膨脹する石炭の示差熱分析に およぼす不活性物質の影響

— 昭和40年6月6日受理 —

大阪府立大学工学部 吉 村 太・光 井 信 二
三 谷 忠 由

I. 結 言

著者らが用いた示差熱分析 (DTA) 装置で、膨脹の大きい粘着性の石炭について、常圧で DTA を行なった場合、400°C 以上で溶融した石炭が試料室からあふれて分析が不可能であった。減圧 (3 mm Hg) ではこのような障害はなく、350~550°C の間で多くのピークが現われる DTA 曲線がえられたが、これらのピークの再現性が悪いので、石炭の熱分解を考察することができなかつた。

しかし石炭に対し不活性と思われる物質をある程度加えると、再現性のある1個の吸熱ピークが現われた。この結果を検討するために、種々の不活性物質を種々の割合で石炭に混合した場合の DTA について考

察した。

II. 試料および実験方法

(1) 試 料

試料石炭は膨脹の大きい粘着炭である夕張炭を用いた。試料を 200 mesh 以下に粉碎し、フツ化水素酸および濃塩酸で脱灰し、灰分の影響をできるかぎり除いて実験に用いた。なお膨脹をなくするために夕張炭をオートクレープ、チツ素気下、100°C でピリジン抽出を十分行ない、ついで残渣炭を脱灰した抽出脱灰炭も用いた。抽出脱灰炭は膨脹は全くないが強く粘着し、その赤外吸収スペクトルは脱灰炭との変化はみられなかつた。これら試料の分析は Table 1 に示した。

Table 1 Analysis of samples

	Moisture %	Volatile matter %	Ash %	Dilation* %	C %	H %	N %	S %
					(d. a. f.)			
(1)	1.3	42.6	0.5	180	85.6	6.4	1.8	0.3
(2)	3.0	39.0	0.9	—	83.3	6.0	1.5	0.3

(1): Deashed Yubari coal

(2): Deashed Yubari coal after extraction with pyridine at 100°C

* By Audibert-Arnu's dilatometer

不活性物質として用いたクロマトグラフ用アルミナ (200 mesh) およびシリカゲル (200 mesh) および石英ガラスを粉末にしたもの (200 mesh 以下) はそれぞれを強熱して脱水した。また夕張脱灰炭を 950°C でコークス化したのち粉碎したもの (200 mesh 以下) おおおよび市販活性炭粉末 (110°C で乾燥したもの) も不活性物質としての用いた。これらの物質はいずれも石炭の熱分解に対して不活性であると考えられている^{1) 2)}。

(2) 実験方法

DTA 装置は三田村理研製のものをを用いた。サンプ

ルホルダーは Fig. 1 のようなニッケル製の径 30 mm, 厚さ 16 mm, の小円板形で、その1部は半円

Fig. 1 Diagram of DTA Cell

形の蓋で、他の部分には同形同大の円筒形の三つの反応室があり、各室の側面に小さい穴をあけ、両側の反応室の穴に白金-白金ロジウム-白金の複熱電対を挿入して示差熱を、また中央の穴には白金-白金ロジウムの熱電対を挿入して加熱温度をはかった。このサンプルホルダーは二本の陶器管上にのせて加熱炉の中央におき、炉内をチッ素で置換して減圧 3 mm Hg で、10 °C/min で加熱した。示差熱および加熱温度は自記タ録計で記録した。

試料と不活性物質との混合は試料および不活性物質の一定量を精秤し、小秤量ビン内でよく振って混合し、その 100 mg (活性炭およびコークス混合物ではかさばるので 50 mg) を、石炭と混合した不活性物質で複熱電対端にサンドウイチ状に試料室につめ、標準室には混合に用いた不活性物質をつめた。また温度計の中央の室にはアルミナをつめた。

示差熱の増巾は記録計の最大増幅 $\pm 25 \mu\text{V}$ フルスケールが望ましかったが、増巾を大きくすると、DTA の吸熱曲線が記録紙からはみ出す場合があったので、実験結果を比較する目的で多くの場合 $\pm 100 \mu\text{V}$ フルスケールを使用した。

また加熱温度は石炭の一次分解について考察する目的で 550°C までとした。

石炭の DTA 曲線の形は用いた装置あるいは実験条件で異なることが従来の文献から知られている。しかしたとえ実験方法の標準化がなくても、少なくとも吸熱あるいは発熱の変化は定性的には同じに現われるはずである。

III. 実験結果および考察

(1) 不活性物質を加えないときの DTA

夕張脱灰炭のみの DTA は常圧下では石炭の膨脹が大きいために溶解した石炭が試料室からあふれて測定ができなかったが、減圧 3 mm Hg で行なうと、Fig. 2 のように約 350°C から著しい吸熱がおり、350~550°C の間で二つの大きな吸熱ピークのほか、いくつかの小さいピークが現われた。しかしこれらのピーク温度の再現性は悪く、特に 450~550°C の間に現われる小さいピークは全く再現性がなかった。また発熱反応と思われる急激な曲線の立ち上がりが第2の大きな吸熱につづいてみられたが、立ち上がり方および立上る温度には再現性がなかった。

ところが夕張炭を 100°C でピリジン抽出をした膨脹が全くない抽出脱灰炭を用い、同じ減圧下チッ素気中で DTA を行なうと、Fig. 2 のように約 350°C から著しい吸熱が現われるが、脱灰炭に現われたいく

No.	Sample (mg)	Amplitude (μV)
(1)	100	± 250
(2)	100	± 100

Fig. 2 Thermograms of sample (1) and sample (2)

つかのピークはなくなり、約 460°C に吸熱ピークを示す曲線となった。この吸熱曲線は脱灰炭の場合とちがつて再現性がきわめてよかつた。

脱灰炭と抽出脱灰炭とは比較的低分子物質の含量の違いがあると思われるが、赤外吸収スペクトルからは両者の化学的構造には差違はほとんどないと考えられるので、脱灰炭における 350~550°C その間に現われるいくつかのピークは石炭の熱分解における熱的变化のみでなく、石炭の膨脹による状態の変化にも関係するものと考えられた。

(2) 不活性物質を加えたときの DTA

不活性物質を膨脹する石炭に混合すると膨脹が減ずることはよく知られていることである。本実験で用いた不活性物質を夕張脱灰炭に混合した場合、重量比でアルミナ 50%、活性炭およびシリカゲルでは 30% 混合のとき膨脹は全くみられない。またコークスおよび石英ガラス粉末では 60% 混合すると著しく膨脹が減じた。

No. coal : Alumina	Sample (mg)	Amp. (μ V)
(1) 9.5 : 0.5	100	± 250
(2) 9 : 1	"	"
(3) 7 : 3	"	± 100
(4) 1 : 1	"	"
(5) 3 : 7	"	"
(6) 1 : 9	"	"

Fig. 3 Thermograms of coal mixed with Alumina

No. coal : A. C.	Sample (mg)	Amp. (μ V)
(1) 9 : 1	100	± 250
(2) 7 : 3	50	± 100
(3) 1 : 1	"	"
(4) 3 : 7	"	"
(5) 1 : 9	"	± 50

Fig. 4 Thermograms of coal mixed with active charcoal

No. coal : coke	Sample (mg)	Amp. (μ V)
(1) 9 : 1	100	± 250
(2) 7 : 3	50	± 100
(3) 1 : 1	"	"
(4) 3 : 7	"	"
(5) 1 : 9	"	± 50

Fig. 5 Thermograms of coal mixed with coke

Fig. 6 Thermograms of coal mixed with Silica gel

Fig. 7 Thermograms of coal mixed with quartz powder

この結果を予備的知識として、不活性物質を種々な重量比で夕張脱灰炭に混合し、減圧 3 mm Hg, チッ素気中で DTA を行なった。これらの結果は Fig. 3, 4, 5, 6, 7 である。これらの図ではおのこの DTA 曲線をあきらかに示すため、任意に基線をずらして画いたものである。いずれの場合も約 350°C から著しい吸熱が現われる。熱天ビンによる減圧下の加熱重量減少は夕張脱灰炭では約 300°C 以上から著しくなることから、DTA における石炭の熱分解は約 350°C から著しくなると考えられるので、図では 350°C 以下の DTA は省略した。

Fig. 3 のアルミナを混合した場合、5% 混合では 350~550°C の間に二つのピークが現われるが、30% 以上の混合では抽出脱灰炭の場合と同じ形の曲線と

なる。この曲線の形は Kröger ら¹⁾がピットリニットにアルミナ 20% を加えたときの DTA 曲線と同じである。DTA 曲線が抽出脱灰炭と同じような形になり、再現性のある一つの吸熱ピークになるときの不活性物質の添加量は不活性物質の種類によつて差異があり、活性炭では 10%, シリカゲルでは 30%, 石英ガラス粉末およびコークスでは 50% となる。このことは前述の不活性物質混合による石炭の膨脹の変化と大約同じ関係となる。

以上の実験結果から、脱灰炭のみの DTA で 350~550°C の間に現われる多くのピークは試料室における石炭の膨脹による状態の変化も関係していると考えられる。

同じ不活性物質を種々の割合で石炭に混合したとき

Table 2 Endothermic peak temperatures at pyrolysis of coal mixed with inert substances

Ratio coal : Inert sub.	Inert substance				
	Alumina	Active charcoal	Coke	Silica gel	Quartz powder
9 : 1	450°C	450°C	—°C	448°C	—°C
7 : 3	453	462	442	448	—
1 : 1	460	465	450	450	453
3 : 7	463	465	455	452	455
1 : 9	468	466	457	455	457

の吸熱ピーク温度は混合比によつて異なってくる。この結果は Table 2 に示した。

Table 2 から、不活性物質の添加量が増すと、いずれの場合も吸熱ピーク温度は高温側にずれてくる。また吸熱ピーク温度は不活性物質の種類によつて、同じ混合比でも多少異なる。

これらのことから不活性物質は石炭の熱分解に接触的な作用のあることも考えられるが、コークス、活性炭ではこのような作用は考えられないので、これらの原因は不活性物質の種類あるいは添加量にもとづく熱拡散の相違によるものと思われ、ピーク温度が高温側にずれるのは、試料室温度が石炭の熱分解温度になるためにやや高温まで加熱しなければならないことによると思われた。

しかし熱拡散の相違は不活性物質自体の性質にも関係するほか、不活性物質と石炭との物理的な関係などの複雑な原因にもよると考えられるので、正確な熱拡散の値がわからないために実験結果をすべて満足に説明することはできない。説明できる例をあげると、コークスおよび石英ガラス粉末混合の場合はそれぞれを 50%, 70% 混合しても試料室内でなお強く粘着することがみられたが、これらの場合のピーク温度は粘着をおこさないアルミナ、活性炭の同じ混合比のときのピーク温度より低い。このことは粘着する場合では混合物が軟化熔融状態をへるので、熱拡散がよくなったためとして説明ができる。

また不活性物質を加えた場合は、脱灰炭のみの DTA、あるいは文献^{3) 4)}の DTA にのべられているような 350~550 間で発熱反応と思われる急激な曲線の立上りがない。これは前述したように膨脹と関係があると考えたが、試料に裂け目とか穴が生ずると熱伝導が増すことはよく知られていることであるから³⁾、DTA 曲線の立上りは石炭の膨脹による熱拡散の変化に原因すると考えられる。事実脱灰炭のみの DTA で

は、石炭は多孔性の状態でコークス化していることがみられた。

不活性物質を混合した場合は 350~550°C では吸熱のみとなるが、この吸熱は主に石炭の軟化熔融、1 部の蒸発および熱分解とこれにともなう揮発物質蒸発によるものと考えられる。またこれらの DTA 曲線で吸熱が最大になるピークは、化学的単一物質の熱分解の DTA ピークに比べると鋭くない。また吸熱最大点から基線にもどる曲線の傾きは、単一物質の DTA における冷却曲線に比べると小さい。これらのことは石炭が複雑な混合物であるために、熱分解が逐次的におこることに原因し、ピーク温度以上の温度でもなお吸熱的な変化がおこっていると考えられる。このことはまた Fig. 8 の脱灰炭の加熱減量曲線 (テッソ気中、減圧 2 mm Hg, 10 °C/min) で、500°C でもなお減量がみられることと関連する。したがって DTA 曲線から石炭の熱分解を動力学的に考察することはできない。

石炭の熱分解では分解と同時に分解生成物の一部は重縮合すると考えられるが、Fig. 3~7 の DTA で

Fig. 8 Thermogravimetric curve of Yubari coal (10°C/min)

冷却曲線にあたるところは前述のように発熱反応とは考えられない。Gaines ら²⁾ はタールの潜熱を補正しないかぎり、石炭の DTA は 500°C までは吸熱であつて、分解による発熱は隠蔽されると述べている。

また Fig. 8 で減量速度が最大になる温度は 420~424°C で、DTA の吸熱ピーク温度より低い。しかし熱天ビンでは開放型であるに反し、DTA は密閉型であり、前者による夕張脱灰炭の加熱残炭は粘着していないのに対し、後者では粘着する違いがあり、また DTA ではタールの潜熱のほか、熱分解による熱の変化も加わるから、熱天ビンによる最大減量速度の温度と DTA における吸熱ピーク温度とを比較することは正確でない。しかし減量速度曲線の形が DTA の吸熱曲線の形と類似することから、DTA における吸熱は揮発物質の潜熱による影響が大きいと思われる。

吸熱量に關係する吸熱曲線の深さは、充填試料量を一定にした場合、同じ不活性物質については不活性物質の混合量が増すほど浅くなるが、同一試料を 100 mg 充填したとき、50 mg 充填したときとは、前者の吸熱の深さは後者よりやや深い程度で 2 倍にならない。しかし吸熱ピーク温度は充填量によつて変らない。つまり試料の熱伝導が悪いために、熱変化量に比例して記録計に現われがたいためと思われる。これら

のことから、用いた装置では、熱電対に直接試料を触れさせない装置よりも、熱的变化を鋭敏に正確な温度で捕捉することができると思われたが、熱量の定量はできない。しかし久保ら³⁾ は粉体試料が直接熱電対に触れないような容器を用いても、絶対的な熱量定量はできないと述べているので、石炭の DTA では熱量の定量はむづかしいと思われる。

(3) 不活性物質の吸着性の影響

Fig. 6 のシリカゲル混合の場合は、他の場合に比べて吸熱曲線の深さが異常に浅く、吸熱ピークが鋭くないので、吸着熱の影響が考えられた。

そこで吸着の有無をみるために、夕張脱灰炭と不活性物質とを等量混合したもの 400 mg を、径 21 mm 高さ 31 mm の小ルツポに入れ、上部を多くの小さい孔をあけたアルミ板で蓋をし、チツ素気中、3 mm Hg, 10 °C/min で、380°C および 480°C まで加熱したときの減量を求め、脱灰炭のみの場合と比較した。その結果は Table 3 である。

この場合 380°C で加熱したときの残炭は、いずれの場合も粘着していなかったが、480°C 加熱後の残炭は、コークスおよび石英ガラス粉末の混合試料と脱灰炭のみの場合とでは粘着し、なお脱灰炭のみの場合はわずかに膨脹もしていた。

Table 3 Heating losses of coal mixed with inert substances

Temperature (10°C/min.)	Weight loss% (mixed ratio, 1 : 1)					
	Alumina	Active charcoal	Coke	Silica gel	Quartz powder	Without inert
~380°C	10.5%	5.9%	11.0%	8.5%	10.5%	10.9%
~480	35.3	24.8	37.1	28.6	36.8	38.0
380~480	24.8	18.9	26.1	20.6	26.3	27.1

Table 3 から、不活性物質を混合したときの加熱減量は、程度のちがいはあるが、いずれも脱灰炭のみの加熱減量より小さい。このうち活性炭あるいはシリカゲルを混合した場合が減量の相違が大きいことから、この原因は揮発物質が不活性物質に吸着されたことによると考えられ、シリカゲル混合の DTA の吸熱の深さが浅いのはこのためであると思われる。

しかし活性炭混合の場合は、シリカゲル混合の場合より加熱減量が少ないにもかかわらず、DTA では吸熱の深さはシリカゲル混合の場合より大きいので、吸着の結果と矛盾するが、活性炭混合の場合は吸熱ピーク温度以上で、DTA 曲線の基線へのもどり方は非常に悪く、シリカゲル混合の場合と異なる。これらの現象は、活性炭混合試料がいずれの不活性物質混合試料

よりも最もかさ高いことから考えると、コークス化過程における試料の料態による熱拡散の影響が DTA に現われたためと考えられる。

したがって不活性物質を加えたときのそれぞれの DTA 曲線の形の相違は、不活性物質の性質によつて、コークス化する石炭の物理的状态にも関係すると考えられ、不活性物質が石炭の熱分解に対して化学的に作用するためによるとは考えられない。

また吸熱ピーク温度は不活性物質の吸着によつてほとんど影響はうけないと思われる。たとえばシリカゲル混合の場合と石英ガラス混合の場合とでは吸熱ピーク温度の差がほとんどない。(第2表)

IV. 結 論

(1) 膨脹が大きい夕張炭の減圧下における DTA

では 350~550°C の間でいくつかのピークが現われるが、これらのピークは石炭の熱分解にもとずく熱的变化のみを示すものでなく、石炭の膨脹による状態の変化にも関係すると思われた。

(2) 不活性物質を混合したタ張炭の DTA では 350~550°C の間で一つの巾の広い大きな吸熱ピークが生じた。この吸熱は揮発物質の潜熱がおもに関係すると思われた。

(3) 石炭に混合する不活性物質の種類および混合比の相違によつて、吸熱ピーク温度に多少の差異が生じた。この原因は試料の熱拡散の違いによるもので、不活性物質による石炭熱分解の変化によるものとは考えられない。

(4) 不活性物質の吸着力が大きいものほど、石炭の膨脹を阻止する能力は大きい、シリカゲルを混合した石炭の DTA 曲線の吸熱の深さが浅くなるのは吸着熱のためと思われた。しかし不活性物質混合試料の DTA の形は吸着のみでなく、石炭の熱分解過程における試料の熱拡散にも関係すると思われ活性炭の

場合では吸熱が浅くならない。ただし吸着は吸熱ピーク温度には影響しないと考えられた。

(5) アルミナおよびコークスは石炭の膨脹を阻止する性質が比較的大きいし、またこれら物質が DTA におよぼす影響も比較的小さいので、不活性物質として適当であると考えられ、特にコークスがよいと思われた。

(昭和40年4月、日化年会講演)

文 献

- 1) C. Kröger, H. Hovestadt & E. Bade, *Brennstoff-Chem.*, **40**, 286 (1959)
- 2) A. F. Gaines, R. G. Partington, *Fuel*, **39**, 193 (1960)
- 3) 牧野, 川名, 燃協誌, **43**, 849 (1964)
- 4) C. Kröger, A. Pohl, *Brennstoff-Chem.*, **38**, 179 (1957)
- 5) S. Badzioch, D. R. Gregorg, M. A. Field, *Fuel*, **43**, 267 (1964)
- 6) 久保, 白崎, 根松, 工化, **66**, 1788 (1963)

Influence of Inert Substance on Differential Thermal Analysis of Swelling Coal

by Futoru Yoshimura, Shinji Mitsui and Tadayoshi Mitani

(University of Osaka Prefecture, Department of Applied Chemistry)

SYNOPSIS:—The influence of inert substances (alumina, active charcoal, coke, silica gel and quartz powder) on differential thermal analysis (DTA) of swelling coal was studied.

Some peaks appeared on the DTA of swelling coal under reduced pressure (3mm/Hg) between 350°C and 550°C, but these were not reproducible, and were considered due to not only thermal change during carbonization but also dilatation of coal. When the swelling of the coal was reduced by mixing with inert substance, only one reproducible endothermic peak appeared between 350°C and 550°C. This endotherm was related mainly to the latent heat of volatile matter. The temperature of endothermic peak was slightly different with kind of inert substance or mixing ratio, and these differences were seemed due to thermal diffusibility of inert substances or samples.

The effect of adsorption by alumina, coke or quartz powder on DTA of coal was slight but that of silica gel was remarkably. However, it seemed that the adsorption of inert substances did not affect on the temperature of endothermic peak.