

## 石炭の基礎物性



坂輪光弘\*・真田雄三\*2

## Fundamental Properties of Coal for Its Utilization

Mitsuhiro SAKAWA and Yuzō SANADA

## 1. ま え が き

石炭の性質はどのくらいわかっているのだろうか。このような質問に対して、石炭の利用技術者はわかっている部分もあり、わからない部分もあるとの妙な返事が返ってくるであろう。わかっている部分とは何であるか。それは長年の経験から蓄積された膨大な技術（技能）の部分がかつたと言わせる部分であろう。一方わからない部分とは何であるのか。それは経験から一歩はずれた部分については答えが出せないと言うことであろう。

これは石炭研究の先達、村田<sup>1)</sup>が指摘しているように、石炭の研究は石炭自身の構造の複雑さにより、本来石炭の乾留、ガス化、液化過程は化学反応なのに技術者の関心を反応から遠ざけ、その技術を長く技能の世界に停滞させてしまった。そして多くの技術者にその技術が化学反応の応用であるとの意識さえ失わせてしまったからであろう。やはり我々はたとえ不完全であつてもわかる範囲でこれを解析することが化学技術者の任務であり、それを実行することでより質の高い石炭利用の技術にブラッシュアップされるはずである。

本稿では石炭がどのように研究されてきたか述べ、今後どのように研究すべきか、著者らなりの考えを述べたい。

## 2. 顕微鏡で見た石炭

石炭塊は外観を良く観察すると輝度の異なる層状の縞状組織を呈していることがわかる。さらに肉眼的に均一だと思われる部分でも顕微鏡的には微細な組織成分によって構成されている。これは根源植物の種々の部分が腐食され石炭になつたこと、その後の石炭化作用が加わつたことに起因している。

表1はJISで規定されている石炭組織成分の分類法である。JISでは岩石の分類にならつて石炭の組織成分(microlithotype)および微細組織成分(maceral)に分類している。maceral(マセラル)は石炭を構成する基

本的な成分であり、さらに性質の似たものをまとめて3つの微細組織(マセラル・グループ)にわけている。そしてこれらのマセラルは主に根源植物に依存している。

マセラル・グループ中で、ビトリニットは主として植物の木質部に由来している。エクジニットは孢子、花粉、種子、水藻類、樹脂質などに由来すると言われている。イナーチニットは菌類あるいはエクジニットやビトリニットの一部分が腐食化、石炭化に際して特殊な条件下におかれたために生成されたと言われている。

ビトリニット、エクジニットは通常、加熱すると溶融する。しかしイナーチニットは不溶融である。根源植物が同じでもその後の生成成熟期間の長さ、熟成条件によって石炭になつた時の性質は異なつている。この熟成期間の変化を調べるには、たとえば石炭中のビトリニットの反射率を求める方法がある。これは顕微鏡下でビトリニット成分に光を入射し、反射してくる光量の割合を測定することで行われる。

このように顕微鏡で見て、石炭を分類するには主に根源植物に依存する石炭組織成分と生成成熟期間の変化に

表1 石炭の微細組織成分および微細組織成分群 (JIS M 8816)

| 微細組織成分群<br>(マセラル・グループ) | 微細組織成分<br>(マセラル)                                     |
|------------------------|--|
| ビトリニット(V)              | テリニット(Tel)<br>コリニット(Col)<br>デグラディニット(Deg)            |
| エクジニット(E)              | スポリニット(Sp)<br>クチニット(Cut)<br>アルギニット(Alg)<br>レジニット(R)  |
| イナーチニット(I)             | ミクリニット(M)<br>スクレロチニット(Sc)<br>フジニット(F)<br>セミフジニット(SF) |

備考( )内の記号は、略称である。

昭和59年9月7日受付(Received Sep. 7, 1984)(依頼解説)

\* 新日本製鉄(株)製鉄研究センター 工博(Ironmaking Technology Lab., stationed at Hiyooshi, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*2 北海道大学工学部 理博(Faculty of Engineering, Hokkaido University)

対応するビトリニットの反射率の測定とによって行われる。

この顕微鏡下での石炭の分類法は現在の石炭利用技術の基礎になっていると言つても過言ではない。たとえば製鉄用コークス製造において、石炭の特性から、乾留後得られるコークスの品質を推定することが重要な検討課題である。この時、石炭中のビトリニットの反射率や組織成分からコークス品質（強度）を推定することが一般的に行われている。

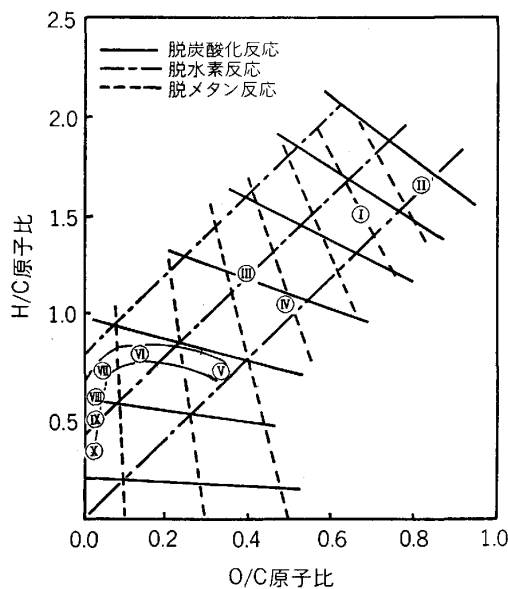
### 3. 石炭の化学特性

石炭を特性づけるのに、石炭を有機高分子として、解析する方法がある。もちろん石炭は複雑な混合物であるから純粋物のようにはつきりした化学構造がかけられるわけではない。しかし石炭の利用技術を考える時に、石炭の反応前後の質量バランス、反応熱などは本来有機物として考えないと解けない問題である。

#### 3.1 石炭の元素分析

石炭は元素分析すると、炭素、水素、酸素を主要構成元素としていることがわかる。

van KREVELEN<sup>2)</sup>は H/C と O/C の原子比で各種の石炭を表示した (図 1)。この線図 (コールバンドといわれる) から褐炭から無煙炭へと石炭化が進む過程は脱水、脱炭酸、脱メタン化による炭素濃縮反応である。したがって石炭中の灰分、水分を除いた有機質中の炭素の含有率は石炭化度を表す尺度となる。石炭化が進めば究極的には炭素 100% の黒鉛になる。



- |          |             |
|----------|-------------|
| I 木 材    | VI 低度れき青炭   |
| II セルロース | VII 中度れき青炭  |
| III リグニン | VIII 高度れき青炭 |
| IV 泥 炭   | IX 半無煙炭     |
| V かつ炭    | X 無煙炭       |

図 1 石炭の原子比より求めた特性化<sup>2)</sup> (コールバンド)

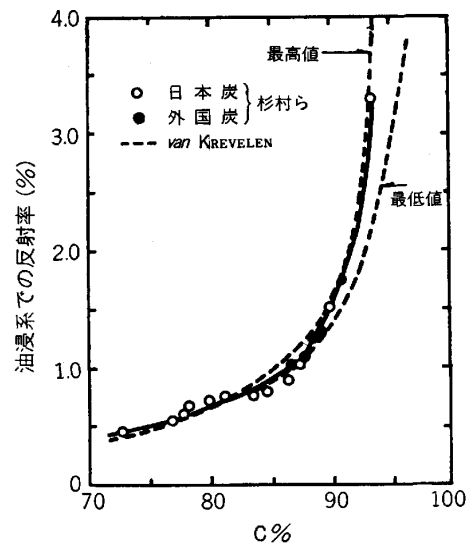


図 2 石炭中の炭素含有量 (C%) と反射率の関係<sup>3)</sup>

前章でビトリニットの反射率が石炭の熟成期間に関係すると述べた。石炭中の炭素含有量 (C%) と反射率との関係を示したのが図 2 である<sup>3)</sup>。このように炭素の含有量は反射率と良い対応がある。このことから石炭化度 (太古の植物が石炭化作用により石炭に転化した度合、褐炭から無煙炭への変化の度合) を表す尺度として、一般に炭素含有量と反射率が用いられている。

#### 3.2 石炭の官能基分析

石炭の化学特性、特に反応性を考える時に単に元素分析だけでなく、官能基の存在割合を調べる必要がある。

そのうちでも酸素含有官能基は石炭加熱時の熔融性に関係あると言われている。図 3 は石炭化度 (C%) と酸素含有官能基の存在割合を示したものである<sup>4)</sup>。石炭化度が進むにつれトータルの酸素量も減るが、炭素量が 85% 付近までは OH 基以外の官能基の減少がはげしい。

近年核磁気共鳴装置 (NMR) の進歩により、まだ官能基の定量分析には問題があるようだが、固体サンプルについても測定できるようになった。図 4 は NMR によって調べた石炭中の芳香族と脂肪族炭素の割合 (芳香族炭素分率 = 芳香族炭素量 / 全炭素量) を示したものである<sup>5)</sup>。石炭化度が進む (C% の割合が増す) につれ芳香族炭素の割合が増加してくることがわかる。

図 3、図 4 からおぼろげながら石炭化度が進むにつれ石炭の化学構造がどのように変化するのかわかってくる。石炭化度が進むにつれ脂肪族側鎖、ナフテン環、酸素含有官能基の割合が減少し、芳香族環の比率が増加する構造になつていくことが推察できる。

#### 3.3 石炭の平均化学構造

前述のとおり、石炭は複雑な高分子の混合物である。これを一つの化学構造で表そうとするなら平均化学構造で示すしかない。

表 2 は芳香族と脂肪族炭素の存在割合などから計算機

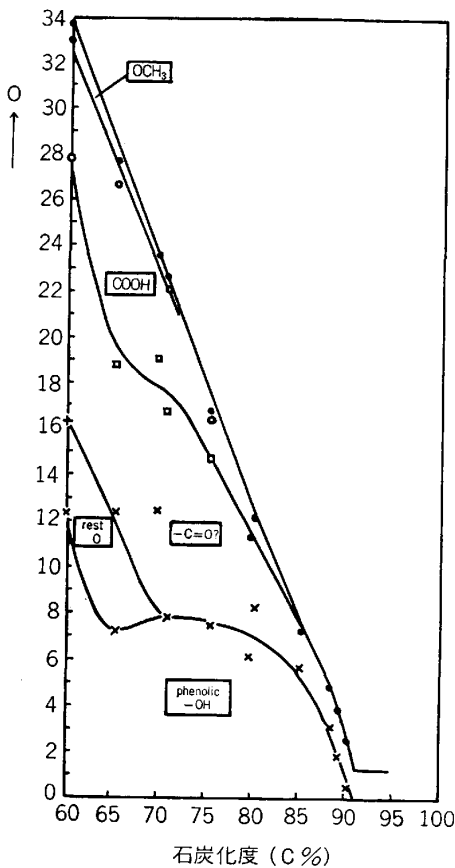


図 3 石炭中の酸素含有官能基の存在割合<sup>4)</sup>

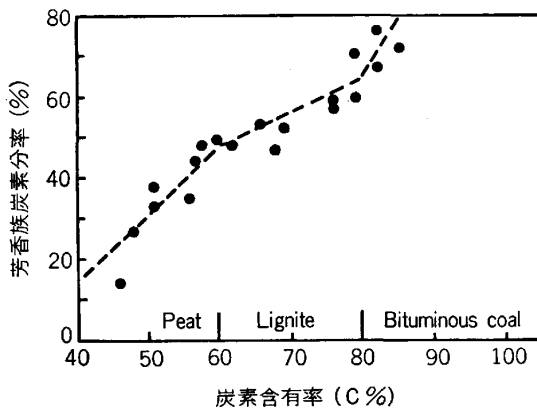


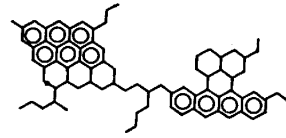
図 4 石炭化度 (C%) と芳香族炭素分率の関係<sup>5)</sup>

を使つて得た平均化学構造例である<sup>6)</sup>。大きな分子の塊が二つあり(重合度 2)、それぞれは芳香族環とナフテン環からなつている。さらに脂肪族側鎖が付いた構造になつている。

図 5 は最近の石炭関係の本に良く紹介されている WISER の石炭化学構造モデルである<sup>7)</sup>。このくらいになると何となく石炭の化学構造だと言う気になつてくる。しかしこれで一体何がわかるのだろうか。

このようなモデルを用いることは石炭利用技術を理解するのに有益であるが、あくまでも平均値であることに

表 2 石炭の平均化学構造例と化学構造指数<sup>6)</sup>



平均化学構造例

|                      |       |
|----------------------|-------|
| 重合度                  | 2.0   |
| ナフテン環と芳香族環の総数        | 16.0  |
| 芳香族環の総数              | 10.0  |
| ナフテン環の総数             | 6.0   |
| 縮合環を構成する炭素のうち、外周炭素の数 | 30.0  |
| 内部炭素の数               | 28.0  |
| 芳香族炭素数               | 40.0  |
| ナフテン環を構成する炭素数        | 18.0  |
| 脂肪族側鎖の炭素数            | 21.0  |
| 芳香族炭素分率              | 0.506 |
| 脂肪族側鎖の総数             | 6.0   |

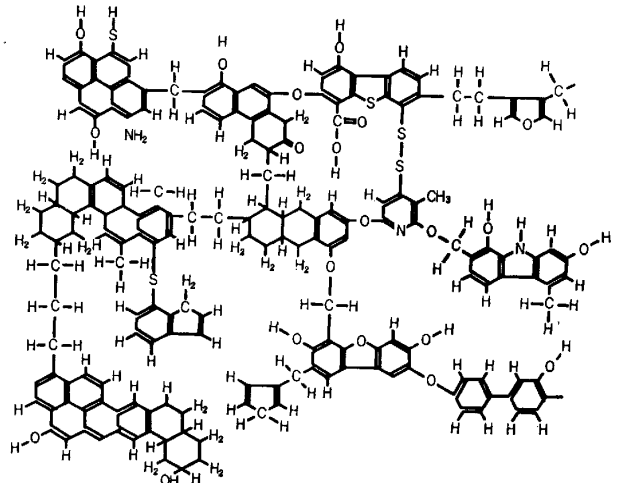


図 5 石炭の化学構造模型<sup>7)</sup>

十分に留意する必要がある。例えば私が一方の足を氷で冷やしたバケツにつけ、他方の足を熱湯につけていながら、両方の足の平均温度として 20°C であれば、“私は快適です。”と言うがごときである。したがって対象とする反応をもつともよく反映するパラメータは何か、それをまず摘出することが大切である。

### 3・4 石炭組織成分ごとの化学構造

石炭の平均化学構造を求めてもなかなか利用技術と結びつかない。そこで石炭を分離してその化学構造を調べることが行われている。石炭組織成分の化学構造を調べることは従来から行われていた。

図 6 は石炭組織成分ごとの元素存在比を調べたものである<sup>8)</sup>。エクジニットはビトリニットやイナートにくら

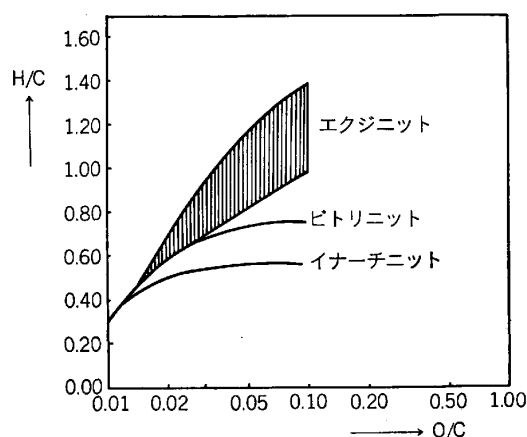


図 6 石炭組織成分ごとの元素分析値<sup>9)</sup>

表 3 固体 NMR (CP/MAS-NMR) で求めた石炭組織成分ごとの芳香族炭素分率<sup>9)</sup>

| 微細組織成分群<br>(マセラル・グループ) | 微細組織成分<br>(マセラル) | CP/MAS-NMR より求めた<br>芳香族炭素分率 |
|------------------------|------------------|-----------------------------|
| ビトリニット                 | コリニット            | 0.78                        |
|                        | 〃                | 0.81                        |
|                        | 〃                | 0.78                        |
| イナーチニット                | フジニット            | 0.91                        |
|                        | ミクリニット           | 0.78                        |
| エクジニット                 | レジニット            | 0.15                        |
|                        | スポリニット           | 0.73                        |

べて水素の存在割合が高い。

表 3 は固体サンプルの測定ができる核磁気共鳴装置による石炭組織成分ごとの芳香族炭素分率を示してある<sup>9)</sup>。

図 6, 表 3 から, 加熱時に熔融するエクジニットの構造は芳香族環の割合が少なく, 脂肪族の割合が多いことがわかる。一方, 加熱しても熔融しにくいイナートの構造は芳香族環の割合が多く, 水素含有量も少ない。

このあたりから石炭の溶解性に対する化学構造の特性が少しずつうかがいあがってくる。

#### 4. 石炭の物理特性

石炭の物理指数としては, X線回折で求めた構造<sup>10)</sup>, 硬度<sup>11)</sup>, 電気伝導度<sup>12)</sup>, 吸着性<sup>13)</sup>, 細孔状態<sup>14)</sup>, 磁気的性質<sup>15)</sup>などが調べられている。たとえばX線回折で求めた石炭の構造モデルを図 7 に示す。石炭化度が進むにつれ芳香族環が一定方向に配列するようになる。すなわち光学的, 機械的異方性が示されるようになる。

製鉄用コークス製造では従来から石炭を加熱した時の膨脹収縮性, 流動性, 揮発量などが調べられていた。そしてこれらの指数とコークス化性の関係については数多くの報告がなされている。

近年, 特定の石炭組織成分を微粉碎して乾留すること

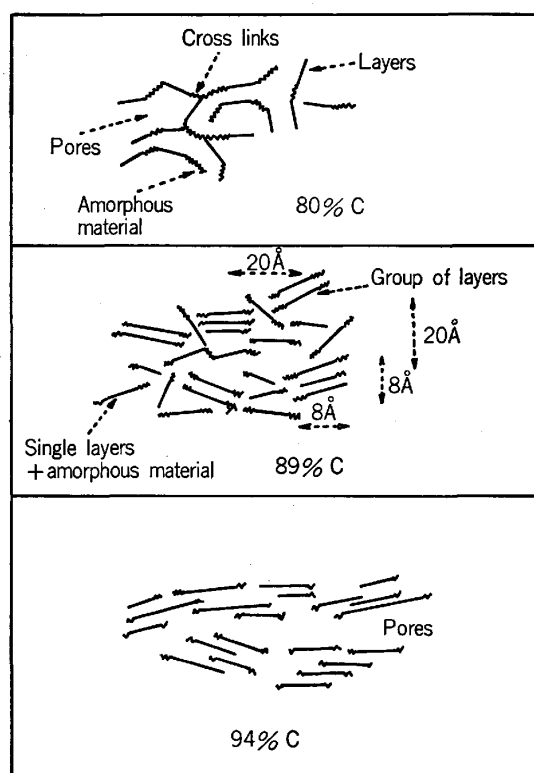


図 7 石炭の構造モデル<sup>10)</sup>

が行われているが, 選択的破碎分離にあつては, 各組織成分ごとの硬度, 摩耗性などは重要な因子になる。

石炭を油や水と混ぜ, スラリー状態で輸送する際の問題では油, 水などとのゲル化特性, ぬれ性などの界面特性が必要な因子である。

#### 5. 今後の石炭基礎物性

前章までで述べたように, たしかに石炭の基礎物性としては石炭を利用してきた長い歴史のなかで表 4 に示すように多くの研究がなされてきた。しかしこれらの基礎物性は本来相互に関連しているものが多く, 石炭の化学, 物理構造から説明できうるはずである。そしてそれらが完全に説明できるようになれば, それぞれの利用技術で独立にもついていた石炭の基礎物性値が一つの共通の物性値で語ることができる。さらに各利用技術における過程が化学反応としてとらえられるようになる。

##### 5.1 化学特性と石炭組織成分の関係

石炭組織成分の存在割合とビトリニットの反射率が石炭利用技術の基礎物性値として用いられている。

第 3 章第 4 節で述べたように石炭の組織ごとに詳細な分析を行い, その化学構造を明らかにしていけば, 従来顕微鏡で見ていた組織成分が化学構造として説明できる。このことはいわゆる“石炭屋”の話す言葉が“科学の世界”の共通の言葉になつていくことを意味する。そして今後の石炭利用技術の発展にかかせないものになつ

表 4 石炭利用技術の基礎特性値

| 利用技術              | 主製品     | 副製品           | 使用炭            | 基礎特性 (すでに分かっているもの) |                               |                       |
|-------------------|---------|---------------|----------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------|
|                   |         |               |                | 組織分析               | 化学特性                          | 物理特性                  |
| 乾留<br>(コークス化)     | コークス    | ガスタール<br>ピッチ  | 原料炭<br>(一部一般炭) | マセラル分析<br>反射率      | 工業分析<br>元素分析<br>灰分分析          | 流動性・揮発性<br>膨脹性        |
| 液化                | オイル     | チャー<br>ピッチ    | 一般炭            | マセラル分析             | 工業分析<br>元素分析<br>灰分分析<br>官能基分析 | 溶剤抽出性<br>粉砕性          |
| ガス化               | ガス      | チャー<br>タール    | 一般炭            |                    | 工業分析<br>元素分析<br>灰分分析          | 灰分融点<br>膨脹性<br>粉砕性    |
| 燃焼                | 熱<br>電力 | (フライ)<br>アッシュ | 一般炭            |                    | 元素分析<br>灰分分析                  | 灰分融点<br>発熱量<br>着火性    |
| (共通事項)<br>ハンドリング性 |         |               |                | マセラル分析<br>反射率      | 元素分析<br>灰分分析                  | 着火性・粉砕性<br>発火性・油との混合性 |

ていっくたろう。

5.2 化学特性値、物理特性値と反応特性

石炭を加熱するとある種の石炭は流動現象を示す。すなわちピトリニットの反射率がある範囲の石炭は流動する。この溶解する成分の化学構造はどのようなものなのだろうか。またピッチのような添加剤を加えるとさらに流動性が高くなる。この時は加熱時の石炭とピッチの間に新たな反応が起きているはずである。

石炭の風化現象は良く知られている。長期間石炭を放置すると著しくその流動性は低下する。しかもその流動性の変化は元素分析による酸素量では検出できない程度のわずかなものである。これは流動しやすい成分がわずかに変化したことにより、加熱時の反応が大きく変化してしまったことによるのであろう。

石炭の液化、ガス化についても同じようなことが言える。ある種の添加物を加えることでその液化収率が大きく変化する場合がある。これは水添反応過程が変わってしまったのかも知れない。

図7に示した石炭の物理構造モデルがさらに詳細になれば、石炭の気孔分布、油などとの“ぬれ性”、硬度、さらには電気的、磁氣的性質も説明できるようになる。

最近加熱下における分解反応を支配する因子の一つとして、石炭中の活性水素がとりあげられている<sup>16)</sup>。活性水素は分子内、分子間を移行可能な水素で石炭中に存在する全水素量からみるとごくわずかな量である。この活性水素はコークス化反応、液化反応をキャラクタライズする重要な因子の一つとして注目されてきた(図8<sup>17)</sup>)。

電子共鳴吸収装置 (ESR) や NMR から得られるラジカル濃度や緩和時間などから石炭の加熱変化<sup>18)</sup>、酸化反応<sup>19)</sup>を調べることも行われた。

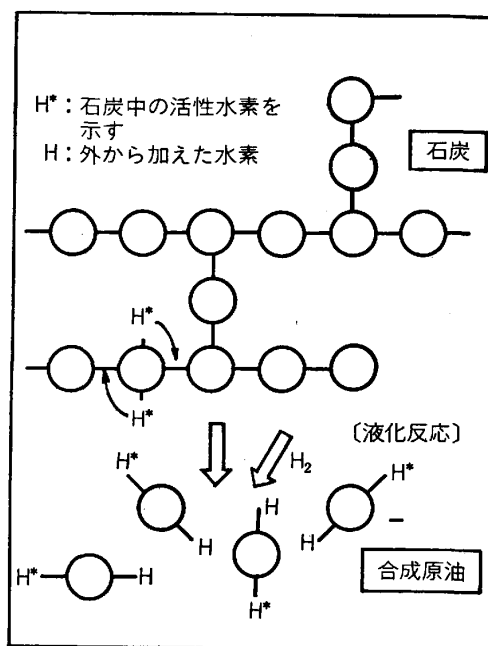


図 8 石炭液化過程における活性水素の役割<sup>17)</sup>

近年ピッチ類の加熱途中の生成物であるメソフェーズの検討が進んでいる。このメソフェーズは顕微鏡で見ると写真1に示すようにきれいな球状をしている。このメソフェーズが生成する過程はコークス組織に大きな影響を与えることがわかっている。すなわちメソフェーズが大きく成長し、合体すると光学的異方性の大きいコークス組織となる。そこでピッチ類の加熱時の挙動をこのメソフェーズ生成過程から検討する試みがある。

このメソフェーズの化学構造はどんなものなのか、そして生長、合体するとはどんな反応を伴うのか。

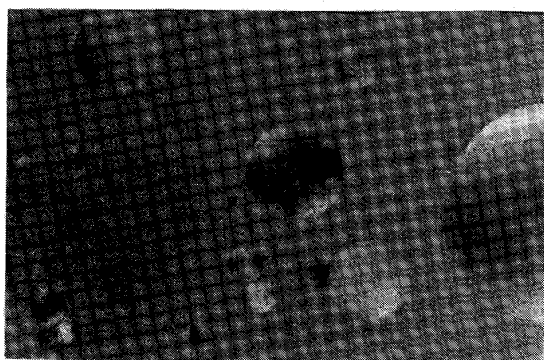
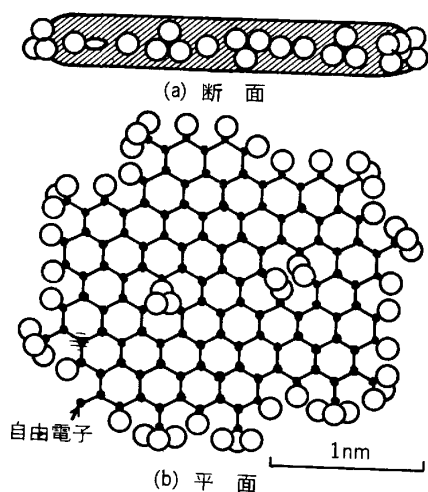


写真 1 メソフェーズの顕微鏡写真

図 9 メソフェーズを構成するラメラの化学構造模型<sup>20)</sup>

ZIMMER-WHITE<sup>20)</sup>はこのメソフェーズの分子モデルを図9のように描いた。持田ら<sup>21)</sup>もメソフェーズの化学構造を提案している。

このように利用技術面での大きな物理的、物性的変化(流動性、水添性、コークス組織の生成など)として理解するのみならず化学反応の面からとらえていく努力を行うことは今後の研究に欠くべからざるものである。

## 6. ま と め

石炭は本来高分子有機化合物であるからその構造が解析されれば、利用技術における変化過程は化学反応としてとらえられるはずである。しかし石炭があまりにも複雑すぎるため、このような研究の進め方があまり行われてこなかつたのではないかと思う。

そこで著者らなりの石炭研究の進め方を述べてみる。

まず石炭の組織成分ごとの化学構造の解析を一步一步と着実に進め、知見の深化をしていくことではないだろうか。近年、固体状態でも測定できるような有機分析装置の開発が進んでおり、それらを取り入れながら確実に行っていく必要がある。

次にそれと並行して石炭利用技術ごとにその変化過程

を化学反応の観点から調べていくことである。たとえばくり返しになるが、石炭を風化させるとそのコークス化性、流動性は著しく変化する。これを化学反応の観点から調べていけば、ある特定のかつ微量の成分が反応に決定的な影響を与えていることが見いだされるかも知れない。

このような研究の進め方により、各利用技術ごとにばらばらに得られていた経験的な特性値がどの技術にも共通なかつ科学的な特性値としてまとめられていくであろう。

ある日、工場長が反応炉内の温度を見ながら、今度は少し芳香族性の高い石炭を装入しようといひ、決して石炭銘柄名を言わない時代がくるであろうか。道は遠いが一步一步進んでいくしかないであろう。

## 文 献

- 1) 村田富二郎: 石油から石炭へ?(1974), p. 93 [横川書店]
- 2) D. W. van KREVELEN: Coal (1961), p. 115 [Elsevier Pub. Co.]
- 3) 木村英雄, 藤井修治: 石炭化学と工業 (1977), p. 68 [三共出版]
- 4) D. W. van KREVELEN: Coal (1961), p. 173 [Elsevier Pub. Co.]
- 5) J. M. DEREPPE, J. P. BOUDOU, C. MOREAUX and B. DURAND: Fuel, 62 (1983), p. 575
- 6) 片山優久雄, 真田雄三, 大内公早: 石油学会誌, 21 (1978), p. 175
- 7) W. H. WEISER: Proc. of EPRI Conf. on Coal Catalysis (1973), p. 3
- 8) D. W. van KREVELEN: Coal (1961), p. 412 [Elsevier Pub. Co.]
- 9) G. E. MACIEL, M. W. SULLIVAN, L. PETRAKIS and D. W. GRANDY: Fuel, 61 (1982), p. 411
- 10) P. B. HIRSH: Proc. Roy. Soc. (London) A. 226 (1954), p. 143
- 11) D. W. van KREVELEN: Coal (1961), p. 412 [Elsevier Pub. Co.]
- 12) J. SCHUYER and D. W. van KREVELEN: Fuel, 34 (1955), p. 213
- 13) 太刀川正一郎, 手島精一: 燃料協会誌, 35 (1956), p. 570
- 14) N. BERKOVITZ and H. G. SCHEIN: Fuel, 31 (1952), p. 19
- 15) H. HONDA and K. ŌUCHI: Fuel, 36 (1957), p. 159
- 16) 大谷杉郎, 真田雄三: 炭素化学の基礎 (1980), p. 217 [オーム社]
- 17) 真田雄三: 日経産業新聞, 昭和 59 年 3 月 15 日
- 18) M. SAKAWA, T. UNO and Y. HARA: Fuel, 62 (1983), p. 585
- 19) 横野哲朗, 宮沢邦夫, 真田雄三: 第 47 回石炭科学会議発表論文集 (1980), p. 8
- 20) 大谷杉郎, 真田雄三: 炭素化学の基礎 (1980), p. 159 [オーム社]
- 21) 持田 勲, 光来要三, 竹下健次郎: 化学工業, 31 (1980) 3, p. 30