Yallourn褐炭の炭化過程における 微細孔隙構造の変化

目黒竹司*・岡本光弘*・鳥飼直親*

(昭和61年8月21日受理)

Variation of Micropore Structure of Yallourn Brown Coal during Carbonization

Takeshi Meguro*, Mitsuhiro Okamoto* and Naochika Torikai*

* Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering,
Yokohama National University; Tokiwadai, Hodogaya-ku,
Yokohama 240, Japan

In order to investigate the influence of carbonization conditions on the formation of microstructure of chars, the adsorption of carbon dioxide by the char samples prepared from Yallourn brown coal was carried out at 20°C. The parameter W_0 (micropore volume) and n in the Dubinin-Astakhov's equation were estimated from the adsorption isotherms.

As a result, the micropore volume W_0 of chars increased with increasing the heat-treatment temperatures up to approximately 850°C. Above 850°C, however, the value of W_0 decreased with increasing the heat-treatment temperatures. This seems to be caused by the thermal shrinkage of pores above 850°C. The increasing tendency of W_0 was observed with decreasing the heating rates, especially in the temperature range of about 400 to 600°C. Similarly, the char samples, prepared by heating rate of 1°C/min in the temperature range of 200 to 600°C, were obtained in the higher yield. As the conclusion of this study, it seems likely that heating rates is important factor to be required in carbonization, particularly in the temperature range of 200 to 600°C, to make the high W_0 char in the high char yeild.

KEYWORDS: Yallourn coal, micropore volume, char, carbonization Dubnin-Astakhov's equation

1. 緒 言

石炭を原料とした活性炭の製造に関する研究^{1),2)}は、これまで数多く行なわれてきたが、その多くは賦活に関する研究が主であり、原料石炭の炭化過程における微細孔隙構造の変化や、賦活過程での細孔発達に及ぼす炭化条件の影響について詳細に検討した例^{3),4)}は少ない。

著者ら⁵⁾⁻⁷⁾はオーストラリア産の Yallourn 褐炭を原料とした活性炭に関する基礎的研究を行っているが、本研究はその一環として行ったもので、Yallourn 炭の炭化に伴うマイクロポア容積の変化や収率と、昇温速度や

最高加熱温度等の加熱条件との関連を詳しく検討しようとしたものである。

なお、種々の石炭について、炭化物の微細孔隙構造と炭化条件との関係はいくつか報告⁸⁾⁻¹⁵⁾されており、Yallourn 炭についても、特に活性炭の製造を目的としたものではないが、その Char の気孔率や比重¹⁵⁾、みかけの容積変化¹⁶⁾、表面積¹⁷⁾等が若干報告されている。また最近、Yallourn 炭の接触ガス化時における物理的構造変化¹⁸⁾や、Yallourn 炭とその熱処理物の化学的構造変化¹⁹⁾についても検討されているが、しかし Yallourn 炭の炭化過程における微細孔隙構造変化について、系統的行われた研究報告は見当たらない。

* 横浜国立大学工学部物質工学科：〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

2. 実験

2.1 炭化物作製における昇温パターン

ブリケット状の Yallourn 褐炭を、8~16メッシュに粉碎し、空气中110°Cで2時間乾燥したものを炭化用試料とした。なお本実験に用いた石炭試料の工業分析値は、無水ベースで揮発分51.4%，固定炭素47.3%，灰分1.3%であった。

炭化用試料約5gをアルミナ製のつばに秤取し、縦型電気炉中の反応管(φ36×500mm)内に吊り下げ、高純度窒素を反応管の下部より導入して、以下に述べる種々の昇温パターンで加熱し、炭化物を作製した。なお、高純度窒素の流速は500cm³/minとしたが、300°Cから500°Cにかけての熱分解生成物の発生が激しい場合に限って、1000cm³/minの流速とした。

Fig. 1 Heat-treatment conditions of carbonization.

Fig. 1に昇温パターンを示す。(A)は炭化の最高温度の影響を調べる実験で、昇温速度は10°C/minとし、605, 710, 800, 920, 1020°Cまで昇温した後は、各温度で30分間保持した。(B), (C), (D)は炭化最高温度を800°Cとし、昇温速度と保持時間の影響を調べるためのもので、それぞれ1, 10, 40°C/minの昇温速度で800°Cまで加熱を行い、そのまま0~5時間保持させた。(E), (F)は昇温の過程で、さらに昇温速度を変化させた実験である。(E)は1°C/minで昇温し、440, 490, 590°Cに達した時点で、昇温速度を40°C/minに切り換え、800°Cまで昇温して30分間保持するパターンである。一方(F)は、40°C/minで昇温し、400, 525, 620°Cに達した時点で1°C/minに切り換え、800°Cまで昇温させて30分間保持した。なおすべての実験において、加熱終了後は直ちに反応管から電気炉を離し、できるだけ炭化物試料を急冷して、重量を測定した。

2.2 熱重量分析

前項で述べた炭化用試料をさらに粉碎し、150メッシュ以下に調整したものについて熱重量分析(TG)を行った。なお、本試料は空气中で調整したが、空気酸化をできるだけ避けるため、特別の乾燥は行わなかった。昇温速度は2°C/minと40°C/min、試料採取量350mg、雰囲気は純窒素気流中(500cm³/min)で行った。

2.3 二酸化炭素の平衡吸着測定

定容ガス吸着測定装置を用いて、吸着温度20°Cにおける炭化試料の二酸化炭素吸着等温線を、1~90kPaの圧力範囲で測定した。なお吸着に先立ち、炭化試料は280°Cの温度で1.4×10⁻³Paに達するまで脱気を行った。

吸着等温線については、(1)式のDubinin-Astakhov式^{20)~23)}に適用し、マイクロポア容積(W₀)を求めた。

$$W = W_0 \exp \left[- (A/E)^n \right] \quad (1)$$

但し、Aは吸着ポテンシャル[kJ/mol]で、 $A = RT \ln (P_0/P)$ である。なお、P₀は飽和蒸気圧、Pは平衡圧、Rは気体定数、Tは吸着温度、Wは圧力Pにおける吸着量と吸着相の密度(ρ)から算出した吸着空間[cm³/g]、Eは吸着の特性エネルギー[kJ/mol]、nは吸着系によって決まる定数である。なお、本研究の二酸化炭素吸着では、P₀=5725kPa、ρ=1.047g/cm³の値²⁴⁾を用いた。

3. 結果と考察

3.1 TG測定結果

Fig. 2にTG曲線を示す。2°C/minの結果における、約100°Cまでの重量減少(約6%)は、吸着水の脱離によるものと思われる。およそ200°C以上での減少は熱分解生成物の発生に基づくもので、380°C付近にピークが存在している。450°Cを超えると重量減少は緩慢になるが、これ以上の温度領域ではメタンや水素等を発生しながら残炭の炭素化が進行しているものと考えられる^{25), 26)}。

なお200°Cから500°Cにかけての熱分解反応(この反応を以後脱タールと表記する)は、(2)式²⁷⁾で表わされる。ここで反応次数を1と仮定し、FreemanとCarrollによる方法²⁸⁾で脱タールの活性化エネルギーを求めたところ、28kJ/molという値が得られた。

また40°C/minにおけるTGでは、脱タールのピークは430°C付近で、2°C/minの結果より50°C程度高温側にシフトした。

3.2 Dubinin-Astakhov 式の適用性

(1)式におけるnの値は吸着によって分子が失う自由度

Fig. 2 Thermogravimetry of Yallourn brown coal.
heating rate: 2°C/min and 40°C/min.

の数に相当するといわれており、通常の活性炭では $n = 2$ 前後であるが、分子ふるいカーボンのように分子径オーダーの均一な細孔を有するものでは、 $n = 3$ 程度となることが知られている²²⁾。本研究で得られた二酸化炭素の吸着等温線においては、 n は 2.1~2.3 の値をとることが認められた。また、炭化条件により n 値が変化するか否かを詳細に検討したところ、炭化における最高温度の影響を調べた Fig. 1(A)の結果においては、 n は各温度で変化することが認められたが、他の実験の結果においては、 n の変化は極めて小さいことが判明した。そこで、Fig. 1(A)以外の炭化物に対する吸着は $n = 2.2$ と固定して以下の解析を行った。

3.3 マイクロポア容積、炭化収率に及ぼす最高加熱温度の影響

Fig. 1(A)に示す加熱パターン、即ち昇温速度を 10°C/min と一定にして、最高加熱温度を 605~1020°C の間で変化させた場合の、最高加熱温度と W_0 値および炭化収率との関係は、Fig. 3 に示すような結果となった。最高加熱温度が高くなるほど、炭化物の W_0 値は大きくなるが、850~900°C において極大を示し、それ以上の温度では W_0 が減少する傾向を示した。一方炭化物の収率は最高温度が高くなるほど減少するが、800°C 以上ではほぼ一定となった。従って、800°C 以上の加熱における W_0 値の変化は主として熱収縮によるものと思われる。ところで、マイクロポア容積がこのような極大値を示すことは、他の石炭^{10),11)} や、セルロース²⁹⁾ の炭化物系においても報告されており、炭化物のマイクロポア容積は、脱揮発によって増大するが、脱タール後の加熱過程では

熱収縮が同時に起こるので、マイクロポア容積の増減は両者のかねあいになると考えられている。また、 n 値の変化を Fig. 4 に示すが、最高温度の上昇に伴い、 n 値は僅かではあるが直線的に減少する傾向が認められた。 n 値の減少は、マイクロポアの平均孔径が大きくなったことを示唆している²²⁾。 W_0 値の極大が見られる温度付近を過ぎても n は漸減しているが、このことは温度の上昇とともに熱収縮によって細孔径が縮小することと矛盾するように思われるが詳細は不明である。

Fig. 3 Changes of micropore volume (W_0) and yield of chars as a function of final heat-treated temperatures.

Fig. 4 Relationship between final heat-treated temperatures of carbonization and n parameter in D-A equation.

3.4 炭化物のマイクロポア容積と炭化収率に及ぼす昇温速度と保持時間の影響

Fig. 1(B), (C), (D)に示した加熱パターン、即ち800°C までそれぞれ 1°C/min, 10°C/min, 40°C/min の昇温速度で加熱し、800°C での保持時間を 0~5 時間の間で

変化させた場合、保持時間とマイクロポア容積との関係を Fig. 5 に示す。10°C/min と 40°C/min の条件で昇温した炭化物に着目すると、マイクロポア容積は保持時間の短いところでは変化が大きく、保持時間とともに増大し、その後は飽和に達する傾向が認められる。飽和に達する時間は昇温速度の大きいものほど長いが、このことは加熱過程で試料の内部構造の安定化が、昇温速度に追いつけないためではないかと思われる。従って、昇温速度の最も小さい 1°C/min の条件で得た炭化物は、800°C に達した時点で既に内部構造が物理的にも化学的にも平衡状態に近いのではないかと推測される。なお、昇温速度の最も小さい 1°C/min 炭化物の W_0 値が、最も大きいのは興味深い。一方、炭化収率と熱処理条件との関係は Fig. 6 に示す通りであるが、40°C/min, 10°C/min, 1°C/min と昇温速度が大きい順に収率は小さな

Fig. 5 Changes of micropore volume (W_0) as a function of holding time at 800°C.
heating rate / °C min⁻¹
● : 1, ▲ : 10, ■ : 40

Fig. 6 Changes of yield of chars as a function of holding time at 800°C.
heating rate / °C min⁻¹
● : 1, ▲ : 10, ■ : 40

値となった。これらの結果は、昇温速度が大きいと脱タール量も多少増えることを示していると思われるが、この点については次の項で触れる。

3.5 定速昇温の過程でさらに昇温速度を変えた場合

これまでの実験は、所定の温度まで一定の昇温速度で加熱したものであり、粘結炭の場合を除いて他の研究者^{8)-13),15),16)}による炭化実験も、ほとんどがこの種の昇温パターンで行われている。ところで、石炭の炭化過程は、脱タール領域と脱ガスに伴う炭素化領域の2つに大別できるが、これらの各領域での昇温速度が、炭化物のマイクロポア容積や収率にどのような影響を与えるかを知るには、これまでのような単一定速昇温法では不十分と考えられる。そこで本研究では、この点も検討するために Fig. 1 (E), (F) に示すような 1°C/min と 40°C/min の昇温速度を組み合わせた2通りの実験を行った。即ち昇温過程を前半と後半の2段階に分け、(E)は前半を 1°C/min で、後半は 40°C/min で加熱する方法であり、(F)は逆に前半は 40°C/min, 後半は 1°C/min としたものである。昇温速度を切り換えた温度と、炭化物の W_0 値との関係を Fig. 7 (a) に示す。なお、室温から 800°C まで全温度範囲を 1°C/min, あるいは 40°C/min で昇温した試料も昇温速度の変更を室温及び 800°C で行ったことと同等であるので、図中に併せてプロットした。

一方 Fig. 7 (b) は、昇温速度の切り換え温度に対して炭化収率をプロットしたものであるが、図から明らかなように、600°C 以上の温度領域では収率に及ぼす昇温速度の影響はほとんど認められない。また、室温から 600°C までの昇温速度を 1°C/min とした方が、炭化収率は高くなる傾向を示しているが、Fig. 2 で明らかなように約 200°C までの重量減少は僅かであることから、昇温速度が炭化収率に影響を及ぼす温度領域は、約 200~600°C と考えられる。この温度範囲は褐炭からの脱タール、脱ガスが盛んな領域であり、ここを高速で昇温すると、種々の熱分解反応が激しく進行するので、結果として炭化物の収率は低下するものと考えられる。

次に、昇温速度の切り換え温度と炭化物の W_0 値の関係について検討する。まず、Fig. 1 (E) の実験において、440°C 切り換え試料の W_0 値は、全域を 40°C/min で昇温した炭化物の W_0 値に近い。しかし、490, 590°C で切り換えた試料では、全域を 1°C/min で昇温した試料に近い W_0 値が得られた。従って、1°C/min と 40°C/min の昇温速度の差が炭化物の W_0 値に影響を及ぼすのは、400~600°C の間であり、この区間は小さな昇温速度とする方が、 W_0 値の大きな炭化物が得られると結論される。ところで、Fig. 2 に示す 2°C/min の TG の結果に

Fig. 7 (a) Relationship between W_0 and temperatures at which heating rates were varied.

- : Initial heating rate of 40°C/min was changed to 1°C/min at various temperatures < Fig. 1 (F) >
- : Initial heating rate of 1°C/min was changed to 40°C/min at various temperatures < Fig. 1 (E) >

においては、脱タールのピーク温度は約380°Cであったが、このことから1°C/minの場合の400~600°Cという温度は、脱タールのピーク付近から、残炭が炭素前駆体へ移行してゆく領域であると考えられる。

一方、40°C/minで昇温し、途中で1°C/minに切り換えて昇温した場合には、脱タールの最も激しい温度はそれぞれの試料によって異なると考えられる。一般に石炭の脱タールのピーク温度は昇温速度が大きいほど高温にずれることが知られている³⁰⁾。Fig. 2の40°C/minのTGにおいては、脱タールが極大になる温度は430°C付近であった。よって、切り換え温度400°Cでは、切り換えた直後で最も脱タールが激しく、525°Cでは脱タールはほぼ終了しており、620°Cでは脱タールは既に終了していたものと推定される。これらのうち、 W_0 値は400°C切り換え試料のみが全域を1°C/minで昇温した試料に近く、525、620°Cと高温で切り換えるほど W_0 値に減少している。よって、40°C/minから1°C/minへ切り換える実験においても、脱タールのピーク温度付近から600°C付近までを低速で昇温する方が、炭化物のマイクロポア容積は大きくなると結論される。

なお、Fig. 7の結果を総合すると、脱タールがピークに達するまでの温度領域では、マイクロポア容積は昇温速度に依存しないという結果が導かれる。Todaら¹⁰⁾は種々の日本炭について炭化温度と微細孔隙構造との関連

(b) Relationship between yields of chars and temperatures at which heating rates were varied.

- : Initial heating rate of 40°C/min was changed to 1°C/min at various temperatures < Fig. 1 (F) >
- : Initial heating rate of 1°C/min was changed to 40°C/min at various temperatures < Fig. 1 (E) >

を追及した結果、加熱処理炭のマイクロポア容積は400°C付近で極小となることを示したが、これはタールの湧出によって細孔が閉塞されるためと考察している。Yallourn炭の場合も脱タールのピーク温度付近では、同様の現象が起こるとすると、その時点では残炭の微細孔隙構造は1~40°C/minの昇温速度によらず同じではないかと推察される。そのため、脱タールのピーク温度までの昇温速度が、マイクロポア容積の増減に影響しない結果となったのであろう。続いて、そこからおよそ200°C高い温度までの昇温速度を小さくすると、残炭の熱分解に伴う芳香族縮合環の発達がゆっくりと進み、結果としてマイクロポアを構成する壁面が増したのではないかと考えられる。反対に高速で昇温すれば激しく熱分解してガス化する割合が多くなり、マイクロポアの量が減少したと思われる。従って、Yallourn炭を炭化してマイクロポア容積のできるだけ大きな炭化物を高収率で得るには、約200~600°Cの間を小さな昇温速度で加熱することが望ましいと結論される。

文 献

- 1) 渡 真治郎, “活性炭 基礎と応用” 炭素材料学会 (1975) p. 79-129.
- 2) J. S. Mattson and H. B. Mark Jr., “Activated Carbon”, Marcel Dekker Inc., New York,

- (1971) p.9.
- 3) 笠岡成光, 阪田祐作, 梅野 誠, 足立芳郎, 森下仁志, 日化. **1979**, 1569.
 - 4) 北川 浩, 工化 **74**, 1981 (1971).
 - 5) 鳥飼直親, 目黒竹司, 小宮山修一, 炭素材料学会第1回年会要旨集 (1974) p. 104.
 - 6) 目黒竹司, 鳥飼直親, 折戸文夫, 炭素材料学会第5回年会要旨集 (1978) p. 68.
 - 7) 目黒竹司, 竹内 仁, 岡本光弘, 鳥飼直親, 炭素材料学会第12回年会要旨集 (1985) p. 40.
 - 8) P. K. Singla, S. Miura, R. R. Hudgins and P. L. Silveston, *Fuel* **62**, 645 (1983).
 - 9) P. Chiche, S. Durif and S. Pregermain, *Fuel* **44**, 5 (1965).
 - 10) Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida and H. Honda, *Carbon* **8**, 656 (1970).
 - 11) S. Miura and P. L. Silveston, *Carbon* **18**, 93 (1980).
 - 12) Y. Toda, *Fuel* **52**, 99 (1973).
 - 13) 西岡 覚, 小田廣和, 横川親雄, 第20回石炭科学会議発表論文集 (1983) p. 174.
 - 14) 持田 勲, 長山勝博, 光来要三, 藤津 博, コークスサーキュラー **33**, 99 (1984).
 - 15) D. G. Evans and J. A. Hermann, *Fuel* **49**, 110 (1970).
 - 16) J. A. Dulhunty and B. L. Harrison, *Fuel* **32**, 441 (1953).
 - 17) 武田詔平, 窪田純一, 河端淳一, 佐藤春三, 石 栄煒, 千葉忠俊, 第20回石炭科学会議発表論文集 (1983) p. 85.
 - 18) 富田 彰, 結城好之, 東山和寿, 宝田恭之, 玉井康勝, 燃協誌 **64**, 402 (1985).
 - 19) Y. Ohtsuka, T. Nozawa, A. Tomita, Y. Tomai, and M. Hatano, *Fuel* **63**, 1363 (1984).
 - 20) V. A. Astakhov, M. M. Dubinin and P. G. romankov, *Teor. Osn. Khim. Tekhnol* **3**, 292 (1969).
 - 21) M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, "Molecular Sieve Zeolite II", Amer. Chem. Soc., Academic Press, Washington (1971) p. 69-85.
 - 22) 河添邦太朗, V. A. Astakhov, 川井利長, 江口良友, 化学工学 **35**, 68 (1971).
 - 23) M. M. Dubinin, "Adsorption-Desorption Phenomena", Edited by F. Ricca, Academic Press, London and New York (1972) p. 3-17.
 - 24) Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida, and H. Honda, *Fuel* **50**, 187 (1971).
 - 25) 木村英雄, 藤井修治, "石炭 化学と工業" (1979) p. 203-206.
 - 26) D. W. Van Krevelen and J. Schuyer, "Coal Science, Aspects of Coal Constitution" Elsevier Publishing Company (1957) p. 286.
 - 27) C. Y. Wen and S. Dutta, "Coal Conversion Technology", Edited by C. Y. Wen and E. S. Lee, Addison-Wesley Publishing Co., Inc. (1979) p. 159.
 - 28) E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).
 - 29) P. H. Brunner and P. V. Roberts, *Carbon* **18**, 217, (1980);
 - 30) D. W. Van Krevelen, F. J. Huntjens and H. N. M. Dormans, *Fuel* **35**, 462 (1956)