



コークス製造過程における粘結炭と非微粘結炭の 再固化・炭化機構の検討

三浦 孝一*・加藤 健次*²

Examination of Resolidification and Carbonization Mechanism of Coking
and Non- or Slightly-caking Coals during Coke Production

Kouichi MIURA and Kenji KATO

Synopsis : Under the recent tight supply-demand situation for caking coal, it is important and urgent to develop technologies which enable the utilization of low grade coal as much as possible for the production of metallurgical coke. To meet with the urgent and important demand, members of the Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) have been actively engaging in the development of new technologies utilizing low grade coal as metallurgical coke feedstock. The research workshop “Research and Development for Low Grade Coal Utilization Technology for Cokemaking”, which lasted 2002–2005, has examined the mechanism of resolidification and carbonization of coking and non- or slightly-caking coals by using sophisticated analytical techniques that are widely employed in the field of carbon science. In this review the results obtained are briefly introduced, and the difference and similarity of the mechanism of resolidification and carbonization between caking and slightly caking coals are discussed.

Key words: cokemaking; non- or slightly-caking coal; carbonization; TEM; XRD; Raman spectroscopy.

1. 緒言

世界の石炭資源のうち7割以上を劣質炭が占めることから、将来は良質な石炭資源が減少し、高炉用コークス製造にもできるだけ多くの劣質炭を使用せざるを得なくなると予想される。しかし、実際に劣質炭をコークス原料とする際には多くの解決すべき問題が存在する。特に、劣質炭は粘結性が著しく低いため、配合割合を増やしていくとコークス強度が著しく低下する。したがって、現在の配合技術ではコークス炉での劣質炭の多量使用は難しい。一方で、高炉操業からは、より高強度のコークスが求められている。このような状況下において、劣質炭を大量にコークス原料として用いるためには、基本的なコークス化現象の理解とコークス化の程度を科学的に評価し得る手法の開発・確立が不可欠であるとの認識の下に、平成17年度に終了した「劣質炭対応型コークス化技術研究会」では、新しい実験手法、評価手法によって石炭のコークス化現象を解明すべく検討を行ってきた。具体的には、

- 1) 石炭コークス化過程における物質、相変化現象の解明
- 2) コークスの炭素構造の精緻な解析およびモデル化
- 3) コークス強度支配因子の解析およびモデル化

を図ることを目的に、新しい粘結現象の解釈と定量化を進めてきた。その成果は、同研究会最終報告書ならびに「鉄と鋼」特集号¹⁾に詳しく述べられているが、ここでは、特

に1)と2)に関連して、粘結炭と非微粘結炭(劣質炭)のコークス化機構の相違を明らかにするための試みに的を絞って、その成果を紹介する。

2. コークス化機構解明の手段

Fig. 1に、粘結炭と劣質炭の炭素化の相違を現象論的に示す。よく知られているように、粘結炭を加熱すると400~500°Cにおいて軟化・熔融し、さらに加熱すると再固化が始まり、さらに炭化が進んで最終的に1100°C程度まで加熱されて高強度のコークスが生成する。一方、粘結性をもたない石炭(非粘結炭)は加熱しても軟化・熔融せず、揮発分が放出されるだけであるので、元の石炭の形状を保ちながら炭化する。このようにしてできる炭化物はコークスと区別するためにチャーと呼ばれる。一言で言うなら、コークスは液相炭化、チャーは固相炭化によって生成すると言われる。炭素には、大別してFig. 2のように易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素がある²⁾が、コークスは易黒鉛化性炭素にチャーは難黒鉛化性炭素にたとえられる。したがって、コークス化の機構の解明は、粘結炭と非粘結炭がどのような機構で易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素に変化していくかの解明、すなわち易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素を分けるものは何かを明らかにすることと言ってもよいかもしれない。このような機構の解明が進めば、非微粘

平成18年7月18日受付 平成18年8月16日受理 (Received on July 18, 2006; Accepted on Aug. 16, 2006)

* 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 (Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto-Daigaku Katsura Nishihikyo-ku Kyoto 615-8510)

*² 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environmental & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation)

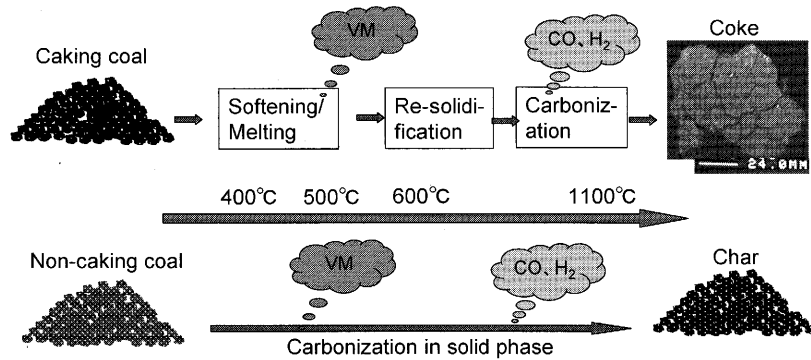


Fig. 1. Schematic representation of carbonization processes of caking coal and non-caking coal.

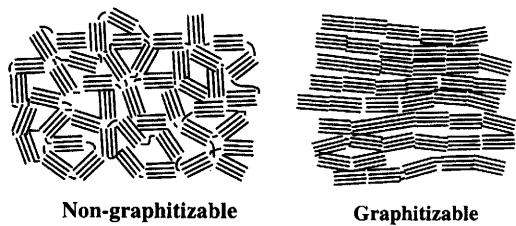


Fig. 2. Franklin model showing the development of long-range order on carbonization.³⁾

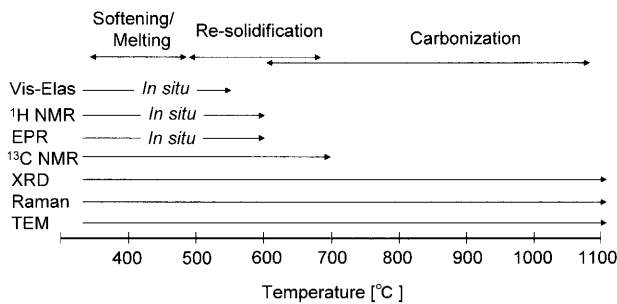


Fig. 3. Methods employed by the research workshop “Research and Development for Low Grade Coal Utilization Technology for Cokemaking” for characterizing coking process.

結炭といわれる石炭からコークスを製造するための指針が得られる可能性がある。

上記研究会をスタートするに際して、如何にしてコークス化の解明を目指すかを議論した。従来より、現象論的にはコークスができる機構は理解されているが、それを科学として理解することを目的とした。この観点からすると、炭化水素化合物や炭素の構造を決定できる手法と方法論の導入が不可欠であると考えられた。そこで、これらの分野で活躍されている一線の研究者に敢えて研究会への参加を依頼し、それぞれの分野で考え得る最新の手法でもってコークス化機構の解明に取り組んでいただくこととした。

Fig. 3に、本研究会で採用した分析手法と、それが追跡できるコークス化の温度範囲を示した。この中で、Vis-Elasと書かれているのは動的粘弾性の測定であり、これはマクロな物性の測定を目指したものである³⁻⁵⁾。当然、粘

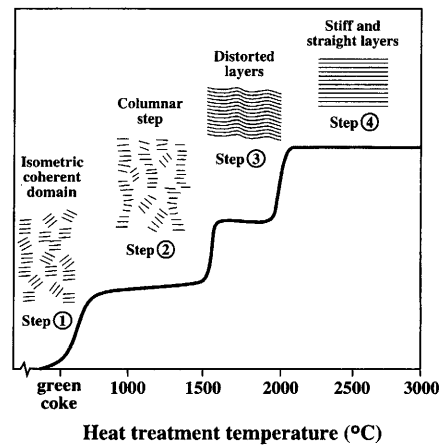


Fig. 4. Modelling the progression of structure during carbonization and graphitization of a carbon.¹⁰⁾

弾性が消失する温度以上ではこの方法は適用できない。*In-situ* ¹H-NMR法による緩和時間の測定から、分子運動性の差に由来する試料の相変換に関する情報を得ることが出来る⁶⁻⁸⁾。高温 *in-situ* EPR測定法(常磁性共鳴吸収法)では系内に存在する安定常磁性種の数、常磁性種が存在する分子の存在形態や周辺環境に関する情報を得ることが出来る。しかし、これらの測定法も石炭が再固化する600°C以上の情報を得ることはできない。固体¹³C-NMR法では炭素の存在形態がわかるが、この方法では700°C程度までの情報が得られる⁹⁾。XRD法は炭素の黒鉛化に関する情報を与える。原理的には、ヘテロ元素を含んだ炭素材が加熱されて3000°Cに加熱されて最終的に黒鉛構造が発達するまでの情報を得ることが出来る。黒鉛化の程度は、黒鉛結晶子のc軸方向の長さ L_c とa軸方向の長さ L_a の大きさとで表される。Fig. 4は L_c の値が温度とともに大きくなって行く様子を示す¹⁰⁾。一般に L_c が大きくなるのは1500°C以上に加熱されてからで、コークスで重要な1100°Cまでの温度域では L_c も L_a も大きくは変化しない。したがって、 L_c や L_a はコークス化の有効な指標になるとは考えられていない。レーザーラマン法は炭素の構造を調べる手段として広く用いられている。コークスやガラス状炭素では、黒鉛構

造の面内結合の伸縮振動に由来する G-band が 1580 cm^{-1} 付近に、不完全結晶に由来する D-band が 1360 cm^{-1} に現れ、D-band の強度 I_D と G-band の強度 I_G との比 $R (=I_D/I_G)$ が黒鉛化の程度を表す指標として用いられている^{11,12)}。黒鉛化が進行すると R 値は小さくなるといわれている。しかし、石炭を加熱炭化していくと、温度の上昇とともに R 値は大きくなることが知られており、 R 値は石炭の炭化を表す指標とは成り得ないと言われている¹³⁾。透過電子顕微鏡(TEM)は炭素の構造・組織を直接観察する手段として有効と考えられているが、これを石炭のコークス化に適用した例はみられない。

以上のように、炭素の分野で広く用いられているが、石炭の炭化機構を検討する上では必ずしも有効とは考えられていない、またこれまではあまり適用されていない最新の手法を用いて、粘結炭と非粘結炭の炭化機構の差異を表現できるかを検討することにした。それらの結果を紹介する。

3. 石炭コークス化過程における物質、相変化現象の検討

鷹嘴らは¹⁴⁾、石炭の軟化溶解から再固化に至るまでの強度発現メカニズムを明らかにするために、試料炭 0.8g を 20 MPa の圧力でペレット成型し (半径 20 mm, 厚さ約 2 mm), それを半径 25 mm の平行板プレートに挟み、下部プレートに歪み (0.01~1%) を周波数 (1~7 rad/s) でかけることにより、動的粘弾性測定を行った。測定は、昇温速度 3°C/min で $300\sim 500\text{°C}$ の温度範囲で行われ、数種の粘結炭と非微粘結炭、ならびにそれらの配合比を変えた配合炭を試料とした。試料が線形的粘弾性挙動を示すと仮定した場合、試料に微小歪みを正弦的に与えた結果から、弾性的性質を表わす貯蔵弾性率 G' と、粘性的性質を表わす損失弾性率 G'' が得られ、それから計算される損失正接

$$\tan \delta = G''/G' \dots \dots \dots (1)$$

が、試料のギーセラー最高流動度と相関するパラメータであることが分かっている。

Fig. 5 は各単味炭の粘弾性測定による G' の変化を示す。粘結炭のグレゴリー炭 (GRG), グニエラ炭 (GO) に対してそれぞれ約 390°C , 410°C から G' の減少が始まり、約 430°C , 450°C 辺りをピークとする大きな G' のピークが確認された。この G' の減少の始まる温度、およびピークを与える温度は、これまでの研究からそれぞれ軟化開始温度、最高流動温度と一致することが確認されており、このピークの大きさがこれら粘結炭の熱軟化性の大きさを表している。また、高石炭化度炭である K-9 炭 (K-9) では、そのピークは低く、 470°C 辺りの高温で最高流動状態に達している。このように、同じ粘結炭でも熱軟化性を示す温度域

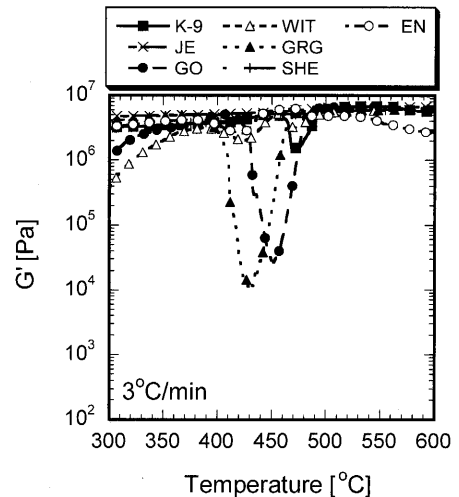


Fig. 5. Thermoplasticity of various coals during the heating up at the rate of 3K/min.¹⁵⁾

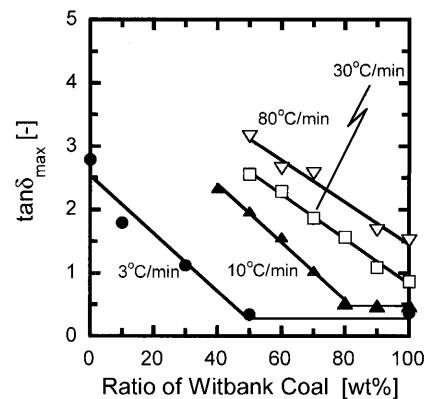


Fig. 6. Effect of mixing ratio of Witbank coal in the $\tan \delta_{\max}$ values of the blended coals (Goonyella-Witbank).¹⁵⁾

がかなり異なることが分かる。一方、微粘結炭であるウィットバンク炭 (WIT), エンシュウ炭 (EN) では、 G' の減少ピークが $400\sim 440\text{°C}$ 域で見られ、そのピークの大きさは粘結炭に比べてかなり小さいことが分かる。さらに、非粘結炭である神華炭 (SHE), ジェリンバーイースト炭 (JE) では、この粘弾性測定においても G' のピークがほとんど見られず、 3°C/min では全く熱軟化性を示さないことが確認された。このように、粘弾性測定によって、ギーセラー最高流動度が非常に小さい石炭も含めて、精度良く熱軟化性の評価が可能であることが示された。

次に、鷹嘴らはこの方法を配合炭の熱軟化性の評価に適用した。Fig. 6 は、グニエラ炭とウィットバンク炭の配合比を変えた粘弾性測定から $\tan \delta$ の最大値 ($\tan \delta_{\max}$) に対する昇温速度と配合比の影響を整理したものである。 $\tan \delta_{\max} > 1$ となる領域が熱軟化性を示す領域であるという基準で判断すると、非微粘炭のウィットバンク炭を混在できる割合は、 3°C/min では 30% 以下であるものの、昇温速度を 10°C/min にすることで大きな違いが表れ、70% のウィットバンク炭の混在でも十分の熱軟化性を示すことが

示唆された。さらに30°C/minでは90%の混在でも高い $\tan \delta_{\max}$ となっていることが分かる。鷹狩らはこれらの結果から石炭を急速昇温下で加熱する方法が熱軟化性を向上するのに最も効果的であること、急速加熱することにより非微粘炭の配合を増やせることを明らかにした。この方法は熱軟化性を評価する方法としては非常に有効である。

熊谷¹⁵⁾らは、高温 *in-situ* ¹H-NMR緩和時間測定法ならびに高温 *in-situ* EPR測定法を用い、石炭の軟化溶融、再固化過程の評価を試みた。¹H-NMR緩和時間測定法は対象とする核の緩和挙動からその核を含む分子の運動性や存在形態に関する情報を得る手法である。加熱中に測定した各試料炭のシグナルを緩和時間の異なる3成分、即ち Gauss 関数で記述され緩和の早い分子運動性の低い immobile 成分、**Him**, exponential 関数で記述され中間の緩和挙動を示す intermediate 成分、**Hint**, 同じく exponential 関数で記述され緩和が遅く分子運動性の高い mobile 成分、**Hm**, に分離し、各成分の水素基準の存在割合、*fHim*, *fHint*, *fHm* を決定した。Fig. 7に、グニエラ炭(GNY)とエンシュウ炭(ENS)に対してそれらの温度上昇に伴う変化をそれぞれ示す。多くの石炭に対して、**Hm**成分の存在割合*fHm*はギーセラープラストメータによる流動度の変化に対応して変化し、最大流動温度付近で極大値を示す。これらの結果から、600°C程度までの加熱に伴う石炭の軟化溶融挙動は、分子運動性の高い**Hm**成分の質と量の両方の変化と密接に関連していることを示した。

一方、EPR測定で得られるスペクトルからは、スペクトル強度、ピーク間線幅、スペクトルの波形等の情報が得られる。スペクトル強度からは系内に存在する安定常磁性種の数、ピーク間線幅および波形からは常磁性種が存在する分子の存在形態や周辺環境に関する情報を得ることが出来る。ピーク間線幅およびスペクトル波形はヘテロ原子の存在や周辺にある水素原子との相互作用、近傍のスピン間での相互作用等により影響を受け変化する。従って、高温 *in-situ* EPR測定法を用いることにより、石炭の軟化溶融から再固化に至る温度域での熱分解によるヘテロ原子の脱離、重縮合による水素の減少と芳香族環構造の発達、即ち多環化、多環芳香族による積層構造の形成等をピーク間線幅等の変化から評価することが可能となると考えられた。これを定量的に検討するために、スピンを3つの成分、即ちピーク間線幅 $\Delta H_{pp}=1\sim 2$ GaussのComponent 1, $\Delta H_{pp}=3\sim 6$ GaussのComponent 2および $\Delta H_{pp}=8\sim 11$ GaussのComponent 3の3成分に分離し、その温度上昇に伴う変化を検討した。例として、Fig. 8にグニエラ炭(GNY)とエンシュウ炭(ENS)に対する測定結果を示す。加熱の初期から600K付近までComp. 3はわずかに増加する。これは物理吸着した酸素や水の脱離によると考えられた。さらに加熱を進めるとGNYで700K付近、ENSでは750K付近から速やかに減少した。850Kから900KでのComp. 3の消失は含酸

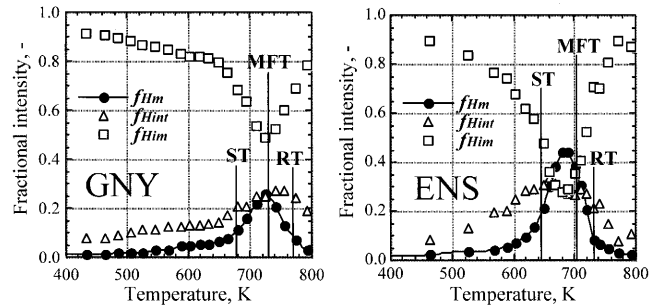


Fig. 7. Change in the amounts of three components for Goonyella and Enshu coals with increasing temperature.

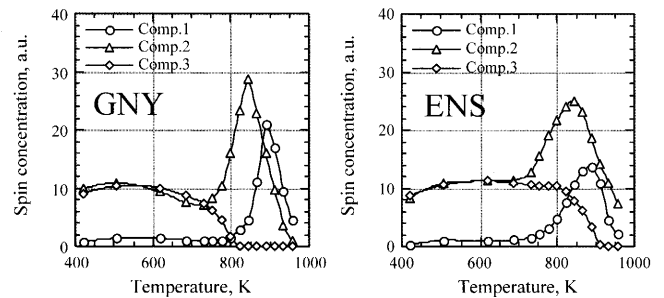


Fig. 8. Change in spin concentration of the three components for Goonyella and Enshu coals with increasing temperature.

素官能基等の熱分解により ΔH_{pp} の狭いComp. 2やComp. 1に移行した結果と推察された。Comp. 2もComp. 3と同様に加熱の初期において全ての試料炭でわずかに増加した。微粘結炭であるENSの場合、Comp. 2は約700Kまでほぼ一定の値を示し、その後増加し850K付近で極大値を取った後減少するが、950Kでも消失せず相当の割合で残存した。これに対して、粘結炭であるGNYのComp. 2は600K前後からゆるやかに減少し、軟化溶融温度域で極小値を取った後に増加した。この軟化溶融温度域でのComp. 2の変化は軟化溶融により運動性が活発となったラジカルを有する分子同士の結合、分子のStackingによる電荷の移動や電荷の偏りが凝集構造緩和により解消された結果等によるものと考えられた。Comp. 1の温度変化もGNYとENSでは大きく異なった傾向が得られた。多環芳香族が積層構造を形成した場合、スピン間の交換相互作用の影響により線幅は狭くなるので、Comp. 1は芳香族環の量、炭素結晶の積層構造の指標と成ると考えられた。このようにして、¹H-NMR緩和時間測定法とEPR測定法を併用することにより、炭種や操作条件による拘束を受けず石炭の軟化溶融過程の分子レベルでの評価が可能となった。

4. 石炭コークス化過程における炭素構造の検討

貴傳名ら¹⁶⁾は、SPE (single pulse excitation)/MAS (magic angle spinning)法ならびにSPE/MASにDD (dipolar dephas-

ing)を併用した固体NMR法により石炭と700°Cまで加熱された石炭の¹³Cスペクトルを測定し、得られたスペクトルのカーブ分割処理を行い、それら試料中の炭素分布を求めた。GNYとENSに対するスペクトルをFig. 9に、それから得られた炭素分布を原炭のCを100%として表わしたものをFig.10に示す。これらの図より、熱処理によってCOOH(R), Al-Oのような含酸素官能基と脂肪族炭素が顕著に減少し、Bridgehead芳香族炭素は増加し、Ar-Hは減少する傾向にあることがわかる。これらの構造変化は、脂環構造からの脱水素による芳香族化、比較的小さな芳香族化合物の揮発分としての放出などによってもたらされたと考えられる。700°C付近になると水素ガスの発生を伴う芳香環クラスターどうしの脱水素縮合反応がおこるので、このことによってもBridgeheadの増加、Ar-Hの減少は引き起こされると考えられる。また、700°Cで熱処理されたセミコークスに含まれるAr-Oの炭素種は芳香環クラスターを連結する架橋やフラン型の構造が考えられる。GNY炭ではこのAr-Oが熱処理によってそれほど変化しなかったことを考えると、Ar-Oとして考えられる構造には熱分解を受けにくいフラン型の寄与が大きいと考えられる。これら

のパラメータから芳香環クラスター中の平均炭素数(C)を算出した。原炭ではGNY炭は12、ENS炭は14と大差なく、500°Cセミコークスでは両者とも18とほぼ同じであったが、高い熱処理温度では差が明確になり、GNY-700ではC=38.5、ENS-700ではC=32.6であった。縮合芳香環の環数に置き換えると、GNY-700は12~13環、ENS-700の場合は9~10環となる。このように石炭の種類によって熱処理時のセミコークスの構造は明らかに異なっていることがわかった。

5. コークスの炭素構造の精緻な解析およびモデル化

上に述べたように、炭素は、二枚の六角網面を基本構造(Basic Structural Unit, BSU)とした構造を有するBSUの配向が比較的そろっている易黒鉛化性炭素と、配向がそろっていない難黒鉛化性炭素に大別される。炭素科学の分野では、炭素化とは、有機物原料を非酸化性雰囲気下で加熱するとき起こる化学・物理プロセスの総称で、この過程は通常1000°Cくらいまでの間に起こり、原料分子の環化、芳香族化、異種原子の脱離による芳香環の拡大を伴う。その結果、系内には炭素化の進行に依存して、発達程度異なる縮合芳香環が形成される。さらに熱処理温度を上げていくと、今度は化学的变化から物理的变化のステージへと変わっていく。2500°C以上の高温で芳香族環の平面性が増大し、かつ黒鉛に特有の積層構造が発達してくる。これが、黒鉛化過程である。

尾崎ら¹⁷⁾は、黒鉛化の進行する程度は、炭素化の段階で生成するBSUの配向状態が支配していると考え、1000°C程度で炭素化された石炭の構造を検討する方法として、そ

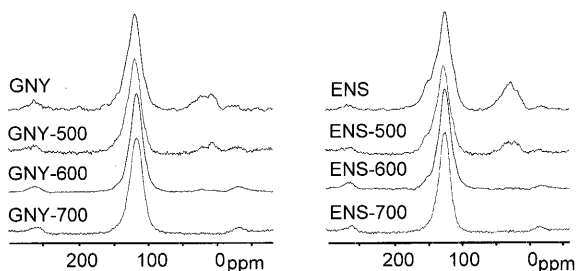


Fig. 9. ¹³C-NMR Spectra of the heat-treated coals and original coal for Goonyella and Enshu coals.

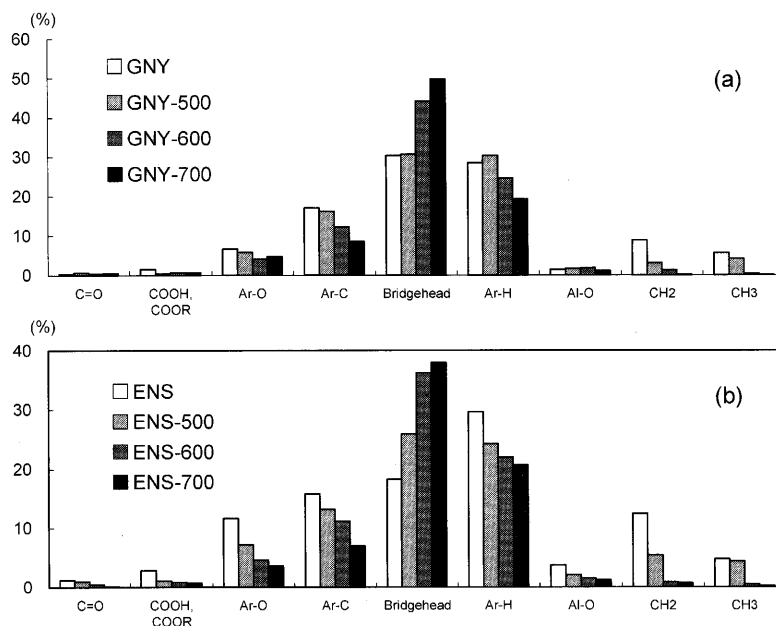


Fig. 10. Carbon distributions (%) of the heat-treated coals and original coal for Goonyella and Enshu coals.

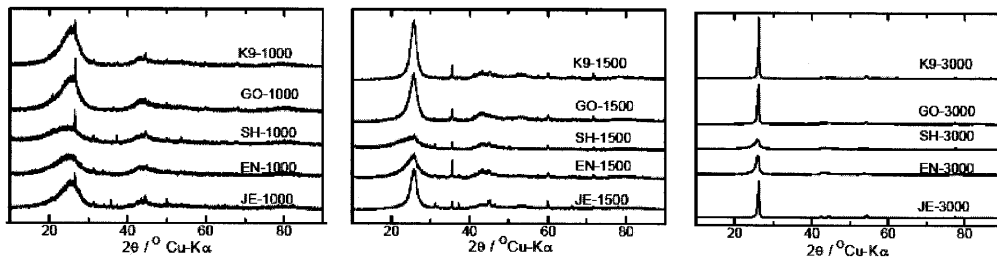


Fig. 11. XRD patterns of the heat-treated coals at different temperatures, (a) 1000°C, (b) 1500°C, (c) 3000°C. K9: K-9, GO: Goonyella, SH: Shinka, EN: Enshu, JE: Jellinbah-East.

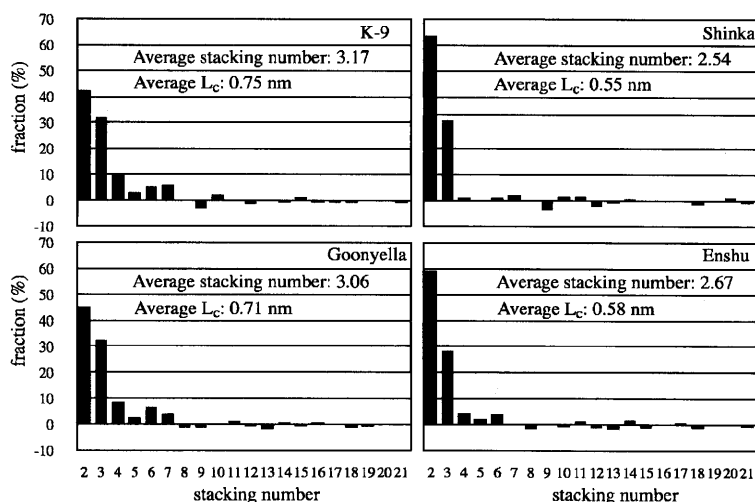


Fig. 12. The distribution of stacking number obtained by the Hirsch's method for various coals.

れらを 3000°C まで加熱処理した後に黒鉛化の程度を測定する方法を提案した。すなわち、低温で炭素化された炭素の構造は、高温処理により明確になるという炭素の化学の原理に従い、粘結炭と劣質炭のコークス化の差異を明らかにすることを試みた。

Fig.11に、1000、1500、ならびに3000°Cで熱処理して調製した石炭試料のXRD回折プロファイルを示す。1000°C処理試料はいずれも、炭素に対応するブロードな(002)回折線と(10)回折線を示す。しかし、粘結炭であるK9-1000、GO-1000およびJE-1000の炭素(002)回折線は、非・微粘結炭のSH-1000とEN-1000に比べてよりシャープであり、これらの炭素試料は、より配向したBSUを含むと判断された。1500°Cおよび3000°C処理試料では、上述の原料の差がさらに強調されている。すなわち、K9-3000、GO-3000およびJE-3000では、炭素(002)回折線の著しい発達が見られ、黒鉛構造の成長の起こっていることが分かる。一方、SH-3000とEN-3000の回折線は、低回折角側に裾を引く非対称な形状を有し、不均質な構造の形成が起こっていることを示している。以上より、炭種の影響は既に1000°C熱処理において現れており、これをXRDで検知することはできる。しかしながら、3000°C処理により、低温で処理した石炭の炭素構造はさらに強調され、炭素構造の識別は容易になる。以上より、X線回折を用いてコークスの炭素構造

を探る上で、3000°C処理は有効な前処理手法であると結論された。

これに対して、京谷ら¹⁸⁾は1000°C程度で熱処理された石炭の構造の差異をXRD法で直接識別することを試みた。併せて、TEMによる観察と昇温脱離法(TPD)によっても炭素構造の検討を試みた。従来、XRDからは一般的には平均的な情報しか得られていなかった。たとえば、学振法では炭素002面回折付近のXRDデータに吸収因子などの各種の強度補正を行ったのち、層間隔 d_{002} と c 軸方向(積層方向)の結晶子径 L_c を求め、試料の平均的な構造に関する知見を与える¹⁹⁻²¹⁾。しかし、コークスは明らかに不均一な物質であり、平均的な構造に関する知見を得ただけでは十分に評価したとは言えない。平均値だけでなく d_{002} や L_c の分布を調べることもコークスの構造を理解する上では重要である。一方、Hirschの方法²²⁻²⁵⁾は積層数分布を求めることができる。この方法では補正した002回折強度をFourier変換してパターン関数を求め、002網面の積層数分布を算出する。Hirschの方法を用いて解析し、網面の積層数分布を求めた結果をFig.12に示す。いずれの試料でも積層数8以上の分布はほとんど見られない。エンシュウ、神華炭試料は積層数2の割合が60%ほどを占める。一方、グニエラ、K-9炭試料では積層数2の割合は約40%であり、エンシュウ、神華炭試料よりも分布が比較的広く、6層以

上で積層しているものも少量存在していることが分かる。この結果、平均積層数はエンシュウ、神華炭試料で約2.6、グニエラ、K-9炭試料で約3.1であった。学振法ではエンシュウ、神華炭試料で L_c が小さく、グニエラ、K-9炭試料で L_c は大きかったが、Hirschの方法による解析でも同様な傾向を示した。京谷らは、さらに、Diamondの方法²⁶⁻³⁰⁾で網面サイズの分布を求め、粘結炭の炭化物は非微粘炭のそれよりもやや大きな網面サイズを持つことを示した。

さらに、京谷らは、透過型電子顕微鏡(TEM)で得られたTEM像の画像解析³¹⁾により試料中の積層数分布と網面サイズ分布を調べた。この解析法はまず、低倍のTEM観察でそれぞれの熱処理物について無作為で7~8箇所を選び、次にそれぞれの箇所の異なった視野で高分解能TEM(HRTEM)観察を10~15回行う。次にこのTEM像に2次元Fourier変換、フィルター処理、逆Fourier変換を施すことで、炭素002面からの格子像だけを抽出するとともにノイズを除去する。さらに、この像の2値化を行い、002面の積層状態について幾つかの仮定をおくことで、数学的に2値化像から積層数分布と網面サイズ分布を求めるものである。Fig.13に、GNYとENS炭の1000°C熱処理物のTEM像から得られた積層状態を示す。この積層状態の写真から、積層数分布を求めた結果をFig.14に示す。いずれの試料においても積層数が少ない方が分布頻度は高く、K-9とグニエラ炭試料では神華炭やエンシュウ炭の試料とくらべて比べて分布が高積層側まで広がっていると判断された。この結果、平均積層数はK-9、グニエラ炭試料で大きく、神華、エンシュウ炭試料で小さいことがわかる。TEMでは試料のごく一部しか観察できないので、画像解析結果は必ずしも試料の平均構造を反映しているとは言えないが、得られた結果はXRDプロファイルをHirschの方法で解析した結果と同様な傾向を示した。次に画像解析から網面サイズ分布を求めたところ、K-9とグニエラ炭試料ではエンシュウ、神華炭試料と比べて網面サイズが大きな方に分布が広がっ

ていた。このため平均網面サイズはK-9とグニエラ炭試料の方がエンシュウ、神華炭試料と比べて大きいことがわかった。Table1にTEM像の画像解析による結果とXRD測定結果を解析して得た結果をまとめて示す。TEMを用いることで分子構造に関する情報が直接得られ、XRDでは得られないきめの細かい知見を得ることができることが示された。

宝田ら³²⁾は、金属顕微鏡-マニピュレーターを用いたハンドピッキングと呼ばれる方法を開発し、コークス表面から任意の局所部分のコークス微粒子をサンプリングすることに成功し、それを微小領域X線回折装置を用いて解析し、従来の粉末X線法同様の方法によってコークスの局所炭素構造を評価することに成功した。得られた結果は、京谷らの結果とほぼ同様であったが、局所分析の特徴を生かして、

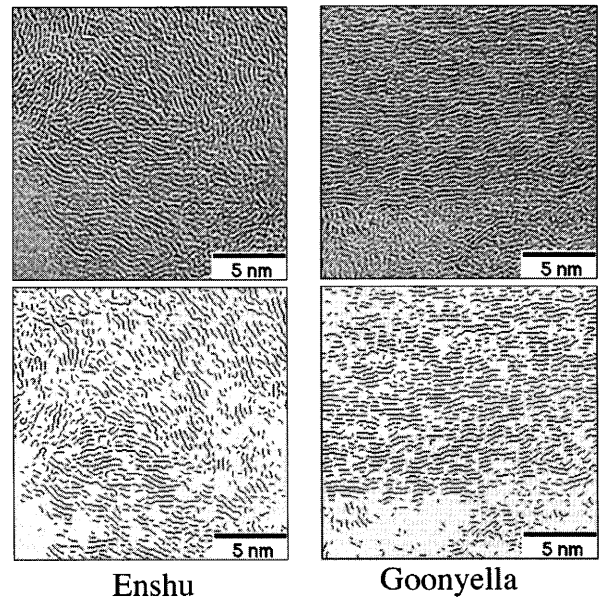


Fig. 13. TEM images (upper stand) and the corresponding skeletonized images (lower stand) for Enshu and Goonyella cokes.

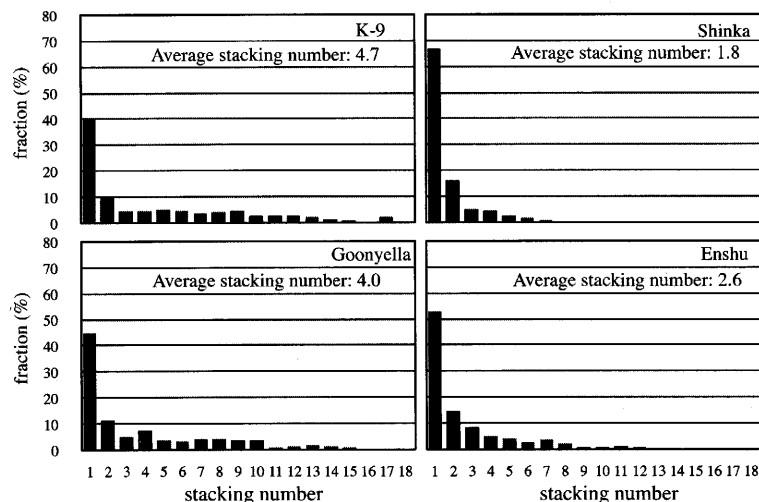


Fig. 14. Stacking number distribution of carbon planes obtained by the TEM image analysis.

Table 1. Comparison of the structural parameters determined by XRD and TEM analyses.

Sample	XRD		XRD (Hirsh)		XRD (Diamond)		TEM	
	Interlayer spacing	Crystallite size	Crystallite size	Average stacking	Average layer size	Average stacking	Average layer size	
	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_c (nm)	n	L (nm)	n	L (nm)	
K-9	0.343	2.0	0.75	3.2	1.3	4.7	1.7	
Shinka	0.348	1.2	0.55	2.5	1.3	1.8	1.3	
Goonyella	0.342	1.7	0.71	3.1	1.3	4.0	1.6	
Enshu	0.347	1.3	0.58	2.7	1.1	2.6	1.3	

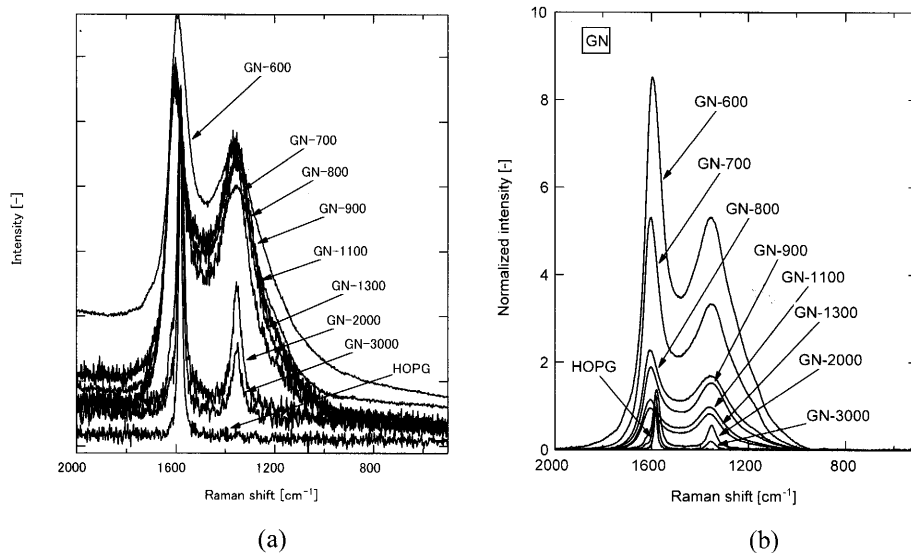


Fig. 15. Change in the Raman spectra with increasing heat-treatment temperature for Goonyella coal, (a) Original spectra, (b) Spectra normalized to represent absolute intensity.

鉱物質の種類や分散の程度がコークス化に影響することを明らかにした。

一方、中川ら³³⁾はラマン分光と水素の生成に注目して石炭の炭化に伴う変化を検討した。水素は、多環芳香族化合物が縮合し、炭素構造が発達していく過程で生成すると考えられる。上で述べたように、ラマン分光は黒鉛化の程度を検討する手段として広く用いられている。Fig.15(a)に、600~3000°Cで熱処理したGN炭の炭素化物のラマンスペクトルを示す。スペクトルは、ベースラインの補正を行っていないが、強度については、ベースラインを差し引いた後の最大強度（ここでは I_G ）が同じになるように規格化して示した。熱処理温度が600°Cの炭素化物のベースラインが他の試料よりも高いが、これは試料内に残存する有機物の蛍光作用によるものである。Gバンドのピークの形状は、600~1300°Cの熱処理でほとんど変化しなかった。しかし、2000°Cでの熱処理を受けると、ピーク位置が1580 cm⁻¹にシフトするとともに非常に鋭くなった。このピークは半値幅が31 cm⁻¹であり、熱処理温度600~1300°Cの炭素化物のGバンド（半値幅≒100 cm⁻¹）に比べて非常にシャープである。さらに3000°Cで処理した炭素化物ではこのピークの半値幅は24 cm⁻¹にまで減少し、黒鉛の標準試料として用いられる高配向性熱分解黒鉛(HOPG)のスペクトルと

ほぼ同様のピーク形状になった。一方、Dバンドのピークは、600~1300°Cの熱処理でも大きく変化し、熱処理温度が高くなるにつれて明らかにシャープになるとともに強度も大きくなった。一般には、DバンドとGバンドの高さの比である R 値(= I_D/I_G)が黒鉛化の指標として用いられるので、1300°C以下で熱処理した石炭について R 値の熱処理温度に伴う変化を検討したところ、全ての炭種について、熱処理温度が高くなるにつれて明らかに R 値は大きくなった。これは、熱処理温度が高くなると、黒鉛化度が低くなることを意味している。しかし、熱処理温度が高くなると黒鉛化度が下がるとは考え難く、やはり R 値はコークスで重要な熱処理温度域での石炭の変化を表わす評価指標として適当でないと考えられた。

しかし、Fig.15(a)のスペクトルや R 値の変化からわかるように、熱処理温度の増加に伴いラマンスペクトルは明らかに変化する。Fig.15(a)に示したラマンスペクトルの変化をより注意深く観察すると、熱処理温度が高くなるにつれてスペクトルのSN比が大きく低下していることがわかる。これは、熱処理温度が高くなるにつれてピークの強度が低下していることを表しており、ラマンスペクトルの強度が炭素化物の構造と関係することを示唆している。そこで、ラマンスペクトルの絶対強度に注目して炭素化の新たな指

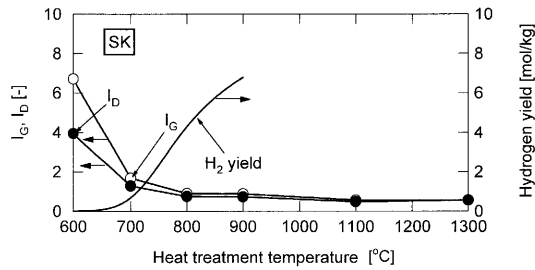


Fig. 16. Change in the absolute intensities of the I_G and I_D bands and the accumulated amount of hydrogen produced with the heat treatment of Shinka coal.

標を検討した。その手法として、レーラー散乱光（漏洩レーラー散乱光）の強度を併せて測定し、その強度でラマンスペクトルの強度を補正した。また、まず標準試料としてHOPGのラマンスペクトルを測定し、ベースライン補正後のHOPGのGバンドのピーク強度で各試料のベースライン補正後のラマンスペクトル強度を規格化して表すことにした。Fig.15(b)に、Fig.15(a)のスペクトルをこの方法により絶対強度に変換した結果を示す。600°Cでの炭素化物のGバンドの強度 I_G はHOPGの I_G の7~10倍であり、非常にスペクトル強度が大きい。熱処理温度が高くなるにつれて単調に減少し、1300°Cでの炭素化物の I_G はHOPGの I_G と同じ程度であることがわかる。このように絶対強度で比較すると、1600 cm^{-1} 付近のブロードなピークは消滅していき、代わりに1580 cm^{-1} 付近にシャープなピークが現れることが明確にわかる。そのピークの位置、絶対強度はHOPGとほぼ同じであった。この結果から、黒鉛化の程度の検討に用いられている I_G は、黒鉛構造を反映する1580 cm^{-1} 付近に現れるピークであり、アモルファスの炭素について I_G とみなされている1600 cm^{-1} 付近のブロードなピークとは異なることが示唆された。また、Dバンドのピーク強度も熱処理温度が高くなるにつれて低下していくことがわかる。

炭素化の進行とともに1600 cm^{-1} にピークを持つ I_G と1360 cm^{-1} にピークを持つ I_D の強度が低下していくことがわかった。そこで、これらの強度と炭素化の進行と密接な関係を持つと思われる水素の生成との関係について検討した。Fig.16に、各石炭についてラマンスペクトルの絶対強度 I_G （1600 cm^{-1} のピーク）、 I_D の熱処理温度に対する変化、ならびに水素生成量と炭素化温度の関係を示す。水素の生成量は、前処理後の600°Cからの累積生成量で、昇温度速度5 K/minで測定した値である。水素生成量は900°Cまでしか測定していないが、各石炭の水素含有量から判断して、900°Cまでに石炭中の90%程度の水素は揮発分として放出されるので、900°C以上で生成する水素の量は少ない。水素生成量の測定とラマンスペクトル測定の際の試料の昇温条件が若干異なることを考慮に入れ、 I_G 、 I_D と水素の生成量の関係を検討すると、いずれの石炭についても、水素の

生成量にほぼ比例して I_G 、 I_D が低下している。このことから、600~1000°Cの温度域でのラマンスペクトルの I_G 、 I_D の絶対強度の低下は水素の生成、すなわち炭素縮合環の発達による炭素化の進行と密接に関係していると考えられる。もちろん、 I_G 、 I_D の強度は、単に脱水素による縮合環の発達だけでなく、分子間の架橋形成によっても低下すると推測される。

Nakamizoら³⁴⁾は、炭素材料は多くの種類の多環芳香族化合物の混合物であり、ラマンスペクトルもその各構成成分のラマンスペクトルの重ね合わせになると考えた。1,2,3,4-tetraphenyl-naphthaleneのラマンスペクトルには、1600 cm^{-1} 付近に芳香環のC=C結合の伸縮振動によるラマンバンドが見られる³⁵⁾ことから、このような比較的サイズの小さい多環芳香族化合物の骨格振動の集まりでGバンドが構成されていると報告している。川上³⁶⁾も、石炭コークスや木炭などの結晶性の低い炭素化物のラマンスペクトルを検討し、1360 cm^{-1} 付近と1600 cm^{-1} 付近のブロードなピークは、結晶性の高い黒鉛系炭素で観察されるGバンドやDバンドとは異なり、複数のピークの重なりであると考へ、それぞれをG*バンドとD*バンドと呼んでいる。

これらの結果を考え合わせると、黒鉛で観察される1580 cm^{-1} 付近のGバンドのピークと1000°C以下の熱処理で得られる低結晶性炭素化物に見られる1600 cm^{-1} 付近のブロードで大きいピークは異なるピークであると判断できる。つまり、熱処理温度が高くなるにつれて1600 cm^{-1} 付近のブロードなピークに関連する構造が消失していくことでピークの強度が低下し、その後黒鉛構造が発達することで1580 cm^{-1} 付近に鋭いGバンドのピークが現れるものと考えられる。熱処理によってピークの強度が低下していくのは、多環芳香族化合物間に架橋が形成されて大きな分子となることによる振動の阻害や脱水素によるC-H結合の消失等によってラマン不活性になることが考えられる。1600 cm^{-1} 、1360 cm^{-1} のピークがどのような炭素構造に由来するかについては今後より詳細な検討が必要であるが、絶対強度に注目することにより、二つのピークが~1300°Cの低温域での炭素化の進行に密接に関連することを明らかにすることができた。

6. 結言

鉄鋼協会では、1977年に特定基礎研究会において石炭・コークスの基礎研究が始まって以来、継続して研究会活動が実施され多くの成果を挙げるとともに、若手研究者、技術者の育成や国家プロジェクトの推進にも貢献してきた。平成14年度から17年度にわたって設けられた「劣質炭対応型コークス化技術研究会」もその成果を引き継いで計画されたものであるが、石炭・コークスの専門家に加えて炭素科学と材料工学の専門家の参加を得て、新たな切り

口で研究を推進してきた。その成果として、コークス化の現象解明とコークス強度の定量化などにおいて大きな成果が得られ、劣質炭から高強度のコークスを製造する指針が得られた。本レビューでは、粘結炭と非微粘結炭（劣質炭）のコークス化機構の相違を明らかにするための試みに的を絞って紹介した。NMR, XRD, TEM, さらにはレーザーラマン法などの高度な分析手法によって炭素構造を解析することによって、コークス化の機構の解明に大きな進歩が得られたと言えるであろう。これらの成果が、劣質炭からコークスを製造する新しいプロセスの開発に貢献することを期待したい。

本レビューは日本鉄鋼協会劣質炭対応型コークス化技術研究会（平成14～17年）における研究成果の一部をまとめたものである。

文 献

- 1) *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006).
- 2) R. Franklin: *Proc. R. Soc. (London)*, **209** (1951), 196.
- 3) T. Takanohashi, T. Yoshida, M. Iino and K. Kato: *Fuel*, **78** (1999), 865.
- 4) T. Yoshida, M. Iino, T. Takanohashi and K. Kato: *Fuel*, **79** (2000), 399.
- 5) T. Yoshida, M. Iino, T. Takanohashi and K. Kato: *Energy Fuels*, **15** (2001), 170.
- 6) R. Sakurovs: *Fuel*, **76** (1997), 623.
- 7) R. Sakurovs: *Fuel*, **79** (2000), 379.
- 8) H. Kumagai, K. Tanabe and K. Saito: *Structure and Thermoplasticity of Coal*, Nova Science, New York, (2005), 35.
- 9) J. Freitas, T. Bonagamba and F. Emmerich: *Energy Fuels*, **13** (1999), 53.
- 10) A. Oberlin, J. Rouzand and J. Goma: *Thin Solid Film*, **65** (1980), 221.
- 11) F. Tuinstra and J. Koenig: *J. Chem. Phys.*, **35** (1970), 1126.
- 12) F. Tuinstra and J. Koenig: *J. Compos. Mater.*, **4** (1970), 492.
- 13) H. Katagiri: *Tanso*, **175** (1996), 304.
- 14) T. Takanohashi, T. Shishido, K. Masaki, K. Fukada and A. Dobashi: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 132.
- 15) H. Kumagai, I. Shimoyama and Y. Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 122.
- 16) K. Kidena, K. Matsumoto, M. Nomura and K. Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 127.
- 17) J. Ozaki, Y. Uozumi, A. Oya, K. Saito and S. Aizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 157.
- 18) H. Orikasa, H. Nishihara, Q.-H. Yang, K. Matsuoka, T. Kyotani, A. Sharma, K. Matsui, H. Fujimoto, K. Fukada and K. Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 137.
- 19) H. Fujimoto: *Tanso*, **206** (2003), 1.
- 20) N. Iwashita, C.-R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki: *Carbon*, **42** (2004), 701.
- 21) M. Inagaki: *Tanso*, **36** (1963), 25.
- 22) P. Hirsch: *Proc. R. Soc. (London)*, **A226** (1954), 143.
- 23) W. Ruland: *Carbon*, **2** (1965), 365.
- 24) H. Fujimoto and M. Shiraishi: *Tanso*, **167** (1995), 101.
- 25) H. Fujimoto and M. Shiraishi: *Tanso*, **213** (2004), 123.
- 26) R. Diamond: *Acta Crystallogr.*, **10** (1957), 359.
- 27) H. Fujimoto, and M. Shiraishi: *Tanso*, **187** (1999), 83.
- 28) H. Fujimoto: *Tanso*, **192** (2000), 125.
- 29) H. Fujimoto: *Tanso*, **200** (2001), 243.
- 30) H. Fujimoto and M. Shiraishi: *Tanso*, **213** (2004), 144.
- 31) A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita: *Fuel*, **78** (1999), 1203.
- 32) K. Morishita, D. Anraku, T. Tachihara, H. Murakami, T. Yamamoto and T. Takarada: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 152.
- 33) H. Nakagawa, R. Ashida, K. Kumada, K. Miura, K. Matsudaira and K. Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 145.
- 34) M. Nakamizo, R. Kammereck and P. L. Walker, Jr.: *Carbon*, **12** (1974), 259.
- 35) Sadtler Standard Spectra: Raman Spectra, 3556
- 36) M. Kawakami, T. Ohyabu, Y. Mizutani, T. Takenaka and S. Yokoyama: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 581.