
二、三の製鉄用原料炭の化学構造に関する若干の考察

Chemical Structural Studies on Some Coking Coals

藤島 一郎(Ichiro Fujishima) 宮川 亜夫(Tsugio Miyagawa) 谷原 秀太郎(Hidetaro Tanihara)

要旨：

製鉄用原料炭を急速加熱し、赤外吸収スペクトル、元素組成の変化から石炭の化学構造の変化を調べた。その結果次のようなことがわかった。石炭は 500℃以下の温度では芳香性成分にはほとんど変化がなく、脂肪族性成分の揮発による芳香族性成分の濃縮が起こっている。同じ強粘炭といわれている石炭でも豪州炭の South Bulli 炭と米国炭の Itmann 炭では芳香族生成分の構造に若干の相違が見られた。

Synopsis：

Some coking coals, carbonized at temperatures up to 800℃, have been examined by infrared methods and elemental analysis. The most marked changes in the coals by heating to between 500℃ and 600℃ were a loss of aliphatic materials and relative enrichment of aromatic materials. It is suggested that aromatic materials in the coals are stable at temperatures up to 500℃. Chemical structures of an Australian bituminous coal, South Bulli, are slightly different from those of an American bituminous coal, Itmann.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

二、三の製鉄用原料炭の化学構造に関する若干の考察

Chemical Structural Studies on Some Coking Coals

藤 島 一 郎*

Ichiro Fujishima

宮 川 亜 夫**

Tsugio Miyagawa

谷 原 秀太郎***

Hidetaro Tanihara

Synopsis :

Some coking coals, carbonized at temperatures up to 800°C, have been examined by infrared methods and elemental analysis. The most marked changes in the coals by heating to between 500° and 600°C were a loss of aliphatic materials and relative enrichment of aromatic materials. It is suggested that aromatic materials in the coals are stable at temperatures up to 500°C. Chemical structures of an Australian bituminous coal, South Bulli, are slightly different from those of an American bituminous coal, Itmann.

1. 結 言

従来石炭の構造研究に関しては、石炭を炭素含有率の順に60%付近から95%付近まで並べ、炭素含有率の変化とともに構造がどのように変化していくか、を主眼とする場合が多かった。このような場合、製鉄用コークスの原料となる石炭は、炭素含有率がほとんど約80%から90%付近に集中しているため、大差ないものとして取扱われてきた。しかし、製鉄用コークス原料としての石炭を考える場合、このわずかに10%前後の炭素含有率の差がコークスの特性に著しく影響する。

また、近時石炭事情の変化からオーストラリア炭の入荷が増加している。米国炭と国内炭の相異を研究した文献は多いが、オーストラリア炭に関するものは見当たらない。石炭の性質が、原料となった植物、石炭が生成した地層などの影響を強く

受けるであろうことは容易に想像できる。したがって、オーストラリア炭は米国炭や国内炭とはかなり異なる特性を示すことが予想されるし、事実、いくつかの特性試験の結果ではそのような結果が得られた。将来入荷量の増加が予想されるこのような石炭を原料としてコークスを製造するためにもある程度化学的性質を把握する必要がある。

当研究室で入手した石炭を平均反射率と炭素含有率の関係で整理すると Fig. 1 の関係が得られた。前述の事情も考慮に入れて、このうちから、炭素含有率80%ないし90%付近のコークス製造用原料炭として、オーストラリア産強粘炭の South Bulli 炭、オーストラリア産弱粘炭の Liddell 炭、粘着炭、強粘結炭として代表的な国内炭の Yutoku、米国低揮発分炭の Itmann 炭を試料として選んだ (Fig. 1 参照)。

石炭は組織学的に見ても、活性質のビトリニッ

* 技術研究所化学研究室

*** 技術研究所化学研究室室長

** 技術研究所化学研究室主任研究員

トや不活性質のイナーチニットが混在し、さらに活性質や不活性質も種々の組織成分に分類されるほど複雑な混合物質である。したがって、化学構造を考察する手段を赤外吸収スペクトルおよび元素分析値に限った本報の考察結果はある程度巨視的段階にとどまった。

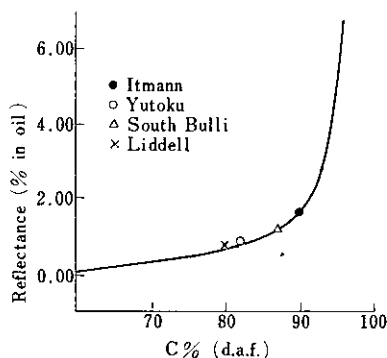


Fig. 1 Relation between carbon content and mean reflectance

Table 1 Elemental analysis of heat treated coals (%)

Temp. (°C)	Itmann			Yutoku			South Bulli			Liddell		
	C	H	H/C	C	H	H/C	C	H	H/C	C	H	H/C
Room temp.	84.1	4.6	0.657	77.5	6.1	0.938	77.4	4.5	0.703	71.4	5.3	0.888
200	84.2	4.6	0.660	79.1	6.1	0.930	77.0	4.5	0.695	71.4	5.5	0.921
400	83.4	4.4	0.638	79.1	5.8	0.886	77.0	4.3	0.665	72.0	4.8	0.797
500	83.7	4.1	0.592	77.8	3.8	0.591	76.2	4.0	0.626	71.0	3.6	0.605
600	84.5	3.2	0.456	80.8	3.3	0.483	78.1	3.2	0.492	73.2	3.0	0.499
800	86.7	1.6	0.224	84.2	1.7	0.237	80.8	1.9	0.278	75.9	1.8	0.291

2. 実 験

2-1 試料炭の調整

試料炭は二分器を用いて縮分する方法でサンプリングし、それを200メッシュより細かく粉碎したものを実験に供した。試料炭は2週間室温で減圧乾燥した後、2昼夜40°Cで減圧乾燥した。こ

の試料を気乾水分零と見なしに元素分析および加熱減量の測定に用いた。試料炭の元素分析値および工業分析値を Table 1 および Table 2 に示した。

2-2 試料炭熱処理法

熱分解ガスクロマトグラフ用の熱分解炉を一定温度(200, 400, 500, 600, 800°C)に保っておいて、白金製試料ポート上に約10mgの試料炭をのせ、10 sec間で炉の中心部に送り込み、20 sec間炉内に保った後ポートを炉の中心部から引き出し、放冷する。これらの操作はすべて20ml/secのヘリウム気流中で行ない、外界の酸素との反応を極力防いだ。冷却後熱処理炭を秤量し、五酸化リンのデシケーター中に減圧下で2昼夜保存した。その後赤外吸収スペクトルの測定に供した。また熱処理炭の一部は2-1に示した方法で乾燥し元素分析を行なった。

Table 2 Approximate analysis of original coals (wt%)

Sample	Moist.	Ash	V. M.	F. C.	S
Itmann	0.9	6.5	18.4	74.2	0.67
Yutoku	1.1	5.8	40.5	52.6	0.36
South Bulli	0.9	11.0	23.5	64.6	0.39
Liddell	2.6	10.6	35.6	51.2	0.66

V. M. : Volatile matter

F. C. : Fixed carbon

2.3 赤外吸収スペクトル測定法

石炭の赤外吸収スペクトルに関する文献はこれまで数多く発表されている。これらの文献によって石炭の赤外吸収スペクトル測定法はほぼ確立されていると見ることができる。本実験においては、大沢、藤井¹⁾らの方法に準拠し、メノウ乳鉢から混入するメノウの微粉に注意しながら、KBr錠剤法でスペクトルの測定を行なった。

3. 結果および考察

3.1 試料炭の熱重量変化

試料炭 20mg をアルゴン 50ml/min の雰囲気中で、15°C/min の昇温速度で加熱し熱重量変化を測定した。これと、焼成炉による熱重量変化を比較すると、焼成炉による熱処理炭の熱減量の温度依存性は連続昇温法での熱減量と類似した温度変化を示した。ただし、高温側では連続昇温法の場合よりも減量が大きかった。したがって、本実験の焼成炉による試料炭の熱処理は大ざっぱに急速昇温による加熱に近似できると見なした。

3.2 灰 分

JIS 規格による灰分の定量は空気雰囲気中 800°C^oで行なうことになっている。したがって、灰分と総称される金属および非金属化合物は、加熱中に雰囲気中の酸素と反応して形態変化する可能性が考えられる。いわゆる d.a.f. 基準では、灰分はもともと金属あるいは非金属元素が完全な酸化物の状態で石炭中に介在していると仮定することによって成立している。したがって、石炭中の炭素、水素などは過大評価され、酸素は過少評価されるおそれがある。そこで、筆者らは灰分を構成する元素の組成によって灰分の量を決めることを試みたが、この方法によると炭種ごとに灰分の構成成分を厳密に調べる必要があり、炭種間の灰分に共通性が薄く実用的でなかった。そこで、本実験でも d.a.f. 基準で元素分析値を求めることとした。ただし、各温度における熱処理試料は少量であるため、熱処理温度ごとに各試料の工業分

析を行なうことができず、次の 3 つの仮定の下に擬似的 d.a.f. (p-d.a.f.) 基準を採用することとした。

仮定 1：灰分の形態は 800°C までの加熱で変化しない。

仮定 2：灰分は 800°C までの加熱で石炭中から揮発しない。

仮定 3：炭素、水素以外の有機性の元素は酸素に含める。

石炭中の金属元素の分布を走査型電子顕微鏡と X 線マイクロアナライザーを用いて調べた結果²⁾では、上記の仮定あるいは JIS 規格の灰分定量法では石炭中の介在物の正しい姿は表現できないことがわかった。しかし、本報では平均的構造の観察を主眼とするため、一応上記の方法を採用することとした。

3.3 元素分析値の規格化

Table 2 の工業分析値の常温炭の灰分の値を熱処理炭の減量率および 3.2 の仮定を用いて各温度における灰分量に換算し、Table 1 の元素分析値を規格化したものを Table 3 に示した。Table 3 から p-d.a.f. 基準に換算した元素分析値を Table 4 に示した。仮定 2 によって、試料炭の加熱減量に伴って、熱処理残炭中に占める灰分の割合は相対的に大きくなる。

3.4 熱処理過程における脱ガス特性

試料炭の各元素の常温における存在量を 100 として、試料炭の各元素が熱処理温度 T_1 から次の熱処理温度 T_2 に上昇する間にガス化した割合を Fig. 2 に示した。常温炭の元素分析値と Fig. 2 の値を用いて、各熱処理温度間の揮発分 (V.M. と略記する) の元素分析組成を算出したものを Table 5 に示した。

石炭の脱ガス挙動に関する研究は古くからなされており、ほぼそのパターンは炭化度によって一定しているようである。本実験でも大筋において脱ガスは従来の結果と異なるところはなかったが、二、三の興味ある現象が見られた。

Table 3 Normalized value of elemental analysis (wt%)

Temp. (°C)	Itmann					Yutoku					South Bulli					Liddell				
	Resi- due (%)	C	H	O	Ash	Resi- due (%)	C	H	O	Ash	Resi- due (%)	C	H	O	Ash	Resi- due (%)	C	H	O	Ash
Room temp.	100	84.1	4.6	4.8	6.5	100	77.5	6.1	10.7	5.8	100	77.4	4.5	7.1	11.0	100	71.4	5.3	12.7	10.6
200	99.64	84.2	4.6	4.7	6.5	98.84	79.1	6.1	9.0	5.9	98.86	77.0	4.5	7.4	11.1	97.51	71.4	5.5	12.3	10.9
400	98.77	83.4	4.4	5.6	6.6	96.51	79.1	5.8	9.0	6.0	97.56	77.0	4.3	7.5	11.3	95.17	72.0	4.8	12.0	11.1
500	95.43	83.8	4.1	5.3	6.8	71.99	77.8	3.8	10.3	8.1	91.76	76.2	4.0	7.9	12.0	75.17	71.0	3.6	11.3	14.1
600	91.15	84.5	3.2	5.2	7.1	66.45	80.8	3.3	7.3	8.7	83.13	78.1	3.2	5.5	13.2	69.33	73.2	3.0	8.5	15.3
800	87.92	86.7	1.6	4.3	7.4	59.82	84.2	1.7	4.4	9.7	78.06	80.8	1.9	3.3	14.1	63.50	75.9	1.8	5.6	16.7

Table 4 Corrected value of elemental analysis (%p-d. a. f.)

Temp. (°C)	Itmann					Yutoku					South Bulli					Liddell				
	C	H	O	H/C	O/C	C	H	O	H/C	O/C	C	H	O	H/C	O/C	C	H	O	H/C	O/C
Room temp.	89.9	4.9	5.2	0.657	0.043	82.2	6.4	11.4	0.938	0.104	86.9	5.1	8.0	0.703	0.069	79.9	5.9	14.2	0.888	0.133
200	90.1	5.0	5.0	0.660	0.041	84.0	6.5	9.5	0.930	0.085	86.7	5.0	8.3	0.695	0.022	80.1	6.1	13.8	0.921	0.129
400	89.3	4.7	6.0	0.638	0.050	84.2	6.2	9.6	0.886	0.086	86.7	4.8	8.5	0.665	0.073	81.1	5.4	13.6	0.797	0.125
500	89.9	4.4	5.7	0.592	0.047	84.7	4.2	11.2	0.592	0.099	86.6	4.5	8.9	0.626	0.077	82.7	4.2	13.1	0.606	0.119
600	91.0	3.5	5.6	0.457	0.037	88.5	3.6	7.9	0.483	0.067	90.0	3.7	6.4	0.493	0.053	86.4	3.6	10.0	0.499	0.087
800	93.6	1.8	4.6	0.224	0.037	93.3	1.8	4.9	0.237	0.040	94.0	2.2	3.8	0.279	0.031	91.1	2.2	6.7	0.291	0.055

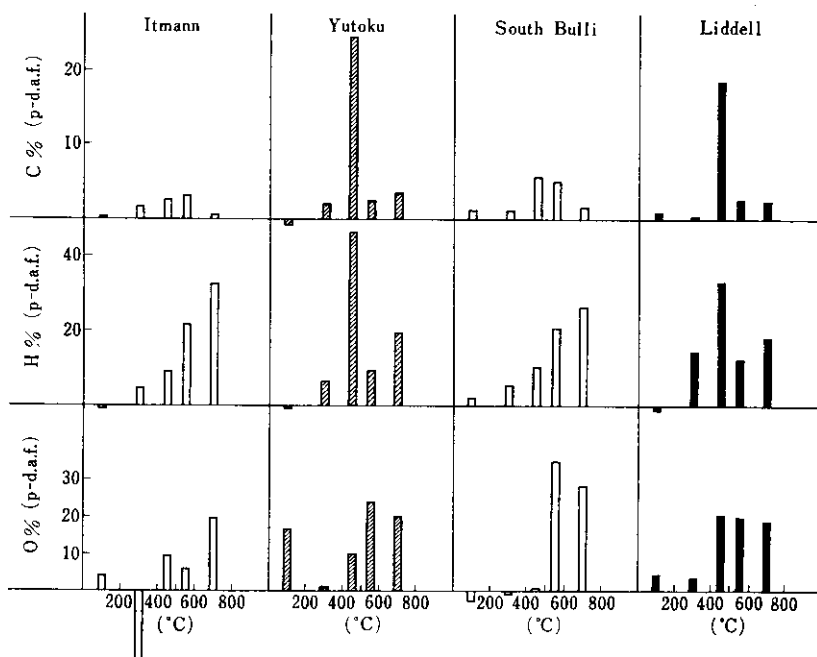


Fig. 2 Part of each element volatilized between two successive heating temperature

低揮発分炭の Itmann 炭, South Bulli 炭では, 高温になるにつれて水素放出量が増加していくが, 高揮発分炭の Yutoku 炭, Liddell 炭では $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近の第一次分解温度で水素の放出が最も激しい。(Fig. 2参照) Fig. 2 に示された水素放出量は水素ガスと化合物中の水素との総和であるが Table 5 の H/C の値から水素ガスはほぼ $200^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 付近から発生していると予想される。

炭素の放出量はどの炭種でも他の元素より比較的少ないが, 高揮発分炭において $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近の第一次分解温度で特異的に多い。これは石炭中の脂肪族性成分の揮発によるものであろう。

$200^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 付近の温度では酸素の発生量が極端に減少し, 低揮発分の Itmann 炭, South Bulli 炭では雰囲気中の混入酸素を吸収しているようにも見える。元素分析の精度および算出のもととなった仮定の荒さにもよるであろうが, 酸素の放出が小さくなる傾向はまちがいないと思われる。この現象が本実験のような急速加熱に特異的な現象であるか否かは不明である。Fig. 2 から石炭の銘柄によらず低揮発分炭, 高揮発分炭はそれぞれ V.M. 量によって類似のパターンを示した。

3.5 芳香族性成分

870cm^{-1} , 820cm^{-1} , 750cm^{-1} , 付近の吸収帯は一般に多環芳香族構造による^{3), 4)}ものか, ヒドロ芳香族核を含むベンゼノイド構造による⁵⁾と考えられている。これらの吸収帯はそれぞれ, 孤立

した1個の芳香族水素, 隣接した2個の芳香族水素, 3ないし4個の隣接した芳香族水素に帰因するとされている。それぞれの吸収帯の吸光係数(K と略記する)とC% p-d.a.f.との関係を Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示した。これらの熱処理炭の K 値はC% p-d.a.f.との関係において一本の直線あるいは曲線にのり, その変化の様子が熱処理していない石炭(常温炭)で大沢ら⁶⁾の出した傾向とよく一致している。常温炭について大沢らはこれを石炭化度の増加に伴って, 芳香族構造が発達するためであろうと説明した。熱処理炭では後に述べるように石炭化度の増加とは機構が異なっており, これは単に外見上類似した現象が表われ

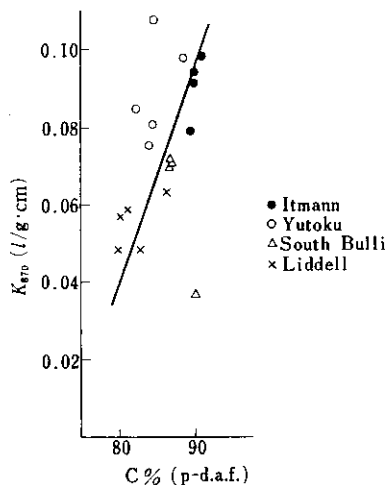


Fig.3 Relation between carbon content and specific extinction coefficient at 870cm^{-1}

Table 5 Corrected elemental analysis of matter volatiled between two successive heating temperature (%p-d. a. f.)

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Itmann					Yutoku					South Bulli					Liddell				
	C	H	O	H/C	O/C	C	H	O	H/C	O/C	C	H	O	H/C	O/C	C	H	O	H/C	O/C
Room temp. ~ 200	42.6	0.0	57.4	0.00*	1.01	0.0*	0.0*	100	—	∞	90.5	9.5	0.00*	1.26	0.00	72.2	0.0	27.8	0.00*	0.29
200~400	86.5	13.6	0.0*	1.88	0.00	75.2	18.9	5.9	3.01	0.06	79.5	20.5	0.00*	3.09	0.00	38.6	37.0	24.4	11.5	0.48
400~500	71.3	13.6	15.1	2.30	0.16	82.8	12.2	5.0	1.77	0.05	89.4	9.4	1.24	1.26	0.01	74.9	9.9	15.1	1.59	0.15
500~600	67.5	25.1	7.4	4.47	0.08	38.7	11.3	50.0	3.51	0.97	54.0	12.4	33.6	2.76	0.47	39.0	11.1	49.9	3.41	0.96
600~800	18.1	50.0	32.0	33.2	1.33	45.6	19.1	35.3	5.02	0.58	27.8	26.9	45.3	11.7	1.22	34.6	18.6	46.8	6.47	1.02

* Any value below zero, was substituted as 0.0 or 0.00

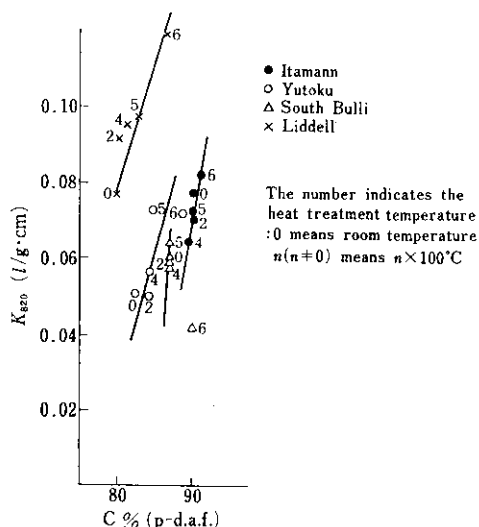


Fig. 4 Relation between carbon content and specific extinction coefficient at 820-cm^{-1}

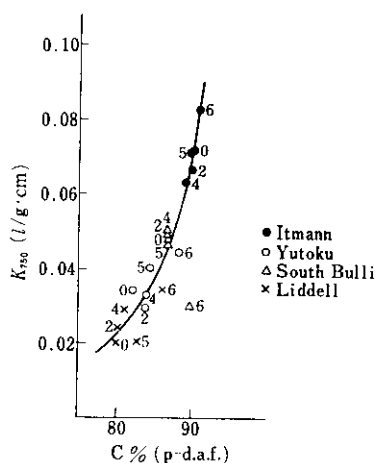


Fig. 5 Relation between carbon content and specific extinction coefficient at 750-cm^{-1}

たにすぎないと思われる。なお、図中の各石炭を表わす記号の添字は熱処理温度（たとえば $\bullet_6$ は 600°C で熱処理した Itmann 炭， $\times_0$ は熱処理していない Liddell 炭）を表わしている。

常温炭と熱処理炭の芳香族性， f_a 値^{7), 8)}を Table 1 の元素分析値を用いて算出し Fig. 6 に示した。なお， f_a とは一つの石炭中の総炭素数に対する芳香族性炭素の割合のことである。また，この f_a 値を用いて算出した縮合環指数と温度と

の関係を図 7 に示した。Fig. 6 によると，温度の上昇とともに f_a 値が上昇している。この f_a 値の上昇は芳香族構造の発達によるものか，脂肪族構造の含有率の低下に伴う相対的な芳香族炭素の増加によるものである。Fig. 8 に熱処理炭の残量率と f_a 値との関係を示した。この図から 600°C まで残量率の低下に伴って f_a 値はほぼ直線的に増加していることがわかる。すなわち， 600°C までの加熱において芳香族構造の発達よりも，脂肪族構造の減少に伴う相対的な芳香族炭素

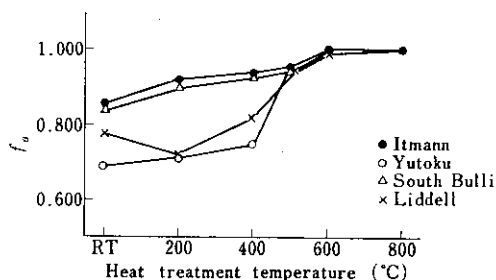


Fig. 6 Relation between carbon content and heat treatment temperature

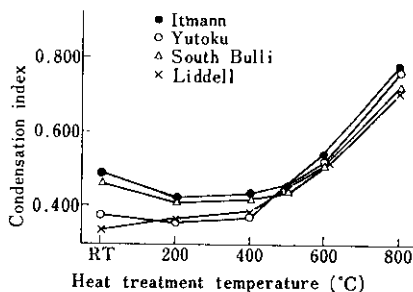


Fig. 7 Relation between condensation index and heat treatment temperature

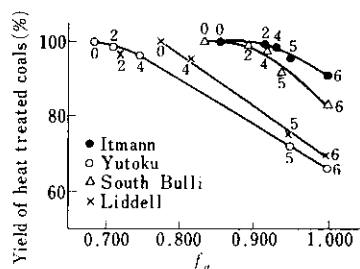


Fig. 8 Relation between yield of heat treated coals and aromaticity

の増加によって f_a 値が上昇したと推察される。この推察がどの程度正しいかを調べるために次のように計算で f_a 値を求め Fig. 6 の値と比較した。上記の推察が正しければ、V.M. 中には芳香族炭素は含まれないことになり、また加熱による芳香族構造の発達はないことになる。これらの点を考慮して、温度 I と温度 II で熱処理した熱処理炭の芳香族性、 f_a^I 、 f_a^{II} の間には次の関係が成立する。

$$f_a^{II} = \frac{x_I}{x_{II}} \cdot \frac{C_I}{C_{II}} \cdot f_a^I$$

ただし、 x : 常温炭に対する残量率
 C : 元素分析の炭素含有率

ここで、基準の温度 I として 200°C (Liddell 炭は 200°C での値が異常なので常温での値を採用) を用い 400°~600°C 間の f_a 値を Fig. 9 に破線で示した。両 f_a 値は荒い近似のわりにはよく一致している。

以上から、石炭は 500°C 付近までは脂肪族性成分を主成分とした V.M. が放出され、芳香族性成分は濃縮されて残り、芳香族炭素の絶対数の増加はほとんどなりものと考えられる。したがって、Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 における K 値の増加は

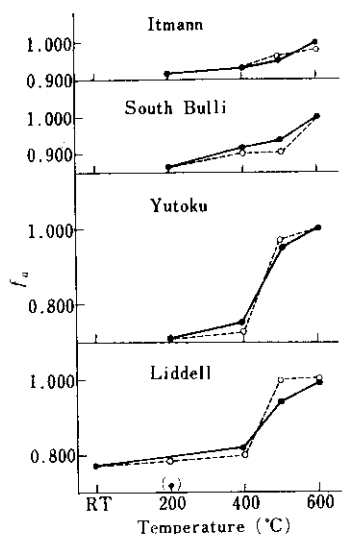


Fig. 9 Comparison of aromaticity : value of Fig. 6 and calculated value on the assumption that volatile matter has no aromatic carbons

芳香族核に結合していたアルキル側鎖の脱離および脂肪族性成分の揮発による芳香族性成分の相対的濃度上昇によると解釈される。

X線による石炭の結晶子に関する研究^{9)~11)}によれば、石炭の結晶子の熱挙動は強粘炭、弱粘炭によらず同一で、500°C 付近までは a 軸方向の発達はほとんどないことが示されており、筆者らの結果と一致する。石炭の結晶子の大きさが銘柄によらずほぼ等しく⁹⁾、芳香族炭素が 500°C 付近まで増減がないことから、低揮発分炭は高揮発分炭よりも単位体積中に多量の結晶子を含むことになる。

次に、芳香族 C-H 伸縮振動による 3030cm⁻¹ の吸収と f_a 値との関係を Fig. 10 に示した。 f_a 値の増加にもかかわらず低温側では K 値がほぼ一定しており、芳香族核が 400°~500°C 付近まで熱安定であることがうかがえる。同一の f_a 値に対して、低揮発分炭の方が K_{3030} 値が高くなり、芳香核の縮合形態が低揮発分炭の方が cata 型構造が多いためか、あるいは低揮発分炭の方が芳香核の置換度が低い、芳香族性成分の含有率の差によると考えられる。

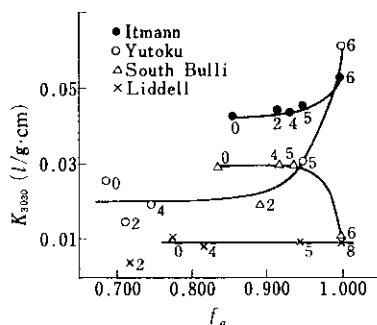


Fig. 10 Relation between specific extinction coefficient at 3030cm⁻¹ and aromaticity

f_a 値の増加が 400°~500°C 付近まで何ら芳香族構造の実質的な変化の尺度にならないことはこれまで述べたとおりである。そこで、縮合環指数を計算で求め縮合環指数の変化から考察してみる。

(Fig. 11 参照) Fig. 7 の縮合環指数の計算のもとになった f_a 値の計算法が常温炭と熱処理炭では異なるため、縮合環指数は常温と 200°C ではか

なり異なった。この点を除けば、高揮発分炭では、400°C 低揮発分炭では500°C 付近まで縮合環指数はほぼ一定しており、縮合度の増加はほとんどない。Fig. 11 を見ると、オーストラリア炭とその他の2炭種の挙動はきわめて特異的である。すなわち、Itmann炭、Yutoku炭は縮合環指数の増加とともに K_{3030} 値も増加しており、cata 型の縮合形態の発達、側鎖の脱離などが考えられる。一方、オーストラリア炭は縮合環指数の増加とともに K_{3030} 値も増加するが、第一次分解温度を過ぎた付近から K_{3030} 値は低下していき、縮合形態は peri 型で発達するとも解釈できる。500°C を越えると K_{3030} 値のいかにかわからず、また炭種によらず、各温度で縮合環指数がほぼ一定してくる。この現象については、赤外吸収スペクトルと元素分析のデータのみでは説明できないが、温度ごとに芳香核の大きさが炭種によらずほぼ一定してくることを示していると思われる。

芳香族構造に関連のある赤外吸収スペクトルの吸収帯としてもっとも特徴のある 1600cm^{-1} の K 値と C% p-d.a.f. との関係を Fig. 12 に示した。この吸収帯は一般にキレート化したカルボニルおよび芳香族 C=C 結合によるとされている。Fig. 12 から常温炭では C% p-d.a.f. の増加とともに K_{1600} 値が減少するが、熱処理炭では逆に K_{1600} 値が増加する傾向を示し、大沢ら¹¹⁾の結果と一致している。ただし、大沢らの実験では500°C まで吸光度は単調に増加したが、筆者らの実験では400°C 付近で K 値が極少値を示した。熱処理によっ

て、石炭中の酸素が減少し、カルボニル基による吸収寄与が低下するために400°C でいったん極小を示し、ついで芳香族核の相対的な濃度上昇によって K_{1600} 値が増加したという解釈もできるが、詳細は不明である。

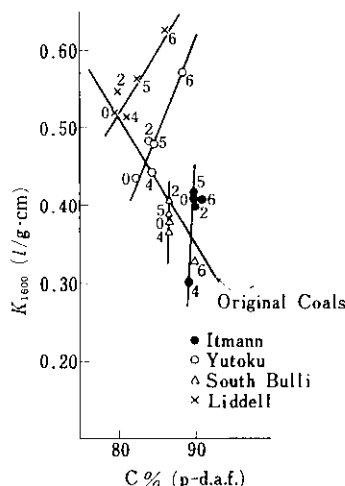


Fig. 12 Relation between carbon content and specific extinction coefficient at 1600cm^{-1}

3.6 脂肪族性成分

K_{2920} 値と H% p-d.a.f. との関係を Fig. 13 に示した。この図から3つの規則性が見出される。

- (1) 400°C 以下の温度では H% p-d.a.f. の減少によって K_{2920} 値が直線的に減少する。400°C ~ 500°C 以下の温度では、芳香族構造が何ら質的・量的変化を受けないことを考え合わせると、石炭中の脂肪族性成分の留出、分解脱離によるものと解釈される。
- (2) 400°C 以上の温度では各石炭は炭種ごとに独立の曲線に沿って H% p-d.a.f. の減少とともに K_{2920} 値は単調に減少するが、いずれも第一次分解の終了温度と思われる500°C ~ 600°C 付近に変

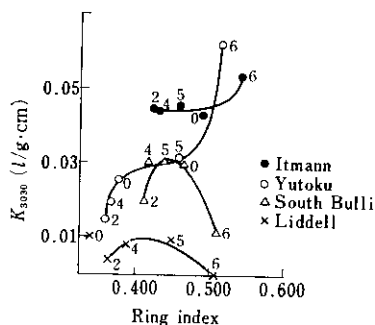


Fig. 11 Relation between specific extinction coefficient at 3030cm^{-1} and ring index

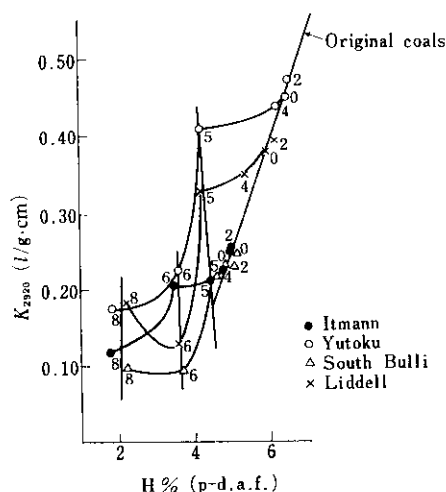


Fig. 13 Relation between hydrogen content and specific extinction coefficient at 2920cm⁻¹

曲点をもっている。

- (3) 500°C以上の熱処理炭では K_{2920} 値のいかにかわからず H % p-d.a.f. は熱処理温度ごとにほぼ一定値をとる。3.5で述べたごとく、500°C以上の温度で縮合環指数が温度ごとに一定になる現象と関係があると予想される。そこで水素量と縮合環指数との関係を求めると Fig. 14 のようになり直線関係が得られた。500°C以上の温度における熱処理炭の f_a 値が 0.95~1.00

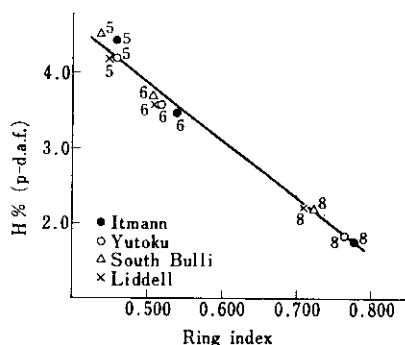


Fig. 14 Relation between hydrogen content and ring index

であることを考えると、500°C以上の温度における熱処理炭中の水素は芳香核に直結した peripheral 水素が大部分であろう¹²⁾。この関係は、500°C以上の温度では縮合環の発達の度合いは炭種によらず、水素の減量の大きさによって決まることを示している。

各熱処理温度において、残炭量を 100 から差し引いたものをその温度における熱処理炭の V.M. 量とし、その値を Table 2 の工業分析値の V.M. 量から差し引いたものをその熱処理炭の残存 V.M. 量と定義して Table 6 に示した。Fig. 15 に残存 V.M. 量と C % p-d.a.f. との関係を示した。この図を見ると、各炭種とも熱処理によって、C % p-d.a.f. の増加とともに残存 V.M. 量は単調に

Table 6 Volatile matter remained in the coals at each heat treatment temperature (%)

Temp. (°C)	Itmann	Yutoku	South Bulli	Liddell
Room temp.	18.4	40.5	23.5	35.6
200	18.0	39.3	22.4	33.1
400	17.2	37.0	21.1	30.8
500	13.8	12.5	15.3	10.8
600	9.6	7.0	6.6	4.9
800	6.3	0.3	1.6	-0.9

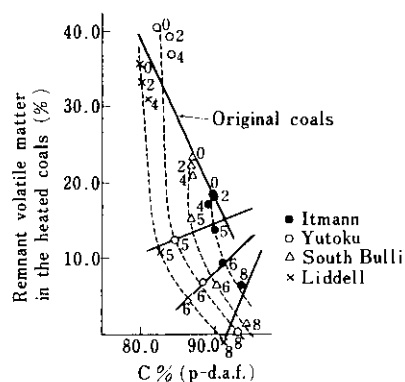


Fig. 15 Relation between carbon content and remnant volatile matter in the heated coals

減少しており、500°C以上の温度では、C%p-d.a.f.の高いものほど残存V.M.量が多くなる傾向にあることがわかる。この傾向について次のように考えることができる。Yutoku炭、South Bulli炭、Liddell炭は800°C近辺で、熱分解等で発生するV.M.がなくなり熱的に安定する。一方、Itmann炭は800°Cでも5%前後の残存V.M.量を残しており、C%p-d.a.f.で95~96%になるまでC%p-d.a.f.が高まる可能性を残している。これは見方を変えると、良質な原料炭と言われるItmann炭は800°Cでも脱水素縮合反応などによる石炭結晶子の発達などの反応性がまだ残っていると解釈できる。この高温側でのV.M.の元になるものは何であろうか。この温度では石炭中の炭素はすべて芳香族炭素と見てよいこと ($f_a = 1.00$)、Table 5 から炭素より水素と酸素が主な放出元素であることなどから、芳香核のperipheral水素が脱水素縮合反応で放出され、また、熱安定なエーテル結合などで残存していた酸素が放出されるのであろう。同時に芳香核の縮合形態はcata型からperi型にしたいに変化していくのであろう。すなわち、Itmann炭の芳香核の縮合形態はcata型の要素が強いものと考えられ、一方、同じ低揮発分炭でもSouth Bulli炭は高温側での残存V.M.量は低くItmann型の要素の少ないものと考えられる。同じ強粘炭と言われるSouth Bulli炭とItmann炭の粘結性の差異を示す要素の一つであろう。

3.7 含酸素成分

石炭中の有機性の酸素の大部分はカルボニル基とフェノール性OH基を形成していると言われている。一方、コークス化性の点から見ると、石炭中の含酸素成分は粘結性に大きな影響を及ぼし、コークス生成過程における重要な要因の一つである。すなわち、含酸素成分からまず、エーテル性の熱安定な成分が石炭の熔融塑性域で熔融物の低温での固化を促して粘結性を劣化させると言われている。本実験では石炭中の酸素を独立に分析することができなかったので詳しいことは不明であるが、次のようなことがわかった。

Fig. 16に K_{1600} 値とO%p-d.a.f.との関係を

示した。常温炭では、酸素含有率が高くなるにつれて K_{1600} 値が高くなっている。したがって、常温炭の K_{1600} 値の大きさは主にキレート化したカルボ

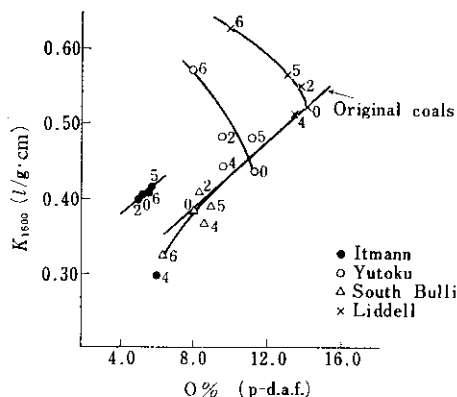


Fig. 16 Relation between oxygen content and specific extinction coefficient at 1600cm⁻¹

ニルの含有率によって決まると考えられている。熱処理炭の場合は低揮発分炭では常温炭同様酸素含有率の低下に伴って K_{1600} 値は低下するが、高揮発分炭では逆に K_{1600} 値が著しく増加した。この理由についてはいまのところよく判らない。

4. ま と め

石炭中の芳香核は常温においては、炭種によらずほぼ同程度の大きさを持ち、500°C付近まではほとんど変化を受けない。この間の温度での主な現象は脂肪族性成分の分解脱離と縮合化であろう。したがって、常温炭の3030cm⁻¹付近の吸収強度から芳香核の発達の度合いを議論するのは早計であろう。各石炭は芳香核構造の周辺部において若干特異性がうかがわれた。この特異性が石炭の加熱による芳香核の発達の特性を決める要因の一つと考えられた。

オーストラリア産強粘結炭であるSouth Bulli炭と米国低揮発分炭のItmann炭では芳香族の縮

合形態に若干の差異が見られたが、これが800°C近辺における脱水素縮合反応の差によっていると推定された。

オーストラリア炭は灰分の含有率がItmann炭、

Yutoku炭にくらべて2倍近い量であり、この大部分がコークス中に残れば、灰分によってコークスの性状に大きな影響を与えるであろう。

参 考 文 献

- 1) 藤井, 大沢: 燃料協会誌, 48 (1969), 303
 - 2) 藤島, 宮川: 未発表
 - 3) J. K. Brown: J. Chem. Soc., (1955), 744
 - 4) D. W. van Krevelen, J. Schuyer: Coal Science, (1957) 185, Amsterdam
 - 5) F. A. Friedel and J. A. Queiser: Anal.Chem., 28 (1956), 22
 - 6) 大沢, 杉村, 藤井: 燃料協会誌, 48 (1969), 703
 - 7) D. W. van Krevelen, H. A. G. Chermin: Fuel. Lond., 33 (1954), 338
 - 8) 大沢, 杉村, 藤井: 燃料協会誌, 48 (1969), 703
 - 9) H. E. Blayden, J. Gibson, H. L. Riley: Proc. Conf. Ultra-fine Structure of Coals and Cokes, (1944) 176, London.
 - 10) 井上, 谷, 安孫子: 燃料協会誌, 32 (1953), 292
 - 11) H. E. Blayden, I. Gibson, H. L. Riley: Proc. Conf. Ultra-fine Structure of Coals and Cokes, (1944), 76 London,
 - 12) S. K. Chakrabartty and H. O. Kretschmer: Fuel, 51 (1972), 160
- 注) 石炭の赤外吸収スペクトル一般および吸収帯の帰属に関する文献はほとんど省略した。