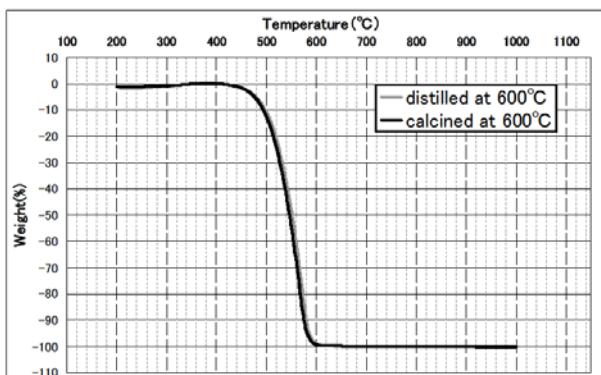


Fig. 12 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 600°C from Vietnam

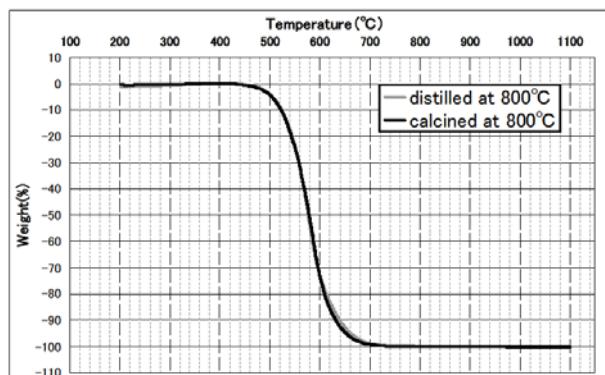


Fig. 13 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 800°C from Vietnam

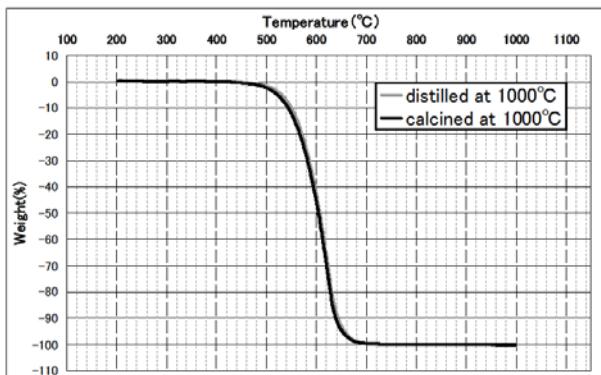


Fig. 14 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 1000°C from Vietnam

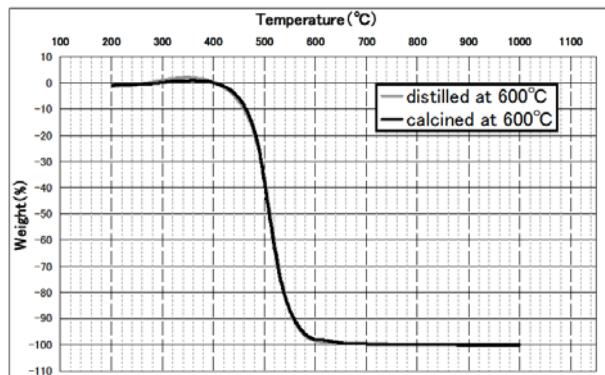


Fig. 15 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 600°C from Russia

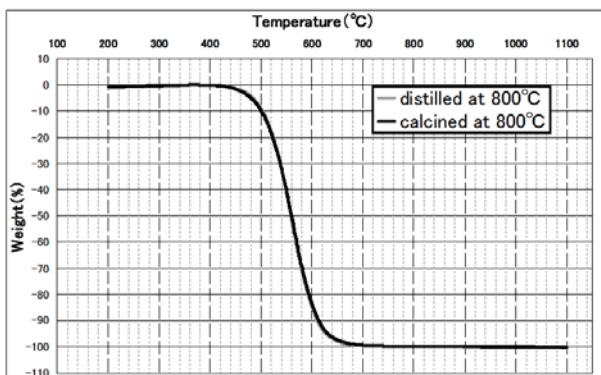


Fig. 16 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 800°C from Russia

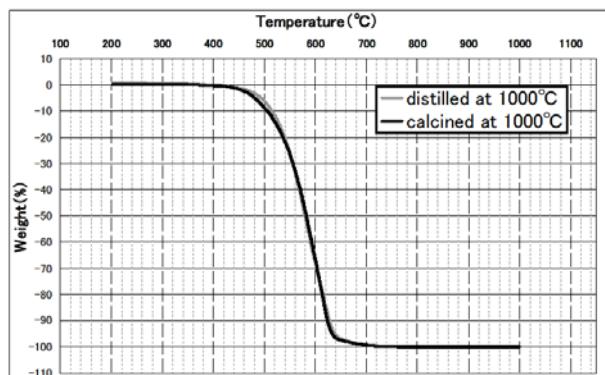


Fig. 17 Comparison TG curve of anthracite distilled or calcined at 1000°C from Russia

北朝鮮産、中国産試料について、強熱物は乾留物より 0~30°C 程度低温側に熱重量変化を示すことが判明した。

ベトナム産、ロシア産試料については、強熱物と乾留物はほぼ同じ熱重量変化を示した。

以上により、熱重量分析法において、産地により強熱物のほうが乾留物よりも低温側に変化を示すもの、強熱物と乾留物がほぼ同じ変化を示すものがあることが判明した。

1) 行本剛, 隅野隆永, 山崎幸彦: 関税中央分析所報, 49, 69 (2009).

4. 要 約

本研究では、4 産地の無煙炭を強熱したものと乾留したものを、X 線回折法、走査型電子顕微鏡観察、熱重量分析法により分析し、これらを比較検討した。その結果、X 線回折法と走査型電子顕微鏡観察については、同じ産地のものであれば、同じ熱処理温度のものについて、強熱物と乾留物に差異を認められなかった。熱重量分析法については、北朝鮮産と中国産の無煙炭については強熱物が乾留物よりも 0~30°C 程度低温側に熱重量変化を示し、ベトナム産とロシア産については強熱物と乾留物はほぼ同じ熱重量変化を示した。

文 献