

# 石炭の高温溶剤抽出物を利用した劣質炭からの コークス製造

蘆田 隆一\*・中井 敏隆\*・中川 浩行\*・三浦 孝一\*

Production of Metallurgical Coke from Low Grade Coals by Utilizing the Coal Extract Obtained at 350°C

Ryuichi ASHIDA, Toshitaka NAKAI, Hiroyuki NAKAGAWA and Kouichi MIURA

**Synopsis :** We have recently presented a new coal solvent extraction method that enhances the extraction yield dramatically. The method extracts coal using a flowing stream of a non-polar solvent such as tetralin under 10 MPa at 350°C. The extract yield reached 65 to 80% for bituminous coals at 350°C, and the extract was separated into about 25 to 40% of soluble fraction at room temperature (soluble) and about 40% of solid fraction which precipitated from the extract at room temperature (deposit). It was found that the soluble and the deposit were almost free from inorganic materials. In this paper we clarified by the thermomechanical analyses that the extracts had remarkable fusibility when heated. To utilize the characteristics of the extract, we investigated the possibility to produce metallurgical coke from slightly caking or non-caking coal by carbonizing it with the extract (5 to 1 mixing ratio). The carbonized material obtained by the co-carbonization was much harder than that prepared from coal itself even in the case of non-caking coal, indicating the possibility of producing metallurgical cokes from only slightly caking coals or non-caking coals. We also succeeded in preparing mesophase from the extract. This suggested the possibility of utilizing the extract as a feedstock of high performance carbon materials.

**Key words :** solvent extraction of coal; metallurgical cokes; low grade coals; high performance carbon materials.

## 1. 緒言

我々はこれまでに、溶剤流通型の抽出装置を用いた新規石炭溶剤抽出法を提案し、石炭の抽出率を大幅に向上させることに成功した<sup>1-3)</sup>。提案法では無極性のテトラリンを抽出溶剤とし、350°C、10 MPaにおいて石炭を抽出する。この方法により、瀝青炭が65~80%も抽出され、抽出物は高温での溶解成分のうち室温で析出する成分 (Deposit) と溶解する成分 (Soluble) に分かれることを明らかにした。また、抽出物は灰分をほとんど含んでいないため、様々な用途に利用できる可能性が示された。

本論文では、提案抽出法で得られた石炭抽出物の有効利用法の1つとして、抽出物が著しい溶融性を示すことに着目し、単独では製鉄用コークスの原料にならない劣質な石炭に析出物を添加して乾留することで、劣質炭のみからのコークス製造を試みた。製鉄用コークスは、瀝青炭の中でも粘結性の比較的高い粘結炭と微粘結炭の配合炭から製造されている。しかし、そのような石炭、特に粘結炭は他の石炭に比べ高価で、将来的には供給がひっ迫するとともに一層価格が高騰すると推測される。現在、非微粘結炭の配合割合の大幅な拡大を目指して、SCOPE21<sup>4)</sup>に代表される新規コークス製造技術の開発が進められているが、これらの方法でも50%程度は粘結炭を使用しなければならない。

そこで、本研究では、非微粘結炭単味からのコークス製造に挑戦した。

さらに、得られた抽出物が軟化溶融性を示す特性を活かして、それを機能性炭素材料の原料として用い得るか否かを検討した。すなわち、炭素繊維をはじめ、高表面積活性炭、電池電極、高密度炭素体など種々の高機能性炭素材料の原料となる物質は炭素化段階にメソフェーズと呼ばれる液晶を生成し、その生成如何が炭素材料の性能に大きく影響することが知られている。通常、メソフェーズは純物質から合成された異方性ピッチから調製されている<sup>4,5)</sup>が、本研究では豊富に存在する石炭から少量のエネルギー投入で得られた抽出物からメソフェーズを生成できるか否かを検討した。

## 2. 実験

### 2.1 抽出実験

#### 2.1.1 試料と溶剤

原料石炭として、インドネシア産の亜瀝青炭で非粘結炭の Adaro (AD) 炭、微粘結炭の Prima (PR) 炭、南アフリカ産の亜瀝青炭で微粘結炭の Witbank (WT) 炭、およびアルゴンヌ標準炭の瀝青炭で粘結炭の Pittsburgh #8 (PITT) 炭を用いた。用いた石炭の元素分析値および工業分析値を

Table 1. Ultimate and proximate analyses of coal samples used.

Coal (Abbreviation)	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Prox. Analysis [wt%, d.b.]		
	C	H	N	O (diff.)	FC	VM	Ash
Adaro (AD)	73.1	5.1	1.1	20.8	51.7	46.5	1.8
Prima (PR)	76.3	5.5	1.4	16.7	53.2	41.4	5.4
Witbank (WT)	82.7	4.5	2.2	10.6	59.1	32.9	8.0
Pittsburgh #8 (PITT)	83.2	5.3	1.6	9.9	52.9	37.8	9.3

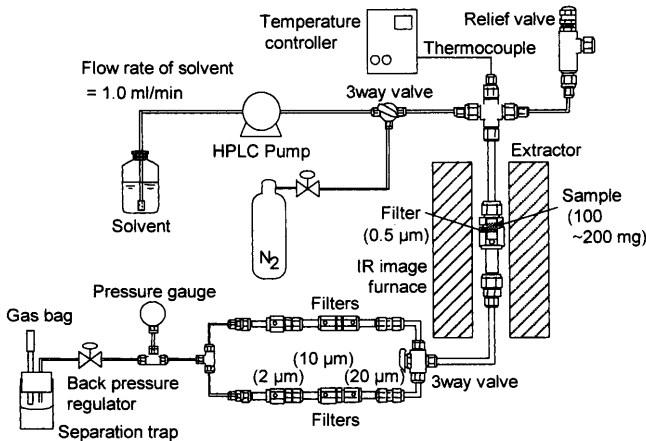


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus used for extraction in a flowing solvent.

Table 1 に示す。

抽出溶剤として、無極性溶剤であるテトラリンを用いた。

### 2.1.2 抽出実験方法

Fig. 1 に抽出実験に用いた溶剤流通型抽出装置の概略図を示す。100~200 mg の試料を Swagelok 製の抽出器内の直径 11.2 mm, 孔径 0.5 µm のフィルター上に充填し、溶剤を HPLC ポンプ (Shimadzu; LC-10ATvp) により 1 mL/min で連続的に抽出器に供給した。背圧弁 (TESCOM; Model 26-1722-24) を用いて、系内の圧力を 10 MPa に調節した後、抽出器部分を炉により 10°C/min で 350°C まで昇温し、350°C で 90 分保持した。抽出器の温度で抽出された石炭中の成分は、抽出温度では溶剤に溶解しているが、抽出器から出た後室温まで冷やされる間に、その一部が固体として析出する。このようにして析出した成分を本稿では析出物 (Deposit) と呼ぶ。この析出物を抽出器の後流、背圧弁前に設けられた 3 つのフィルター (孔径 20, 10, 2 µm) により捕集した。これらのフィルターを通過した析出物は室温でも溶剤に溶解している成分とともに回収瓶に回収した。室温で溶剤に溶解している成分をここでは溶解成分 (Soluble) と呼ぶ。生成ガス (Gas) は回収瓶に繋がれたガスバッグに捕集した。実験終了後、抽出器を大量の水に浸して急冷し、系内の圧力を解放した。その後、流路を窒素でパージし、反応系に残存する溶解液をすべて回収瓶に回収した。抽出器中に残る不溶残渣 (Residue) と析出物もそれぞれを回収し、これらに残存する溶剤を除くためベンゼンで 3 回超音

波洗浄してから、150°C で 5 時間真空乾燥した後、重量を測定しそれぞれの収率を求めた。なお、これらを洗浄後のベンゼンは無色透明のままであり、この操作で溶剤以外の成分はほとんどベンゼンには溶けなかったと判断される。ガスバッグに捕集した生成ガス (Gas) については、これをガスクロマトグラフで分析し、C6 より分子量の小さい成分を定量した。溶解成分の収率は、残渣、析出物、ガスの収率から差によって求めた。また、溶解成分を含む溶剤に大過剰の n-ヘキサンを混ぜることでその一部を固体として析出させた。この固体成分を TS-HI と呼ぶ。

### 2.1.3 生成物の分析方法

抽出で得られた各成分の加熱に伴う溶融挙動、塑性変化挙動を熱機械分析装置 (Shimadzu; TMA-50) を用いて測定した。この測定に際しては、内径 5.2 mm, 高さ 6.0 mm のセル内に厚さ約 1 mm に試料を充填し、それに直径 4.3 mm のロッドによって 10 g の一定荷重を加えながら、窒素雰囲気下で 10°C/min で 550°C まで加熱し、試料層にロッドが押し込まれる深さを連続的に測定した。抽出で得られた各成分の熱分解挙動を調べるため、各試料を窒素雰囲気下で 10°C/min で 900°C まで加熱したときの熱重量変化曲線を熱天秤 (Shimadzu; TGA-50) を用いて測定した。また、析出物の分子量分布をレーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析計 (Shimadzu/Kratos; KOMPACT-MALDI-II) を用いて測定した。

## 2.2 コークス化実験

### 2.2.1 試料

コークス化実験の試料として、石炭 (AD 炭, PR 炭, WT 炭) と、これらの石炭とそれぞれの石炭から 2:1 の溶剤抽出によって得られた析出物の混合物 (石炭/析出物質量比=5/1, 一部 10/1) を用いた。析出物はふるい分けし、粒径が 150 µm 以下のものをそのまま実験に用いた。石炭試料は 74~350 µm に粉碎して用いた。

### 2.2.2 コークス化実験方法

Fig. 2 にコークス化実験装置の概略図を示す。内径約 1 cm の SUS 製管内の石英ウール上に試料約 2 g を充填し、試料層の中心に熱電対を設置した。反応器下部は密閉し、反応器上部にはヘリウムを 300 mL/min で流した。熱電対が電気炉の中心にくるように反応器を設置した。反応器を 10°C/min で 900°C まで昇温し、30 分保持した。冷却後、回収した試料を 5 mm 角に切断し破壊強度測定に供した。破壊強度測定では、降下するロッドが試料を破壊する瞬間の荷重をロードセルにより測定し、これを荷重のかかる面積で除して破壊強度とした。

### 2.2.3 熱分析

コークス化実験に使用した試料の軟化溶融挙動を調べるために 2.1.3 で述べた方法で熱機械分析を行った。また、コークス化実験に用いた試料の熱分解挙動を調べるため、各試料を窒素雰囲気下で 10°C/min で 900°C まで加熱した

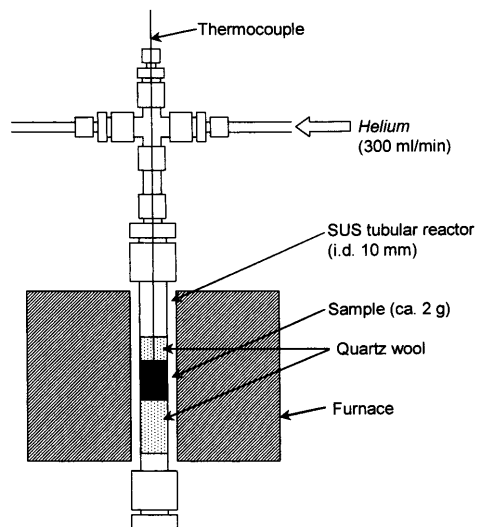


Fig. 2. Schematic of experimental apparatus used for carbonization.

ときの熱重量変化曲線を熱天秤 (Shimadzu; TGA-50) を用いて測定した。

### 2.3 メソフェーズ生成実験

試料として、2.1の抽出実験によって得られた析出物およびTS-HIを用いた。

約0.8gの試料をPyrex製の試験管型反応管(内径20mm)に入れ、反応管上部にヘリウムを50mL/minで流した。電気炉を用いて3°C/minで所定温度(350~420°C)まで加熱し、20時間保持した。試料が溶融する温度以上では攪拌しながら熱処理した。反応器を常温まで冷却した後に試料を回収し、エポキシ樹脂中に固めた。試料を樹脂ごと研磨し、研磨面を偏光顕微鏡により観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 抽出物の収率

流通型反応器を用いた高温溶剤抽出法により各石炭試料を抽出したときの各成分の収率をFig. 3に示す。石炭種により抽出物の収率は大きく異なり、PITT炭は70%も抽出された。最も低ランクなAD炭でも抽出率は49%に達したことから、本抽出法は抽出物を高収率で回収するのに有効であると言える。微粘結炭のPR炭からは析出物が33%もの収率で得られたのに対し、同じく微粘結炭のWT炭からは析出物が17%しか得られず、この値はむしろ非粘結炭のAD炭の析出物収率(15%)に近かった。溶解成分の収率はPR炭で23%、WT炭で24%とほぼ同じであったが、非粘結炭のAD炭では粘結炭のPITT炭の31%を上回る34%にも達した。このように石炭種によって抽出率や溶解成分の収率と析出物の収率の比が大きく異なるのは、それぞれの石炭を構成する成分の分子量分布や化学構造が異なることによると考えられる。

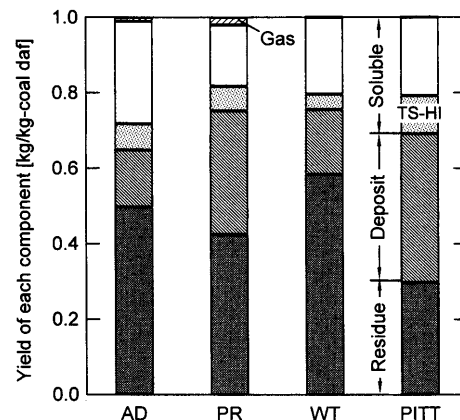


Fig. 3. Yields of gaseous product, soluble, TS-HI, deposit and residue for four kinds of coals through the extraction at 350°C.

### 3.2 抽出物の溶融性

各石炭から抽出実験で得られたTS-HI、析出物、残渣の溶融挙動を調べるために、熱機械分析を行った。この分析は、加熱中の固体試料層にロッドが押し込まれる深さを連続的に測定するものである。加熱中に試料が溶融すれば、ロッドが試料を突き抜けて試料セルの底に到達する。Fig. 4(a)~(d)に各成分の熱機械分析曲線を示す。図の縦軸は、ロッドの位相変化を試料層の初期厚さで除して規格化したものである。Fig. 4の位相変化が試料の溶融によるものか、試料の気化や熱分解に伴う重量減少によるものかを判断するために、熱機械分析と同じ条件で各成分の熱重量変化曲線を測定し、その結果をFig. 5(a)~(d)に示した。これらの図より、PITT炭以外の石炭と全ての石炭から得られた残渣では、重量減少に対応してロッドの位相が変化している。これは、単に揮発分の生成によって試料体積が減少し、ロッドが降下したことを意味している。よって、これらの試料は溶融性を示さなかったと判断できる。一方、全ての石炭から得られたTS-HIと析出物では、重量減少がほとんどない温度域でロッドの位相が変化し始めていることから、これらの試料で測定された熱機械分析曲線はほぼ試料の溶融によるものと判断でき、さらにロッドがセルの底に到達していることからこれらの試料が完全に溶融したことがわかる。このことは、粘結炭のみならず微粘結炭や非粘結炭中にも溶融する成分が存在することを意味し、本抽出法がこれらの石炭から溶融する成分を回収するのに有効であることを意味している。また、PITT炭では原炭が溶融するのに対して、残渣が溶融しなかったことから、PITT炭が溶融するのは、抽出物あるいは抽出物中に含まれる溶融する成分が溶融しない成分を溶解するからであると考えられる。一方、石炭内に溶融する成分があるにも関わらず、微粘結炭や非粘結炭が溶融しないのは溶融する成分の量が少ない、あるいは溶融する成分の溶融しない成分に対する溶解力が小さいためと考えられる。したがって、溶融する

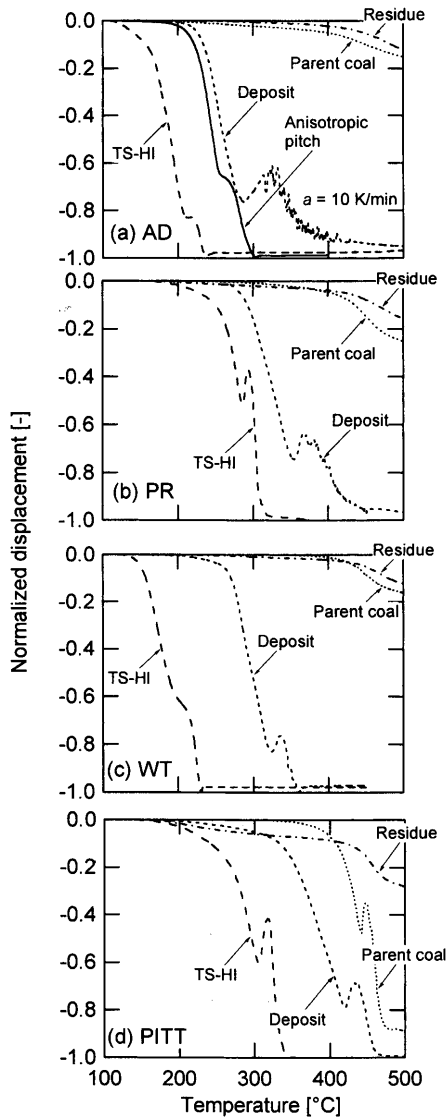


Fig. 4. Comparison of thermomechanical analysis curves of TS-HI, deposit, residue, and the parent coal for AD coal (a), PR coal (b), WT coal (c) and PITT coal (d) during the pyrolysis.

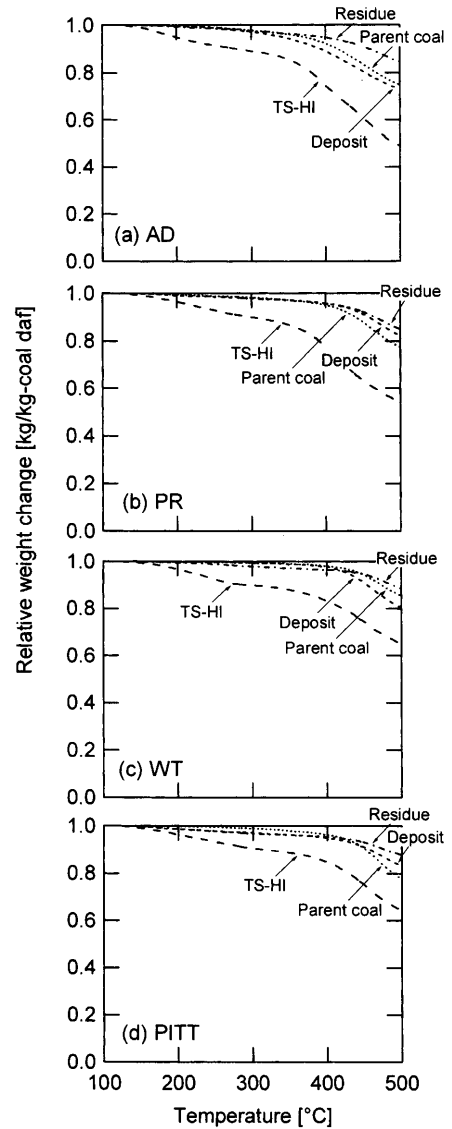


Fig. 5. Comparison of weight decreasing curves of TS-HI, deposit, residue, and the parent coal for AD coal (a), PR coal (b), WT coal (c) and PITT coal (d) during the pyrolysis.

成分を増してやれば非微粘結炭も熔融性を示すようになると推察される。













次に、熱機械分析曲線の炭種による相違をより注意深く検討してみる。TS-HIの分析曲線は炭種により大きく異なった。予想に反して、微粘結炭であるWT炭のTS-HIが最も低い140~230°Cの温度域で熔融しロッドに押し退けられた。AD, PR, WT炭のTS-HIが熔融し押し退けられる温度域は異なるがいずれも狭い温度域で押し退けられた。これに対して粘結炭であるPITT炭のTS-HIはこれに比べて広い温度域でゆっくりと押し退けられる挙動を示した。これらの結果は、当然のことではあるがTS-HIの構成成分すなわち石炭を構成する成分の化学構造や分子量分布の相違に由来するものと判断される。一方、析出物が熔融し押し退けられる温度域は炭種により余り大きく異ならなかったが、やはりPITT炭の析出物が最も広い温度域で押し退

Table 2. Softening temperatures of TS-HI and deposit obtained from four kinds of coals by the extraction at 350°C.

Parent coal	Softening temperature [°C]			
	Raw coal	TS-HI	Deposit	Residue
Ad	404	160	232	434
PR	418	256	286	430
WT	420	153	268	433
PITT	412	265	343	434

けられた。

これらの熱機械分析曲線から、熔融性の指標として常法に従い各フラクションの軟化点を推定した結果をTable 2に示す。表より、AD炭とWT炭から得られたTS-HIの軟化点は160°Cと153°Cと比較的近く、両者を構成する成分が大きくは異なることを示唆している。また、PR炭

Coal	Additive			
	None	AD deposit	PR deposit	WT deposit
AD	 X	 $\Delta$	 X	 $\circ$ (6.1)
PR	 $\Delta$	 $\Delta$ (0.5)	 $\circ$ (2.9)	 $\circ$ (2.1)
WT	 $\Delta$	 $\circ$ (16.4)	 $\circ$ (10.4)	 $\circ$ (22.7)

$\circ$ : caking,  $\Delta$ : slightly caking but easily breakable,  $\times$ : not caking at all  
The figures in the brackets are the values of mechanical pressure needed to break the caking char [MPa].

Fig. 6. Caking degree of the char prepared from the mixture of coal and deposit at 900°C.

とPITT炭のTS-HIの軟化点は256°Cと265°Cと近かったが、上述のようにPITT炭のTS-HIが押し退けられる温度域が他のTS-HIと比べてずっと広がったことから、PITT炭のTS-HIは他のTS-HIとは化学構造、分子量分布が相当異なると考えられる。一方、析出物の軟化点は、AD炭、PR炭、WT炭で232°C、286°C、268°Cであったが、PITT炭では343°Cと最も高い値であった。

Fig. 4(a) 中の実線は炭素繊維の製造に用いられているナフタレンピッチ<sup>4,5)</sup>の熱機械分析曲線である。この分析曲線を抽出物のそれと比較すると、AD炭のTS-HIやWT炭のTS-HIの熱機械分析曲線はナフタレンピッチのそれに類似していた。これより、炭種を選定すれば提案抽出法によって得られた抽出物を高機能炭素材料源として用いる可能性があることが示唆された。

### 3.3 抽出物を利用したコークス製造

微粘結炭や非粘結炭内にも溶融する成分が存在することを先に述べたが、これらの石炭は溶融成分が少ないため、あるいは溶融する成分の溶融しない成分に対する溶解力が小さいためにコークス化しないと考えられる。そこで、ここでは抽出物が顕著な溶融性を示すことを利用して、単独ではコークスの製造に利用できない劣質な石炭に析出物を添加することによりコークスの製造を試みた。具体的には、AD、PR、WT炭から得られた析出物をAD、PR、WT炭の原炭のいずれかに添加（石炭/析出物質量比=5/1）した試料を乾留し、それらの強度を測定することでコークス化の可否を検討した。Fig. 6に得られた結果をまとめた。

微粘結炭のPR炭、WT炭それぞれ単独の乾留物は、一部は塊状となったが非常に脆かった。PR炭、WT炭にそれぞれ自身の析出物を添加して得られた乾留物は塊状となり、特にWT炭/WT炭析出物の乾留物の破壊強度は22.7MPaにも達した。一方、非粘結炭のAD炭単独の乾留物は粒子同

士が全く融着しなかった。AD炭/AD炭析出物からの乾留物も一部が固まったが、かなり脆かった。

次に、異なる石炭からの抽出物を添加した結果を検討する。まず、AD炭/WT炭析出物の乾留物は硬い塊状（破壊強度6.1MPa）となった。しかし、AD炭/PR炭析出物の乾留物はほとんど塊化しなかった。PR炭/WT炭析出物の乾留物（破壊強度2.1MPa）は全体が固まっていたが、PR炭/AD炭析出物の乾留物（破壊強度0.5MPa）は一部固まっている程度であった。また、WT炭/AD炭析出物（破壊強度16.4MPa）、WT炭/PR炭析出物（破壊強度10.4MPa）からも十分硬い乾留物が得られたが、強度は前者の方が大きかった。

ちなみに、得られた乾留物の破壊強度は、いずれも実際のコークス炉で製造されたコークスの破壊強度32.2MPaより小さかったが、本実験で作製した乾留物もコークス炉スケールで製造すると強度が増大すると考えられる。実際、コークス原料に用いられている粘結炭のGoonyella炭からコークス炉で試験的に作られた乾留物の破壊強度が25.0MPaであったのに対して、Goonyella炭から本実験方法で作製した乾留物の破壊強度は10.8MPaにしか達しなかった。よって、本研究で同程度の破壊強度を示したWT炭に析出物を添加した試料は十分コークスになり得ると言える。

また、WT炭とWT炭析出物を石炭/析出物質量比=10/1で混合し乾留物を作製したところ、破壊強度は11.3MPaと混合比5/1の場合の破壊強度22.7MPaの半分となった。このことより、析出物の添加量が大きいほど乾留物の強度も大きくなることが明らかとなった。よって、WT炭に析出物を添加した試料以外の硬い乾留物が得られた組み合わせでも、析出物の添加量を増やせば強度は増大しコークスとなり得る可能性はある。

これらの結果より、提案抽出法を用いることで、AD炭のような粘結性を持たない、これまでコークスの原料になり得なかった非常に安価な石炭をもコークス製造に利用できる可能性が示された。

次に、析出物添加の効果が原炭と析出物の組み合わせによって異なる理由を考察する。上に述べたように、AD炭、WT炭に析出物を添加した場合、その効果はWT炭の析出物を添加したときに最も大きく、次にAD炭の析出物を添加した場合が続き、PR炭の析出物を添加した場合の効果が最も小さかった。この原因を検討するため、析出物の性状を調べた。本研究のように比較的ランクの近い石炭から得られた析出物の化学構造は、元素分析などから判断すると炭種間で大きな違いはなく<sup>1,2)</sup>、析出物の溶融挙動の炭種による相違はその分子量分布の相違にほぼ支配されると考えられる。そこで、各析出物の分子量分布を測定した結果をFig. 7に示す。図には、比較のために顕著な溶融性を示したナフタレンピッチの分布も示す。ナフタレンピッチは分子量450付近にピークを持つ比較的分子量の揃った成分から成ることがわかる。WT炭の析出物の分子量分布はナフタレンピッチの分布よりはブロードであるがそれに近い形の分布であった。AD炭の析出物は、WT炭の析出物とほぼ同じ分子量200~2000に分布するが、WT炭の析出物より分布はなだらかである。PR炭の析出物には、WT炭の析出物と同じ分子量450付近にピークを持つ分布に加えて、分子量1000~3000にも第二のピークが存在した。

著者は最近、析出物をさらに150°Cと250°Cで抽出することにより、析出物を分子量分布の異なる3つの成分に分離することに成功し、PR炭の析出物が約3割の溶融する成分と約7割の溶融しない成分から構成されていることを明らかにした<sup>6)</sup>。PR炭析出物中の分子量が1000~3000の成分はその溶融しない成分に相当する。一方、WT炭析出物、AD炭析出物には分子量1000~3000の成分がほとんど存在せず、大部分が溶融成分であると考えられる。さらに、WT炭析出物は、AD炭析出物よりも低分子量成分の割合が多いことから、AD炭析出物よりも多くの溶融成分を持つ可能性がある。このような析出物中の溶融成分と非溶融成分の比の違いが、同量の析出物を添加した際の効果に違いが生じる原因のひとつであると考えられる。一方、PR炭に析出物を添加した場合、差は非常に小さいがPR炭自身の析出物を添加したときの乾留物の強度が2.9 MPaと最も大きくなった。これは、加える溶融成分の量だけが問題なのではなく、加える溶融成分の溶融温度域が石炭中の溶融成分の溶融温度域と近い必要もあることを示す結果である。以上の考察から、石炭中の溶融成分と近い温度域で溶融する成分をできるだけ多く含む析出物を用いることが好ましいと言える。従って、石炭によって抽出条件を吟味し必要な溶融成分だけを回収して利用すれば、多くの種類の石炭から効率よくコークスを製造できる可能性がある。

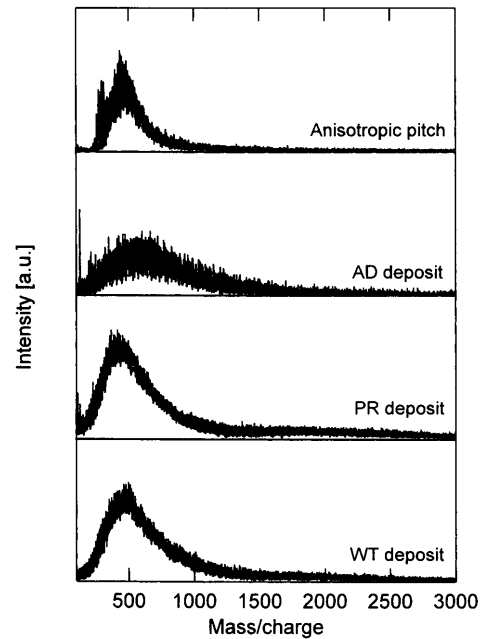


Fig. 7. Molecular mass distributions of anisotropic pitch synthesized from naphthalene and deposits obtained from AD coal, PR coal and PITT coal.

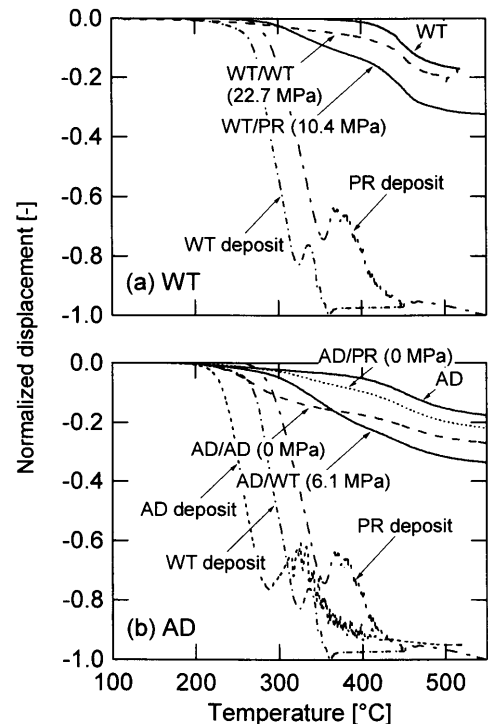


Fig. 8. Comparison of thermomechanical analysis curves of coal, deposit and their mixture for WT coal (a) and AD coal (b) during the pyrolysis.

### 3.4 石炭と析出物を混合した試料の加熱に伴う変化

析出物を添加することで試料の軟化溶融挙動がどのように変化するかを調べるために各試料の熱機械分析を実施した結果をFig. 8に示す。図より、どの組み合わせの混合物でも原炭の場合に比べて侵入深さが大きくなっており、析出物の添加により試料の溶融性が向上したことがわかる。

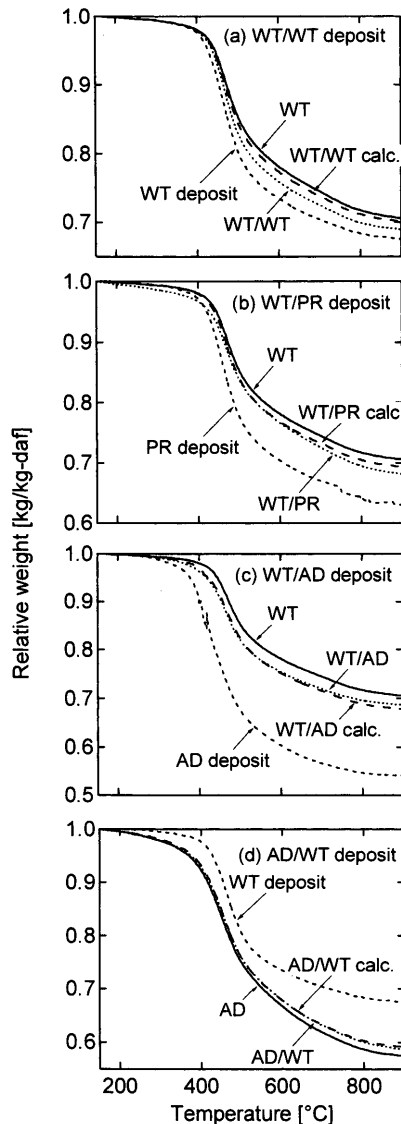


Fig. 9. Comparison of weight decreasing curves of coal, deposit and their mixture for WT/WT deposit (a), WT/PR deposit (b), WT/AD deposit (c) and AD/WT deposit (d) during the pyrolysis.

しかし、破壊強度の大きさと曲線の変化との関連性は認められなかった。

次に、熱重量変化を測定した結果をFig. 9に示す。図中の計算線は、混合物中で石炭と析出物がそれぞれ相互作用せず単独で熱分解、炭素化すると仮定したときの熱重量変化を示している。Fig. 9(b)~(d)に示されるように、比較的強度の大きかったWT炭/PR炭析出物 (10.4 MPa)、WT炭/AD炭析出物 (16.4 MPa)、AD炭/WT炭析出物 (6.1 MPa) の熱重量曲線はそれぞれの計算線にほぼ一致した。これは、これらの混合物では主として物理的な因子のみによって強度が増大したことを示している。一方、最も硬い乾留物が得られたWT炭/WT炭析出物 (22.7 MPa) の熱重量変化曲線は計算線よりも明らかに小さかった (Fig. 9(a))。この場合、析出物の添加が石炭の熱分解挙動にも影響を及ぼし、それが乾留物の更なる強度の増大に寄与したと考えられる。以

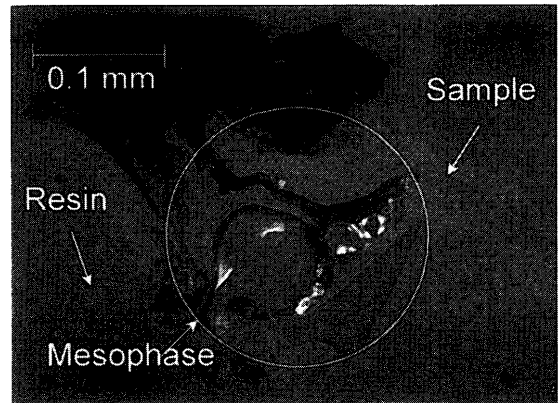


Fig. 10. Optical micrograph of mesophase prepared from TS-HI of WT coal by heating it at 375°C for 20 h.

上の検討から、析出物の添加によって試料の溶解性が増すが、乾留物の強度発現には石炭と析出物の溶解温度域が近いこと、さらには熱分解時に石炭と析出物が化学的な相互作用を及ぼし合うことが望ましいことが明らかとなった。

### 3.5 抽出物からのメソフェーズ生成

抽出物の顕著な溶解性を活かし、抽出物から高機能炭素材料源となるメソフェーズを生成させることを試みた。様々な温度でTS-HIおよび析出物を熱処理したところ、Fig.10に示すようにWT炭から得られたTS-HIを375°Cで20時間処理した試料中にメソフェーズの生成が確認された。メソフェーズは通常、純物質から合成されるが、本研究では、石炭から比較的低エネルギーの投入によって得られた抽出物を原料としてメソフェーズを生成させることができた。これは抽出物を高機能炭素材料源として利用できる可能性を示す結果である。

しかし、現段階ではメソフェーズの収率は小さく、WT炭のTS-HI以外からはメソフェーズを生成させることはできなかった。これは、350°Cで石炭から分離された抽出物が、化学構造や分子量が大きく異なる成分の混合物であるためと考えられる。したがって、より高収率でメソフェーズを生成させるためには、より均質な化学構造、分子量分布を持つ抽出物を得る必要がある。3.3で述べたように、著者らは最近、析出物をより均質な性状を持つ成分に分離することに成功している<sup>6)</sup>。この方法を利用すれば、メソフェーズ生成に適した成分を石炭から選択的に得ることができる可能性があると考えている。

## 4. 結言

まず、著者らが提案した350°Cにおける溶剤抽出で1種類の非粘結炭 (Adaro炭)、2種類の微粘結炭 (Prima炭、Witbank炭) と1種類の粘結炭 (Pittsburgh #8炭) から得られた抽出物が、150~350°Cの温度域でいずれも顕著な溶解性を示すことを明らかにした。

次に、非微粘結炭の抽出物が溶融性を示すことを利用して、抽出物を非微粘結炭と混合してコークス化を試みたところ、得られた炭素化物の強度は原炭の炭素化物に比べて増大し、非微粘結炭のみからコークスを製造できる可能性が示された。また、抽出物中に溶融成分が多く含まれていることと溶融成分の溶融温度域が石炭中の溶融成分の溶融温度域と近いことが、より硬いコークスを得るのに必要であると考えられた。

また、抽出物の溶融性を活かし、通常は純物質から合成される高機能炭素材料源であるメソフェーズを一部の抽出物から生成させることに成功した。これにより抽出物を高機能炭素材料源として利用できる可能性が示された。

ナフタレンピッチを提供して頂いた九州大学持田勲教授

に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) K.Miura, M.Shimada and K.Mae: Proc. 15th Pittsburgh Coal Conf., 1998 Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, (1998), Paper No. 30.1.
- 2) K.Miura, M.Shimada, K.Mae and Y.S.Huan: *Fuel*, **80** (2001), 1573.
- 3) K.Miura, K.Mae, H.Shindo, R.Ashida and T.Ihara: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36** (2003), 742.
- 4) コークスノート、日本エネルギー学会コークス工学研究部会・日本コークス協会編、東京、(2001)、145.
- 5) I.Mochida, K.Shimizu, Y.Korai, H.Otsuka, Y.Sakai and S.Fujiyama: *Carbon*, **28** (1990), 311.
- 6) K.Miura, R.Ashida, T.Ihara and H.Nakagawa: Proc. 20th Pittsburgh Coal Conf., 2003 Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, (2003), Paper No. 04.4.