Original Paper

Determination of Chlorine in Bituminous Coal and Its Behavior during Carbonization

Seiji NOMURA^{*1}, Kenji KATO^{*1}, and Yukihiro MAENO^{*2}

(Received January 6, 2003)

原料炭中の塩素の定量と熱分解過程における原料炭中塩素の挙動

野村誠治^{*1}, 加藤健次^{*1}, 前野幸彦^{*2}

Chlorine content of bituminous coal was determined and its behavior during carbonization was investigated. The chlorine content in the metallurgical coals used in this experiment was between 100 and 1,500 ppm. Most chlorine in coal and coke was removed by washing with water. CaO addition to coal increased the chlorine residue ratio in coke. The residue ratio of chlorine in coke increased with increasing Ca content in coal. This is considered because chlorine in coal is released as HCl, which is trapped in coke again in the form of CaCl₂. The chlorine residue ratio of coke produced in actual coke oven was higher than that of coke produced in laboratory scale tube furnace. This is considered because released gas from coal has more chances to contact with calcium in the actual coke oven than in the tube furnace. Furthermore the removal of chlorine from NaCl was promoted by co-carbonization of NaCl with coal. This implies that H₂O derived from coal decomposition may help chlorine to be released.

Key Words

Coal, Coke, Chlorine, Carbonization, Calcium

1. 緒言

石炭に含まれる塩素は、燃焼炉やガス化プロセスにおいて、腐食等の問題を引き起こす原因となることが知られている^{1)~3)}。このため、石炭中塩素の存在形態^{1) 3) 4)}、および、200~300℃の低温（空気中あるいは不活性ガス雰囲気下）で石炭を熱処理した場合の石炭中塩素の脱離挙動について^{4)~7)}は、従来より多くの報告がなされている。

一方、鉄鋼業における高炉製鉄法においては、コークス炉で原料炭を乾留してコークスを製造し、コークスを主な還元材として高炉に装入し銑鉄を製造しているが、コークス中の塩素は高温下で塩化水素として脱離するため、高炉設備の腐食問題を生じる可能性がある。しかしながら、これまで鉄鋼用原料炭中塩素の熱分解過程における脱離挙動や、原料炭およびコークス中塩素の定量についてはほとんど検討されたことがなく、Mianowskiら⁸⁾がポーランド炭を対象に、不活性ガス雰囲気下において1,000℃まで熱処理を行い、熱処理温度

の上昇とともに塩素の脱離が増加することを報告している程度である。また、これまで検討された石炭は比較的塩素含有量の多い米国炭や英国炭が中心であり、日本の鉄鋼メーカーで冶金用コークス製造用の原料炭として主に用いられている豪州炭やカナダ炭に含まれる塩素の挙動についてはほとんど検討がなされていない。

今後高炉の長寿命化が指向される中で、高炉装入物中塩素についての検討は重要な課題の一つである。そこでここでは、新日本製鐵で使用されている冶金用コークス製造用の原料炭を対象とし、石炭・コークス中塩素の定量、コークス炉での石炭乾留過程、すなわち石炭熱分解過程における塩素の挙動について検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試試料

実験には、石炭化度 (R_o) 0.75~1.58%, 揮発分 18.3~

* 1 Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation
Shintomi 20-1, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, Japan

* 2 Kimitsu Works, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.
Kimitsu 1, Kimitsu-shi, Chiba 299-1141, Japan

* 1 新日本製鐵株式会社 環境・プロセス研究開発センター
製鉄研究開発部

〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1

* 2 新日鐵化学株式会社 君津製造所
〒299-1141 千葉県君津市君津 1

35.5 dry, mass % の 15 種類の鉄鋼用原料炭 (A ~ O 炭) を用いた。実験に用いた石炭試料の性状を Table 1 に示す。

2.2 石炭、加熱処理炭およびコークスの塩素濃度測定

塩素濃度は、燃焼管燃焼 (1,350 °C) 酸素法処理—イオン交換クロマトグラフィー法により測定した。燃焼管燃焼は JIS M 8813 に記載の全いおうの燃焼容量法に準じ、0.2g の試料を酸素気流中 1,350 °C で燃焼させた。燃焼ガスは 1/500 N の NaOH 水溶液 80ml に吸収させ、適量にメスアップした後、イオン交換クロマトグラフィー (日本ダイオネクス (株) 製 DIONEX 2000i/sp 型) により塩素濃度を測定した。なお、イオン交換クロマトグラフィーでの測定可能塩素濃度範囲は 0.1 ~ 10ppm であり、濃度分析値の有効数字は 3 桁である。塩素定量は 2 回実施し、分析誤差 (2 回の測定値の差 / 2 回の測定値の平均値 × 100) は 5 % 以内であった。

2.3 石炭およびコークス中塩素の水浸出

38 μm (400mesh) 以下に粉碎した石炭あるいはコークス試料 (A, B, C, F, G, L の 6 種類) 0.3 ~ 0.5g を 150ml の純水中に懸濁させ、24 時間攪拌することにより石炭およびコークス中の水溶性塩素を浸出した。その後、懸濁液をメンブレンフィルター (孔径 1 μm) を用いてろ過し、ろ液の塩素濃度をイオン交換クロマトグラフィーにより測定した。

2.4 コークス試料および加熱処理試料の調整

1mm 以下 100 % に粉碎した石炭試料 1.5g をアルミナ製の燃焼ボート (85mm 長 × 10mm 幅 × 10mm 深さ) に入れて石英管 (内径 63mm × 長さ 600mm) 内に設置し、Fig. 1 に示す様に赤外線イメージ炉 (真空理工 (株) 製 RHL-P610 型、加熱ゾーン長 265mm) を用いて窒素気流中 (1Nl/min) で加熱した。試料温度は、試料層中央部に設置した熱電対により調整した。試料は 10 °C/min で加熱し、900 °C 到達後直ちに急冷してコー

クス試料とした。以後、900 °C まで加熱処理した試料をコークス試料と呼ぶこととする。

また、熱分解過程における塩素挙動に及ぼすカルシウムの影響について検討するため、酸化カルシウム試薬 (CaO : 関東化学製特級、純度 > 98 %) を F 炭に化合物質量ベースで 5 % 添加してコークス試料を調整した。石炭と試薬の混合物は、スパチュラで採取した試薬を石炭と短時間で攪はん混合することにより調整した後、直ちに加熱処理を行った。以下の試薬の添加方法も同様とした。

加熱処理試料中塩素質量と石炭中塩素質量の比を、石炭由来塩素残留率と定義し、次式により求めた。ここで、固体試料中塩素濃度の表示として mg-Cl/kg-固体 (dry) を ppm と表示することとする。

$$\text{石炭由来塩素残留率 (\%)} = (\text{加熱処理試料中塩素質量}) / (\text{石炭中塩素質量}) \times 100 = (\text{加熱処理試料中塩素濃度 (ppm)}) \times (\text{加熱処理試料の歩留 (\%)}) / (\text{石炭中塩素濃度 (ppm)})$$

以後、特に断りがない場合を除き、石炭由来塩素残留率を単に塩素残留率と呼ぶこととする。

さらに、塩素残留率に及ぼす熱処理温度および保持時間の影響について検討するため、H 炭および K 炭については、昇温速度 5 °C/min で所定の熱処理温度 (350 °C, 600 °C, 900 °C)

Fig. 1 Experimental apparatus for carbonization

Table 1 Characterization data for the coals used

Coal	Country	Proximate analysis (mass% db)		Elemental analysis (mass% daf)		Dilatometry total dilatation (vol.%)	Gieseler plastometry maximum fluidity (log MF/ddpm)	Petrographic analysis	
		VM	Ash	C	H			Reflectance (av.) (%)	Total inerts (vol%)
A	Russia	18.3	10.4	91.8	4.7	60	1.42	1.58	26.5
B	Australia	19.9	9.9	90.1	4.9	76	2.33	1.46	27.6
C	Australia	20.8	11.2	90.0	4.9	94	2.44	1.36	29.3
D	Canada	23.0	10.3	89.6	4.7	58	3.59	1.33	37.0
E	China	25.0	10.2	88.1	4.9	108	3.58	1.30	40.1
F	Australia	23.8	9.1	90.0	4.9	119	2.82	1.22	31.0
G	Canada	25.6	10.3	90.4	4.8	54	2.44	1.21	41.9
H	Australia	23.8	9.9	89.5	5.0	106	2.99	1.18	35.1
I	Canada	26.1	10.2	89.5	5.0	55	2.60	1.16	39.4
J	Canada	27.3	9.2	87.6	5.2	87	2.50	1.08	25.0
K	USA	34.2	7.7	86.5	5.4	181	4.09	0.91	25.2
L	South Africa	32.4	8.3	84.9	5.1	0	1.13	0.91	43.2
M	China	35.5	8.4	85.6	5.4	35	3.07	0.90	40.5
N	Australia	34.4	7.1	83.7	5.5	148	3.49	0.86	21.3
O	Australia	35.5	10.0	83.8	5.5	29	1.97	0.75	26.9

まで加熱した後に急冷し、熱処理温度を変えた試料を調整した。またH炭については、昇温速度5℃/minで360℃まで加熱した後、360℃で6時間または17時間保持後に急冷した試料を調整した。

また、新日鐵化学(株)君津製造所の実機コークス炉において、コークス炉用配合炭およびコークスをサンプリングし、各々の塩素濃度を測定して塩素残留率を求めた。

2.5 石炭と無機塩化物の共炭化

石炭と無機塩化物を共炭化した場合の塩素の挙動についても検討した。無機塩化物としては、塩化ナトリウム(NaCl: 関東化学製1級, 純度>99.0%), 塩化カルシウム(CaCl₂: 関東化学製1級, 純度>95.0%), 塩化マグネシウム(MgCl₂·6H₂O: 関東化学製1級, 純度>98.0%)を用いた。

まず、F炭にNaClを1%添加して10℃/minで900℃まで加熱したコークス試料を調整した。さらに、NaClに加えて、CaO試薬を5%添加してコークス試料を調整した。また、NaCl単独でも同様の条件で熱処理し、重量変化を測定した。

また熱処理温度の影響を調べるため、H炭にNaCl 1%, CaCl₂ 1%, あるいはMgCl₂·6H₂O 2%を添加し、昇温速度5℃/minで所定の熱処理温度(360℃, 600℃, 900℃)まで加熱した後に急冷し、熱処理温度を変えた試料を調整した。MgCl₂·6H₂Oの添加率を2%にしたのは、石炭に加える塩素量をほぼ同じレベルにそろえるためである(NaCl, CaCl₂, MgCl₂·6H₂O中の塩素含有率はそれぞれ60.7%, 63.9%, 34.9%)。さらに保持時間の影響を調べるため、H炭にNaCl 1%, CaCl₂ 1%, あるいはMgCl₂·6H₂O 2%を添加した試料については、昇温速度5℃/minで360℃まで加熱した後、360℃で6時間または17時間保持後に急冷した試料も調整した。

ここで、無機塩化物由来塩素の残留率を次式により求めた。

$$\text{無機塩化物由来塩素の残留率 (\%)} = \frac{[(\text{加熱処理試料中塩素質量}) - (\text{石炭中塩素質量}) \times (\text{石炭由来塩素残留率 (\%)} / 100)]}{(\text{無機塩化物中塩素質量}) \times 100}$$

3. 実験結果および考察

3.1 原料炭中の塩素濃度

用いた鉄鋼用原料炭中の塩素濃度(Cl_{coal})は炭種により大きく異なり、約100~1,500ppmであった(Table 2)。また豪州炭やカナダ炭の塩素濃度は、従来報告されている英国炭や米国炭の塩素濃度(>1,000ppm)^{1) 2)}よりも低く1,000ppm以下であった。

炭素含有量と石炭中塩素濃度の関係をFig. 2に示す。Hodgesらの総説¹⁾によると、炭素含有量86%以上の石炭では塩素濃度は2,000ppm以下であることが述べられている。本

Fig. 2 Relationship between carbon and chlorine in coals

Table 2 Chlorine content in coal and coke

Coal	Inorganic constituents in coal				Inorganic constituents in coke		Coke yield (—)	Chlorine residue ratio (%)
	Na ₂ O (ppm)	CaO (%)	Cl _{coal} (ppm)	Water soluble chlorine ratio (%)	Cl _{coke} (ppm)	Water soluble chlorine ratio (%)		
A	512	0.651	116	83.6	66	90.9	0.833	47.4
B	755	0.245	394	83.0	108	92.4	0.826	22.6
C	645	0.157	550	70.4	86	81.4	0.756	11.8
D	810	0.609	161	n.a.	66	n.a.	0.780	32.0
E	590	0.107	1,040	n.a.	88	n.a.	0.745	6.3
F	278	0.194	210	84.3	97	90.7	0.759	35.0
G	783	0.845	290	77.6	160	103.1	0.753	41.5
H	438	0.078	471	n.a.	179	n.a.	0.781	29.7
I	1,357	0.667	420	n.a.	175	n.a.	0.755	31.4
J	373	0.203	116	n.a.	40	n.a.	0.741	25.6
K	848	0.104	1,500	n.a.	245	n.a.	0.700	11.4
L	224	0.681	177	87.3	89	105.2	0.679	34.1
M	698	0.366	520	n.a.	315	n.a.	0.665	40.3
N	347	0.181	361	n.a.	195	n.a.	0.717	38.7
O	602	0.227	202	n.a.	90	n.a.	0.639	28.5

n.a.: no data available

Heat treatment condition: N₂, 10℃/min, 900℃

実験に用いた石炭もこの範囲に入るが、石炭化度とは特に相関がない。

Fig. 3 に石炭中の Na_2O 濃度 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{coal}}$: 工業分析による灰濃度に灰中の Na_2O 濃度を乗じた値) と塩素濃度の関係を示す。また Fig. 4 に、Edgcombe⁶⁾ が用いた 29 種類の英国炭 (石炭中塩素濃度 500 ~ 9,800ppm, その内 27 種類が 2,600ppm 以上) と本実験に用いた石炭について、石炭中の Na_2O 濃度と塩素濃度の関係を示す。図より、 Na_2O 濃度が高いほど塩素濃度が高い傾向にあることがわかる (Fig. 3 中の実線は、塩素濃度測定値の最大、最小範囲を示す)。これは、従来から言われているように、石炭中塩素の多くが塩水 (ブライン)²⁾ または塩分を含んだ地下水に由来している^{1) 2) 4)} ためであると推察される。

さらに Fig. 3 と Fig. 4 に、石炭中の Na が全て NaCl 由来であると仮定して求めたナトリウム当量塩素濃度 ($\text{Cl}_{\text{eq.Na}}$) を破線で示す。ナトリウム当量塩素濃度は石炭中の Na_2O 濃度を用いて下式により求めた。

$$\text{Cl}_{\text{eq.Na}} = (35.45/22.99) \times (2 \times 22.99 / (2 \times 22.99 + 16)) \times \text{Na}_2\text{O}_{\text{coal}} = 1.144 \times \text{Na}_2\text{O}_{\text{coal}}$$

図より、Edgcombe⁶⁾ の用いた石炭では、石炭中塩素濃度は

Fig.3 Relationship between sodium and chlorine in coals

Fig. 4 Relationship between sodium and chlorine in coals

ナトリウム当量塩素濃度よりも若干高いが、本実験に用いた石炭では、塩素濃度が高い 2 種類の石炭 (E, K) を除いて石炭中の塩素濃度はナトリウム当量塩素濃度よりも若干低い。この理由についてはさらに検討が必要である。

3.2 原料炭中塩素の存在形態

石炭中の全塩素量に対する水溶性塩素量の割合 (Water soluble chlorine ratio) は、Table 2 に示すように、炭種により異なるが 70 % 以上が水溶性であった。Edgcombe⁶⁾ や Fynes ら⁴⁾ は、塩素含有量の高い英国炭や米国炭に含まれる塩素のほとんど全てが水に浸出することを示しているが、本検討により日本の鉄鋼メーカーで冶金用コークス製造用に用いられている原料炭中についても含有塩素の多くが水溶性であることが明らかとなった。

3.3 コークス中塩素の存在形態

Table 2 に示すように、コークス中塩素濃度 (Cl_{coke}) は石炭中塩素濃度よりも低いことがわかる。これは、石炭中塩素の一部が塩化水素として脱離したためと考えられる。また、コークス中の塩素は 80 % 以上が水溶性であった。

3.4 コークス中塩素残留率

Table 2 に示すように、コークス中塩素残留率は炭種により大きく異なる。Fig. 5 に、石炭中の CaO 濃度 (工業分析による灰濃度に灰中の CaO 濃度を乗じた値) とコークス中塩素残留率の関係を示す。図より、CaO 濃度が高いほどコークス中塩素残留率が高い傾向にあることがわかる。

また、Fig. 6 に、実機における配合炭中の CaO 濃度とコークス中塩素残留率の関係を示す。図より、実機においても CaO 濃度が高いほどコークス中塩素残留率が高い傾向にあることがわかる。

また、Table 3 より、CaO 添加によりコークス中塩素残留率が増加し、より多くの塩素が固定されていることがわかる。

この理由は以下のように考えられる。石炭を加熱すると、

Fig. 5 Relationship between CaO content in coals and chlorine residue ratio in laboratory scale experiment (10 °C/min, 900 °C)

石炭中の塩素は塩化水素として脱離することが知られている¹⁾⁵⁾。発生した塩化水素の一部は石炭中のカルシウムと反応し、塩化カルシウムが生成する。900℃における金属塩化物の標準生成自由エネルギーを比較すると、石炭中に存在する主な金属の中では、 $\text{Ca} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Si} < \text{Fe}$ の順であり、カルシウムの塩化物は、他の金属塩化物よりも熱力学的に高温で安定である。このため、カルシウム含有量の多い石炭では、発生した塩化水素が塩化カルシウムとして固定されやすいため、コークス中塩素残留率が高くなると推察される。

赤外炉と実機を比較すると、同一のCaO濃度でも実機の方がコークス中塩素残留率が高い傾向にある。これは、赤外炉と比較して実機では石炭粒子表面からの発生ガスの拡散距離が長く、石炭およびコークスと接触する確率が高いため、発生した塩化水素ガスが CaCl_2 として再トラップされやすいためと考えられる。

3.5 熱処理温度・保持時間が塩素残留率に及ぼす影響

Fig. 7に熱処理温度と塩素残留率の関係を示す。図より、熱処理温度の上昇とともに塩素残留率が低下することがわかる。これはMianowskiら⁸⁾の結果と同様である。Fig. 8に、360℃での保持時間と塩素残留率の関係を示す。これより、保持しない場合の塩素残留率は70%であるが、360℃での保持時間が長いほど塩素残留率が低下し、17時間後には15%まで低下することがわかる。また、H炭のコークス中塩素残留率は昇温速度が遅いほど低くなった(10℃/minで29.7%から、5℃/minで17.4%)。これは、石炭からの塩素の脱離速度が遅く⁵⁾、昇温速度が遅く熱処理時間が長い方がより多くの塩素が脱離するためと考えられる。

Fig. 6 Relationship between CaO content in coals and chlorine residue ratio in actual coke oven

3.6 石炭と無機塩化物を共炭化した場合の塩素残留率

Table 3にNaClを1% F炭に添加した場合の試料中塩素濃度($\text{Cl}_{\text{coal} + \text{NaCl}}$)およびコークス中塩素濃度を示す。NaClを添加した場合、コークス中塩素濃度は極めて高い(4,320ppm)が、石炭由来塩素残留率がNaCl添加により変化しないと仮定すると、NaCl由来塩素の残留率は約半分程度(54%)しかないことがわかる。NaCl単独で同一の条件で熱処理した場合の重量減少は1.7%と極めて小さいことから、石炭との共炭化により無機塩化物からの塩素の脱離が促進されていると考えられる。

Herodら⁵⁾は、石炭中の塩素はHClとして脱離し、石炭から発生する水が水素源であろうと推察している。石炭をイナート雰囲気中で熱分解すると、石炭中のフェノール性水酸基の分解や水素結合の架橋形成反応により高温でも H_2O は発生し⁹⁾、

Fig. 7 Effect of heat treatment temperature on chlorine residue ratio (5°C/min)

Fig. 8 Effect of soaking time at 360°C on chlorine residue ratio of H coal

Table 3 Effect of NaCl and CaO addition on chlorine residue ratio

Coal	Additives		Chlorine		Residue ratio of chlorine derived from	
	NaCl (%)	CaO (%)	$\text{Cl}_{\text{coal} + \text{NaCl}}$ (ppm)	Cl_{coke} (ppm)	Coal (%)	NaCl (%)
F	0	0	210	97	34.6	—
F	0	5	210	213	80.8	—
F	1	0	6,280	4,320	34.6	54.0
F	1	5	6,280	7,120	80.8	95.4

Heat treatment condition: N_2 , 10°C/min, 900°C

H₂Oの発生極大が400～450℃となる例も報告されている¹⁰⁾。さらに、石炭中に含まれる鉱物質の中には、石膏やアルミノケイ酸塩などのように、高温で脱水反応が進行するものも存在する¹¹⁾。以上より、石炭との共炭化により無機塩化物からの塩素の脱離が促進された理由は石炭熱分解過程で生じたH₂Oが原因であると推定されるが、さらに詳細な検討が必要である。

また、NaClに加えてCaOを5%添加すると、コークス中塩素濃度が増大し、NaCl由来塩素の残留率が上昇することがわかる。

Fig. 9に熱処理温度と無機塩化物由来塩素の残留率の関係を示す。図より、熱処理温度の上昇とともに無機塩化物由来塩素の残留率は低下することがわかる。MgCl₂・6H₂OはNaClおよびCaCl₂に比べて分解しやすく、600℃ではほとんど分解して塩素が脱離してしまう。また、900℃においては、NaCl由来塩素の残留率がCaCl₂由来塩素の残留率よりも低い。これは、高温ではCaCl₂がNaClよりも安定であるためと考えられる。

Fig. 10に、360℃での保持時間と、無機塩化物由来塩素の残留率の関係を示す。これより、360℃での保持時間が長いほど無機塩化物由来塩素の残留率が低下することがわかる。360℃での保持により無機塩化物由来塩素の残留率が低下する理由は、この温度で石炭は徐々に熱分解が進行し、H₂Oが継続的に供給されるためと考えられる。

3.7 コークス化過程における原料炭中塩素の挙動

以上の結果をもとに、石炭中の塩素が熱分解過程においてどのような挙動を示すかをFig. 11のようなモデルで考えた。

a) 石炭中塩素の存在形態 (Fig. 11 a))

石炭中塩素の存在形態については、さまざまな説があるが、有機塩素（共有結合塩素）の存在については否定的な見方が強い¹⁾。これは、もともと有機塩素が存在するとの仮説は石炭中の一部の塩素が水に浸出しにくいという実験結果を根拠とし

ていたにもかかわらず、石炭を微粉碎して徹底的に浸出を繰返すことにより、石炭中塩素のほとんど全てが水に浸出することが示されたためである^{4) 6)}。

無機塩素の存在形態としては、①結晶性の無機塩化物 (base hydrochloride: NaCl, KCl, CaCl₂ など)、②有機塩酸塩 (organohydrochloride: 例えばアニリン塩酸塩など)、③石炭ミクロ細孔内水分中の塩化物イオンの3種類が考えられる。

Hugginsら³⁾はXAFS (X-ray absorption fine structure spectroscopy) を用いて石炭構造を検討し、石炭中に結晶性無機塩化物は非常に僅かしか観察されず、石炭中塩素のほとんどは有機塩素複合体 (特に第4級アンモニウムイオン: R₄N⁺Cl⁻ の構造) により石炭マセラルのミクロ気孔の表面に水中の塩化物イオンがトラップされていると述べている。また彼らは、塩素濃度が高く、第4級アンモニウムイオンが塩化物イオンを補足するのに不十分な場合には、カルボキシル基やフェノール基などの負に帯電した含酸素官能基により石炭表面で捕捉されたアルカリ金属などに塩素がトラップされている場合もあると述べている。また坪内ら¹²⁾も、石炭熱分解時に発生するHCl生成のピーク温度が、Hugginsら³⁾が用いた有機塩酸塩 (テトラサイクリン塩酸塩とセミカルバジド塩酸塩) の熱分解ピークと一致することから、石炭中に有機塩酸塩構造があることを示唆している。

一方でHodgesら¹⁾は、第4級アンモニウムイオンに塩化物イオンがトラップされた構造は陰イオン交換樹脂の構造に近く、強い相互作用のため塩化物イオンは水に浸出しにくく、石炭中のほとんどの塩素が水溶性であるという実験事実と矛盾していると述べており、石炭中塩素の主な存在形態は石炭ミクロ細孔内水分中の塩化物イオンであると推定している。

テトラサイクリン塩酸塩やセミカルバジド塩酸塩は水溶性であり、このような水溶性の有機塩酸塩がそのまま石炭中にあるとすれば塩素が水浸出されることと矛盾しないが、ここではFig. 11 a) に示すように、石炭中の塩素は、石炭ミクロ細孔内水分中の塩化物イオンとして存在する¹⁾ か、カルボキシル基

Fig. 9 Effect of heat treatment temperature on the residue ratio of chlorine derived from metal chloride (co-carbonized with H coal at 5 °C/min)

Fig. 10 Effect of soaking time at 360 °C on the residue ratio of chlorine derived from metal chloride (co-carbonized with H coal)

Fig. 11 Behavior of chlorine in coal during carbonization

やフェノール基などの負に帯電した含酸素官能基により石炭表面で捕捉されたアルカリ金属などにトラップされている³⁾と考えた。

b) 石炭マイクロ細孔内の水の蒸発 (Fig. 11 b))

温度が100℃を超えると石炭マイクロ細孔内の物理吸着水が蒸発してしまうため、石炭マイクロ細孔内水分中に存在する塩化物イオンは、一部は塩化ナトリウムや塩化カルシウムなどの金属塩化物の結晶として析出し、一部は石炭の細孔内表面にある正電荷に帯電した官能基あるいは原子にトラップされると考えられる。

c) 石炭の熱分解過程 (Fig. 11 c))

石炭の熱分解に伴いH₂Oが発生すると、石炭表面にトラップされた塩素はH₂Oと反応して塩化水素として脱離すると考えられる。また一方で、脱離した塩化水素の一部はCaと反応し、CaCl₂として再度トラップされると考えられる。

Herodら⁵⁾は、300℃で24時間保持すると40~60%の塩素が脱離し、石炭からの塩素の脱離はたいへんゆっくりとした反応であると述べており、石炭からの塩素の脱離が遅い理由は塩素(塩化物イオン)のマイクロ気孔内拡散が律速であるためとしている。一方で、本実験においても360℃で保持す

ると塩素残留率が低下したが、この温度では石炭の熱分解がゆっくり進行するので、H₂Oの供給が律速となり塩素がゆっくりと脱離するとも考えられる。今後、熱分解過程における塩素挙動に関しては、特に石炭マイクロ細孔内の物理吸着水が抜けた後における塩素の存在形態、および、石炭熱分解により生成するH₂Oと塩素の反応メカニズムの面から、さらに詳細な検討が必要である。

4. 結 言

冶金用コークス製造用原料炭中の塩素の定量、およびコークス炉での石炭乾留(石炭熱分解)過程における塩素の挙動について検討し、以下の結論を得た。

- ①用いた原料炭中の塩素濃度は約100~1,500ppmであり、原料炭中塩素の多くが水溶性の無機塩素である。
- ②コークス中の塩素は多くが水溶性の無機塩素であり、Ca含有量が多い石炭ほどコークス中への塩素残留率が高い。これは、熱分解過程で脱離した塩素が塩化カルシウムとしてコークス内にトラップされるためと考えられる。また実機製造コークス中の塩素残留率は赤外加熱炉で調整したコークスよりも高いが、これはガスの拡散距離が長く、トラップされる確率が高いためと考えられる。
- ③石炭熱分解過程における塩素の脱離は極めて遅く、昇温速

度、保持時間はコークス中の塩素残留率に大きな影響を及ぼす。

④無機塩化物を石炭と共炭化すると塩素の脱離が促進される。これは、石炭熱分解により生成する H_2O が関与していると推察されるが、今後詳細な検討が必要である。

文 献 ; References

- 1) Hodges, N. J., Ladner, W. R., and Martin, T. G., *J. Inst. Energy*, **56**, 158 (1983)
 - 2) Cross, P., Botting, A., Bircham, P., and Nicholls, K., *Mine Quarry*, **25** (5), 33 (1996)
 - 3) Huggins, F. E. and Huffman, G. P., *Fuel*, **74**, 556 (1995)
 - 4) Fynes, G., Herod, A. A., Hodges, N. J., Stokes, B. J., and Ladner, W. R., *Fuel*, **67**, 822 (1988)
 - 5) Herod, A. A., Hodges, N. J., Pritchard, E., and Smith, C. A., *Fuel*, **62**, 1331 (1983)
 - 6) Edgcombe, L. J., *Fuel*, **35**, 38 (1956)
 - 7) Daybell, G. N. and Pringle, W. J. S., *Fuel*, **37**, 283 (1958)
 - 8) Mianowski, A. and Koszorek, A., *Polish J. Appl. Chem.*, **39**, 295 (1995)
 - 9) 前一広, 日本エネルギー学会誌, **75**, 167 (1996) : Mae, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **75**, 167 (1996)
 - 10) 大内公耳, 本田英昌, 燃料協会誌, **40**, 845 (1961) : Ouchi, K., Honda, H., *Nenryo Kyokaishi*, **40**, 845 (1961)
 - 11) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, 石炭と重質油 その化学と応用 (講談社), p. 223 (1979) : Kamiya, Y., Sanada, Y., Tomita, A., *Sekitan to Jushitsuyu* (Kodansha), p.123 (1979)
 - 12) 坪内直人, 王 延輝, 大塚康夫, 第39回石炭科学会議予稿集, 171 (2002) : Tsubouchi, N., Wang, Y., Otsuka, Y., 39th Sekitankagakukaigi Yokoshu, p.171 (2002)
-