石炭の炭化初期段階に関する研究 (X X)

一石炭および加熱炭の微細孔隙構造に関する研究— (炭酸ガス吸着による加熱炭の微細孔隙構造の研究)

—昭和44年10月2日石炭学会議講演—

資源技術試験所 戸田雄三・豊田貞治・本田英昌
北炭化成工業株式会社 畑見正男
北海道工業開発試験所 吉田雄次

1 緒 言

石炭の加熱温度 (H T T) による微細構造の変化の研究がなされてから久しい。Franklin¹⁾ は石炭化度の異なる加熱炭の比重をヘリウム、メタメル、水、*n*-ヘキサンなどを置換体として求め、石炭の加熱による微細構造の変化について詳細に検討した。Chiche^ら²⁾ は石炭の加熱による内部表面積の変化をメタノール、水、窒素、ヘリウムの吸着およびX線小角散乱法などにより追跡した。

最近常温付近での炭酸ガス吸着を行ない Dubinin-Polanyi 式を用いて炭素類の微細構造の研究が行なわれている。しかし石炭化度の異なる石炭の加熱による変化について上記の方法を用いての組織的な研究は少ない。

本報では石炭化度の異なる6種の日本炭の900°Cまでの加熱による微細構造の変化について、炭酸ガス吸着法により考察を進めた。得られた結果にはDubinin-Polanyi 式を適用して微細孔隙容積および平均孔隙径に関するパラメーターを求めた。また吸着速度も測定し、あわせて加熱による石炭の孔隙構造の変化について考察を加えた。

2 実験方法

試料は太平洋炭 (77.8% C), 美唄炭 (81.1% C), 赤平炭 (83.4% C), 夕張炭 (86.2% C), 端島炭 (87.2% C), 西川内炭 (89.8% C) の900°Cまでの加熱炭である。それらの元素分析値、工業分析値および試料調整法などについては報告^{3)~10)} がある。

吸着は定圧容量法で行なった。試料 (28~60 Tyler mesh) 約5gを吸着試料容器に入れ、真空中で加熱排気を行ない約1時間後に吸着試料容器を取りはずして秤量を行ない、試料重量を求めた。排気温度はH T T 500°C以下の試料に対しては100~110°Cで、H T T 600°C以上の試料に対しては200~210°Cである。

秤量後に再び真空装置に接続し加熱排気を続け、真

空度が約 10^{-5} mmHg に達したのち吸着実験を行なった。吸着温度は $298^{\circ}\text{K} \pm 0.2^{\circ}\text{K}$ で、吸着圧力は26~76 cmHg で行なった。太平洋加熱炭 (~500°C) および夕張原炭については 273°K での吸着実験も行なった。第1点目は 26 ± 1 cmHg の圧力下で行ない、吸着速度を測定した。夕張加熱炭 (800°C, 900°C), 端島加熱炭 (800°C, 900°C) および西川内加熱炭 (800°C, 900°C) を除いて、約24時間後には吸着平衡が得られた。吸着平衡に長時間要したものの例をあげれば、端島900°C加熱炭の場合、吸着第1点、第2点、第3、4点目の吸着平衡時間はそれぞれ約25日、10日および4日であった。

微細孔隙容積 W_0 , 孔隙分布に関するパラメーター B は Dubinin-Polanyi 式を用いて、前報³⁾ で述べた方法により求めた。

3 実験結果および考察

Fig. 1, 2 にそれぞれ太平洋加熱炭、夕張加熱炭のDubinin-Polanyi プロットの例を示す。いずれも原炭の場合³⁾ と同様よい直線性を示す。Fig. 1 にみられるように 273°K , 298°K の異なった温度で求めた実験値が同一直線上にあり、Dubinin-Polanyi 式がよく成立していることがわかる。

Marsh^ら¹¹⁾ は、600°C および750°C 加熱炭に対して吸着平衡時間として各点に24時間与えて、常温での炭酸ガス吸着を行なった結果、Dubinin-Polanyi プロットが2本の直線からなり、しかも低圧部で下にくれることを見出した。そしてその理由として加熱による新しい孔隙の発生により、二つの孔隙分布ができたためと考えた。筆者らの実験においても、Marsh^ら が観察したと同様、夕張、端島および西川内の800°C および900°C 加熱炭の場合に、2本の直線が認められた。しかし前節において述べたようにこれらの加熱炭に対して、24時間以上の十分な吸着平衡時間を与えた結果、Dubinin-Polanyi プロットは1本の直線にのっ

Fig. 1 Dubinin-Polanyi plots for Taiheiyō coal heat-treated

Fig. 2 Dubinin-Polanyi plots for Yubari coal heat-treated

た。したがってMarshらの結果は、吸着放置時間が短いことにより低比圧部では完全な平衡に到達しなかったために生じたものであり、二つの孔隙分布によって起こったものではないと思われる。

Fig. 1 のように加熱炭に対しても異なった温度での実験値が同一の Dubinin-Polanyi プロットにのったということは、前報⁹⁾の手法を用いて等容微分吸着熱の算出が可能だということである。Fig. 3 に吸着率、 θ 、と吸着熱、 $q_{iso.}$ 、との関係を示す。加熱炭の処理温度および加熱炭の種類にかかわらず、吸着率0.1~0.8で吸着熱は6,000~7,500 cal/mol 程度ということができよう。このことは炭酸ガス-加熱炭吸着系は物理吸着で、また炭酸ガスの吸着は加熱炭の表面の化学的性質に影響されないことを示しているように思われる。

Fig. 3 Heats of adsorption for coals heat-treated

Fig. 4 Changes of micro-pore volume with heat treatment temperature

Fig. 4 に微細孔隙容積 W_0 と H T T との関係を示す。炭種に関係なく W_0 の値は H T T の増加とともにやや減少し、H T T 400°C 付近で極小値をとり、H T T 450°C 付近から H T T 600°C まで急激に増加する。H T T 450~600°C での W_0 の H T T に対する増加率は炭種にかかわらず、ほぼ一定で約 $4 \times 10^{-4} \text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{deg}^{-1}$ である。

このことはきわめて興味のあることである。

H T T 600°C 以上では、低石炭化度炭（太平洋，美唄）では H T T の増加とともに増加するが、中石炭化度炭（赤平）では増加が止まり、高石炭化度炭（夕張，端島，西川内）では H T T 600°C 付近から急激に減少する。H T T 500°C 以上では、H T T が同じ場合 W_0 の値は石炭化度の低いものほど大きい。

Fig. 5 に B 値の H T T による変化を示す。 B 値は孔隙分布に関するパラメーターであり、平均孔隙径に正の相関をもつ値である。炭種に関係なく B 値は H T T の増加とともに増加し、H T T 400°C 付近で極大値を

Fig. 5 Changes of the gradient of Dubinin-Polanyi plots with heat treatment temperature

とり、H T T 800°C まで急激に減少する。H T T 800~900°C で、85% 以上の石炭では急激な増加を示すが、85% 以下の石炭では大きな変化を示さない。

Fig. 6 に W_{10}/W_e の値の H T T に対する変化を示す。 W_{10} は定温定圧 (298°K, 26 cmHg) での 10 分後の炭酸ガス吸着量であり、 W_e は同一条件での平衡吸着量である。 W_{10}/W_e は動的な意味での孔隙径を示すパラメーターと考えてよいだろう。全炭種を通して、 W_{10}/W_e の値は H T T 400°C 付近までは大きな変化は認められない。

H T T 400°C 付近から W_{10}/W_e の値は H T T の増加とともに急激に増加し、85% 以上の石炭では H T T 600°C 付近で約 0.7、85% 以下の石炭では H T T 600~700°C で約 0.9 の極大値をとり、以後 H T T の増加とともに急激に減少する。

動的な孔隙径のパラメータと考えられる W_{10}/W_e の値と静的な孔隙径のパラメータと考えられる B 値は H T T に対して異なった変化を示す。このことは加熱

Fig. 6 Relation between W_{10}/W_e and heat treatment temperature

炭はモレキュラーシーブの性質を示すことの一つの証拠であると思われる。

大内ら¹²⁾は多くの石炭の加熱温度と熱分解ガス発生との研究の結果、一次タール、メタンガスおよび水素ガスの発生量の極大値はそれぞれ H T T 約 450°C, 500°C, 700°C にあることを見出した。

B 値は H T T 400°C 付近まではゆるやかに増加するが、一方 W_0 の値は反対に減少する。これらのことは、H T T 400°C 付近までは、より微細な孔隙がタール質の湧出によってつまるといふことによって説明が可能である。また Fig. 6 で W_{10}/W_e の値が H T T 400°C 付近で曲線からずれるのがみられる。たとえば太平洋、美明の 400°C 加熱炭では W_{10}/W_e の値は曲線の下方にずれ、端島の 400°C 加熱炭および西川内の 450°C 加熱炭は上にずれている。これらは実験誤差と考えるよりも、タール質の湧出による影響と考える方が妥当かも知れない。

H T T 600°C 付近までの W_{10} の増加および B 値の減少はタール質の除去、脱メタンおよび脱水素などにより、小さな孔隙の露出およびより微細な孔隙の生成によるものと思われる。この温度範囲での W_{10}/W_e の増加は、孔隙“クビレ”の部分の脱メタン、脱水素などにより、“クビレ”の径が大きくなると考えれば説明が可能である。

H T T 600°C 以上で、85% C 以上の石炭の W_0 、B および W_{10}/W_e の値が減少するのは、熱収縮が脱メタンおよび脱水素よりも優勢になり、結果として孔隙量、“クビレ”の径が小さくなることにより起こるものであろう。

H T T 800~900°C での 85% C 以上の石炭の B 値は急激に増加する。このことは、H T T 800°C 以下において炭酸ガス分子が入り得た孔隙がさらに収縮し、炭酸ガスに対して閉ざされた孔隙となるために B 値すなわち平均孔隙径が増加することによると思われる。

H T T 400°C 以上で、 W_0 、B および W_{10}/W_e の対応する変化は、85% C 以上の石炭では、85% C 以下の石炭よりもより低温側で起こり始める。すなわち 85% C 以上の石炭では H T T 600°C で W_0 の値が極大値を示すが、それ以下の石炭ではまだ極大値がみられぬものもあり、前者の B 値は H T T 800~900°C で急激な増加を示すのに対して後者のそれは変化がなく、前者の W_{10}/W_e の極大値は H T T 600°C 付近にあるのに対し後者のそれは H T T 700°C 付近にある。このことは 85% C 以下の石炭は 85% C 以上の石炭よりも、微細孔隙構造は安定だということを示すものであろう。さ

Fig. 7 Changes of the moisture content with heat treatment temperature

らに 85% C 以下の石炭では石炭化度の低いものほど熱的に安定であるといえるように思われる。

Fig. 7 に水分量と H T T との関係を示す。Fig. 7 からわかるように、水分量の H T T に対する変化は W_0 の変化ときわめてよく似ている。このことは炭酸ガスの分子直径 (kinetic diameter) は水のそれとほぼ同じであることを示すものだろう。水分量から計算した孔隙容積*は W_0 の値よりはるかに小さい。これは水分測定に際しての加熱脱水の条件が不十分なこと、あるいは空気分子の存在により水分子が十分に加熱炭の孔隙を満たさないことに原因があるのかも知れない。

しかし水分量は少なくとも、定性的には加熱炭の反応の場であるところの微細孔隙容積を知るうえに、有用な情報を提供するものといえよう。

Marsh らは Dubinin-Polanyi 式を用いて石炭⁹⁾、加熱炭¹³⁾および活性炭など⁴⁾の内部表面積を求めたが、この方法により計算すると、たとえば太平洋 900°C 加熱炭、夕張 600°C 加熱炭の内部表面積はそれぞれ 379, 256 m²/g となる。

* 加熱炭の孔隙内で水分子が 1 g/cm³ の密度で吸着されていると考えて計算した孔隙容積。

** 炭酸ガスの分子断面積を 18.6 Å² とした場合 W_0 の値に 2626 を掛けると見掛けの表面積 (m²/g) が算出される⁵⁾。

最近石炭あるいは加熱炭のような分子ディメンジョンの孔隙を有する物質の内部表面積の値というものは、測定不可能であり、意味がないという考え¹⁴⁾¹⁵⁾もある。しかし以前から石炭、加熱炭および活性炭類では、内部表面積という単位で微細構造の研究がなされてきた。

過去の加熱炭の表面積の測定値および現在 B.E.T. 法などで測定されている活性炭などの表面積の値と比較をすることも無意味ではあるまい。

4 結 言

すべての石炭は加熱温度の増加とともに微細孔隙容積は減少し、平均孔隙径は大となり、HTT400°C 付近でそれぞれ極小値および極大値をとった。これはタール質の湧出による微細な孔隙のつまりによるものと思われる。

すべての石炭は HTT600°C 付近まで微細孔隙容積および孔隙の“クビレ”の径は増加し、平均孔隙径は小となった。これは脱タール、脱メタンおよび脱水素などにより、より小さな孔隙の露出および生成によるものと思われる。熱収縮による孔隙量の減少が、すでにこの加熱温度でも始まっているとも考えられるが、その影響は少ないのであろう。

HTT600°C 以上での微細孔隙容積の減少あるいは増加率のにより、平均孔隙径の減少および孔隙の“クビレ”の径の減少は熱収縮が優勢になったことによるのだろう。85% C 以上の石炭の HTT800~900°C での平均孔隙径の増加は、熱収縮により微細な孔隙が炭酸ガスに対して閉ざされた孔隙になるためであると思われる。

孔隙量、平均孔隙径および“クビレ”の径の HTT に対する変化から、低石炭化度炭の方が高温においても、より熱的に安定といえることができる。

水分量の HTT に対する変化は炭酸ガス吸着から求めた孔隙容積のそれに対する変化ときわめてよく似ている。定性的にはであるが、加熱炭において水分量はその微細構造の有用な情報を提供するものだといえよう。

最後に有意義な討論および助言を頂いた石炭研究グループの各位に感謝いたします。

文 献

- 1) R. E. Franklin, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 668 (1949)
- 2) P. Chiche, S. Durif and S. Pregermain, *Fuel*, **44**, 5 (1965)
- 3) H. Marsh, T. Siemieniewska, *Fuel*, **44**, 355 (1965)
- 4) T. G. Lamond & H. Marsh, *Carbon*, **1**, 281 (1964)
- 5) 畑見正男, 戸田雄三, 吉田雄次, 燃協誌, **48**, 235 (1969)
- 6) Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida & H. Honda, *Fuel*, 投稿中
- 7) 戸田雄三, 畑見正男, 吉田雄次, 工化誌, 投稿中
- 8) 杉村秀彦, 大沢祥弘, 畑見正男, 佐藤春三, 本田英昌, 燃協誌, **45**, 199 (1966)
- 9) 杉村秀彦, 大沢祥弘, 畑見正男, 佐藤春三, 本田英昌, 燃協誌, **45**, 618 (1966)
- 10) 杉村秀彦他, 燃協誌, 投稿中
- 11) P. Chiche, H. Marsh & S. Pregermain, *Fuel*, **46**, 341 (1967)
- 12) 大内公耳, 本田英昌, 燃協誌, **40**, 845 (1961)
- 13) H. Marsh & T. Siemieniewska, *Fuel*, **46**, 441 (1967)
- 14) M. M. Dubinin, *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P. L. Walker, Jr. Vol. II, p. 51, Marcel Dekker, Inc., New York (1966)
- 15) D. H. T. Spencer and R. L. Bond, *Advan. Chem. Ser., Coal Sci.*, **55**, 724 (1966)

討 論

座長 宮下 功 (北炭化成)

石橋 (北開試) : 加熱炭の製造条件はどうか。

戸田 : 昇温は 3°C/min で、設定温度に 15 分間保持し、以後水冷した。

杉村 (石炭技研) : 石炭技研が試料調製を担当した。

石炭は円筒容器に厚さ 20mm にして入れ、硝酸塩の浴中で加熱した。熱伝達速度が小さいので、試料の中心部分と容器の壁との間に 5°C 位の温度

差があってもそれは容認した。燃協誌を参照されたい (燃協誌, **45**, 618~630 (1966))。

石橋 : この場合の雰囲気はどうか。

杉村 : 工業用の窒素から酸素を除いて使用した。

石橋 : 加熱炭の水分は、高石炭化度炭と低石炭化度炭の場合で異なっているだろう。

戸田 : Fig. 7 がそれを示している。

石橋 : 雰囲気中に酸素がなければ賦活は起きないと思うが、原炭中の水分による賦活は回避できないだろう。太平洋炭と天北炭とは異なる結果を得た

ことがあるが、低石炭化度炭の反応がより速いのではないか。初期の水分は問題にならないか。

戸田：数%の水分はあるが、私の感じでは、あまり問題にならないと思う。

武谷（北大工）：加熱炭が本来有する孔隙構造にガス、タールが付着するというがどのていどか。発生するタールのどのていどが詰るのか。

戸田：プラスチックステートでは起こると思うが、量的には私は知らない。

武谷：それを調べる方法はあるか。

戸田：調べた人はいるはずだ。

本田（九工試）：一度でてきたタールがまた付着するのではない。でてくる過程で孔隙を閉塞する場合もある。活性炭などの場合は特別だが、温度によって異なっている。400°C 付近では孔隙の中につまっている可能性があり、温度が高くなると外にでてくるものと考えられる。

藤井（早大理工）：10⁻³mmHg での真空下に加熱したことがあるが、この場合には孔隙は詰らない。そのときの結果と戸田氏の報告を対照してみるとわかると思う。

高橋（九大理）：私が示した写真（本誌P.861）で、高島炭の細孔周囲にみられる結晶様子の場合にも考えられる。これが詰りの変形ではないか。

宮下（北炭化成）：タールが抜けてしまったものではなくて、細孔を抜けそこなったものではないか。

戸田：細孔を large pore, middle pore, small pore と便宜的に分けて考えたが、平均の孔隙径が増大し

ているから、比較的小さい細孔が閉塞したものと思う。これと細孔の“クビレ”とは別に関係があると思っていない。Fig. 6 では、曲線からのずれが200~400°C のところにみられるが、このことから細孔の“クビレ”にタールの影響が出ているように思う。

宮下：細孔の“クビレ”ではなく、タールが細孔をつぶしているのか。

戸田：そうだと思う。

宮下：このタールは結晶化していると思うか。

戸田：その結晶化についてはよくわからない。

楠田（住友石炭）：前刷集には、「CO₂—加熱炭吸着系は物理吸着で、また炭酸ガスの吸着は加熱炭の化学的性質に影響されない」とあり、一方、沔紙炭の塩基性は600°C でみられ、800°C で最大になるとする文献があるがこの点どうか。

戸田：吸着熱のみをたよりに述べたままで、炭種や加熱温度には関係がないとみてよい。6,000~7,500 cal/mol という吸着熱は化学吸着とは考えにくい。

宮下：表面が酸素で酸性、塩基性あるいは中性になることは、カーボンブラックの場合のようにあり得るだろう。吸着量が多いから細孔の奥までは考えにくいということではないか。また物理吸着と化学吸着の両方があると思う。加熱炭のごく表面では化学吸着もあるだろうが、絶対量で支配的なのは物理吸着だということだと思う。

Chemical Structure and Properties of Heat Treated Coal in the Early State of Carbonization (X X)

— Fine Structure of Carbonized Coals —

(Adsorption of Carbon Dioxide on Carbonized Coals)

by Yuzo Toda, *Masao Hatami, Sadaharu Toyoda, Yuji Yoshida**

& Hidemasa Honda

(Resources Research Institute,* Hokutan Kasei Co. Ltd.,

**Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

SYNOPSIS:—The changes in pore structure of six kinds of Japanese coals heat treated up to 900°C were measured by the absorption of carbon dioxide at 298°K and 273°K.

The micro-pore volume, the parameter of static pore size distribution, and the parameter of dynamic pore size were calculated from the intercept and gradient of Dubinin-Polanyi equa-

tion and the ratio of the amounts adsorbed during first 10 minutes to those of equilibrium state.

The micro-pore volume decreased slightly with the increase of HTT and showed a minimum at about 400°C. Then increased to about 600°C in all the samples investigated. At the higher temperature than about 600°C, the values of coals of higher rank than 85% C

decreased sharply with the increase of HTT, but those of coals lower rank than 85% C flattened off or increased slightly.

It was found that the changes of pore structure were mainly due to the oozing out of tarry materials, demethanation, dehydrogenation and thermal shrinkage, in the range of HTT of about 100~400°C, about 400~700°C and above about 700°C, respectively.