

炭素構造形成から見た劣質炭と粘結炭の相違

尾崎 純一*・魚住 雄輝*・大谷 朝男*・齋藤 公児*²・愛澤 禎典*³

Differences in the Coking and Non-coking Coals from the Standpoint of Carbon Structure

Jun-ichi OZAKI, Yuki UOZUMI, Asao OYA, Koji SAITO and Sadayoshi AIZAWA

Synopsis : The purpose of the present study is to clarify the differences in the carbon structure of cokes derived from coking coals and non-coking coals. The structures of the carbonized coals at 1000°C were estimated from the X-ray diffraction and Raman spectroscopy measurements of the carbons heat-treated at 3000°C. This was based on the conventional recognition in carbon science such that the structures of carbons become obvious after heat-treatments at graphitization temperature, 3000°C. Three polymers and five coals confirmed the above recognition from the analyses of the carbons prepared at different temperatures. Essentially, coking coals and non-coking coals could be classified to graphitizing and non-graphitizing carbons, respectively. By close inspections of carbon (002) X-ray diffractions of 3000°C treated coals, it was found that the degrees of graphitizing and non-graphitizing abilities of coals were not as complete as the typical polymer-derived carbons. The Raman spectra of the carbons from non-coking coals prepared at 3000°C revealed the inhomogeneous structures of the carbons, because they gave position-dependent Raman spectra. Structural models of the cokes from coking and non-coking coals by taking account of continuous self-dissolving model were proposed. The important point of the model is that cokes consist of ordered matrix and disordered 'islands' in the matrix. The differences between the coking coal-derived ones and the non-coking coal-derived ones are found in the size and the distribution of the disordered islands.

Key words : coking; carbonization; coal; X-ray diffraction; Raman spectroscopy.

1. 緒言

製鉄用コークスは、石炭を高温で乾留することにより得られる炭素材料である。原料として用いられているのは、加熱時に熔融する特性を持つ粘結炭と呼ばれている一群の石炭である。粘結炭は、地球上に存在する石炭の約3割程度の埋蔵量しかないといわれている。従って、粘結炭に依存した現行のプロセスを用いていく限り、必ず資源枯渇の問題に遭遇することになる。このような状況において、安価なコークスを提供することは、重要な課題である。このためには、従来コークス製造には用いられてこなかった安価かつ資源的に埋蔵量の多い石炭、ここではこれらを総称して劣質炭と呼ぶ、を用いたコークス製造がこの課題を解決する一つの手段となる。

劣質炭は、従来のコークス製造において粘結炭とブレンドすることにより、最適なコークス物性を得るための成分として利用されてきた¹⁾。劣質炭を積極的に利用してコークスを製造する技術として、SCOPE21が開発された。これは、劣質炭を急速に加熱すると粘結性が増加するという現象を利用したものである²⁾。しかしながら、いずれの方法にしても粘結炭、劣質炭とは何か、これらの本質的な差異は何か、という疑問に答えなければ、新しい劣質炭を用

いるコークス製造プロセスを提案することはできない。

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に起こる化学・物理プロセスの総称である。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³⁾。その結果、系内には炭素化の進行に依存して、発達程度の異なる縮合芳香環が形成されることになる⁴⁻⁸⁾。さらに熱処理温度を上げていくと、今度は化学的変化から物理的変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^{3,9)}。

3000°Cという高温にすれば、どのような有機物由来の炭素も黒鉛になるか、ということそうとは限らない。3000°Cで熱処理することにより黒鉛になる炭素と、ならない炭素がある。前者を易黒鉛化性炭素、そして後者を難黒鉛化性炭素と呼ぶ¹⁰⁾。易黒鉛化性炭素を与える炭素前駆体としてはポリ塩化ビニルやピッチ、そして難黒鉛化性炭素を与える炭素前駆体としてはフェノール樹脂を例として挙げることができる。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⁹⁾。BSUの配向が比較的そろっている炭素は易黒鉛化性炭素であり、配向がそろっていない炭素は難黒鉛化性炭素である。この

平成17年7月1日受付 平成17年8月14日受理 (Received on July 1, 2005; Accepted on Aug. 14, 2005)

* 群馬大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu Gunma 376-8515)

* 2 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Research Technology Lab., Nippon Steel Corporation)

* 3 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

ようにBSUの配向がその後の黒鉛化挙動を支配していると考えられている。このことは、ある与えられた炭素の黒鉛化挙動を検討することにより、その炭素の構造を逆に推定できることを示している。

本研究では、粘結炭と劣質炭から得られるコークスの炭素構造の差異を明らかにすることを目的としている。具体的には、3000°C処理石炭の構造をX線回折とラマン分光により検討し、これをもとにコークス製造温度に近い1000°C炭素化石炭の構造を推定する研究を行った。

2. 実験

2.1 試料調製

本研究で用いた石炭をTable 1に示す。粘結炭としてはK-9(K9)とグニエラ(GO)を、劣質炭としては神華(SH)、エンシュウ(EN)そしてジェリンバーイスト(JE)を用いた。熱処理は乳鉢で粉碎した原炭2~3gを石英製ポートに取り、石英製反応管(内径25mm Φ)を用いて0.5L(STP)min⁻¹の窒素気流下、昇温速度10°C min⁻¹で1000°Cまで昇温した後1h保持することにより行った。

1000°C処理試料の高温熱処理には超高温炉(進成電炉製、46-1型)を用いた。処理をAr気流中、1500°Cまたは3000°Cで1h保持することにより行った。試料を黒鉛坩堝に装填し、これを黒鉛炉芯管に入れ、系内をArで置換する。Ar流通下で電気炉に通電すると、急速に炉内温度は1300°Cまで上昇する。1300~1310°Cは0.3°C min⁻¹、1310~2000°Cは18°C min⁻¹、2000~2800°Cは13°C min⁻¹、2800~3000°Cは2.5°C min⁻¹の、温度区間により異なる昇

温速度を持つプロファイルを用い熱処理を行った。なお、加熱処理時間は1500°Cおよび3000°Cともに1hとした。熱処理終了後24°C min⁻¹で冷却を行い、高温処理試料を得た。

比較試料としてナフタレンピッチ(NP)、ポリ塩化ビニル(PVC)およびフェノールホルムアルデヒド樹脂(PF)を上述の条件で炭素化・熱処理した試料も調製した。なお、NPは九州大学持田研究室より提供されたものである。PVCは和光純薬製の試薬を、PFはフェノールとホルムアルデヒドの脱水縮合により調製し、80°Cで硬化したものである。

以下、熱処理試料は、原料の略称の後に熱処理温度をつけて区別することにする。

2.2 キャラクターゼーション

調製した炭素の構造をX線回折およびレーザーラマン分光により検討した。X線回折はCu-K α を線源とした粉末X線回折装置(リガク製、RINT-2000PC)を用い、回折角 $2\theta=15\sim90^\circ$ を1° min⁻¹の走査速度で測定した。レーザーラマン分光測定は、波長532 nmのレーザーを光源とし、4 μ mのスポットサイズで試料に照射することにより行った(日本分光製、NRS-1000F)。なお、一つのサンプルについて5~8箇所スペクトルを測定し、サンプルの不均質性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 高分子材料の熱処理に伴う構造変化の概観

ここでは、易黒鉛化性炭素を与えるナフタレンピッチ(NP)およびポリ塩化ビニル(PVC)と、難黒鉛化性炭素を与えるフェノールホルムアルデヒド樹脂(PF)を取り上げ、これらの炭素構造の発達に及ぼす熱処理温度の影響を、X線回折およびラマン分光の観点から検討した結果を記す。高分子材料の炭素化と黒鉛化に関する研究は数多く行われてきている。ここでは改めて、易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素の差が、本研究で用いる手法によりどのように表現されるのかを検討することを目的に行った。

各高分子材料から調製した炭素の粉末X線回折プロファ

Table 1. Ultimate and proximate analysis of the coals used in this study.

Sample	Ultimate analysis (wt%, db)					Proximate analysis (wt%, db)		
	C	H	N	S	O ^a	VM	Ash	FC
K-9	81.8	4.4	0.8	0.2	3.3	18.2	9.5	72.3
Goonyella	80.0	4.7	1.8	0.5	3.9	24.4	8.5	67.1
Enshu	75.1	4.9	1.5	0.4	9.6	35.9	8.2	55.9
Shinka	74.5	5.2	2.0	0.4	13.3	36.2	6.3	57.5
Jellinbah-East	79.5	4.1	1.7	0.6	4.2	15.9	10.9	73.2

^a by difference

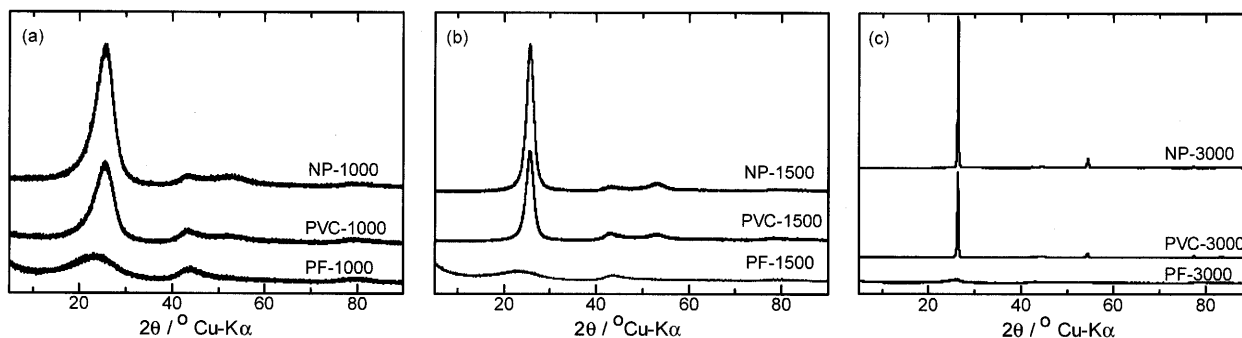


Fig. 1. Wide angle X-ray diffractograms of the heat-treated polymers at different temperatures, (a) 1000°C, (b) 1500°C, (c) 3000°C. NP: naphthalene pitch, PVC: poly(vinylchloride), PF: phenol-formaldehyde resin.

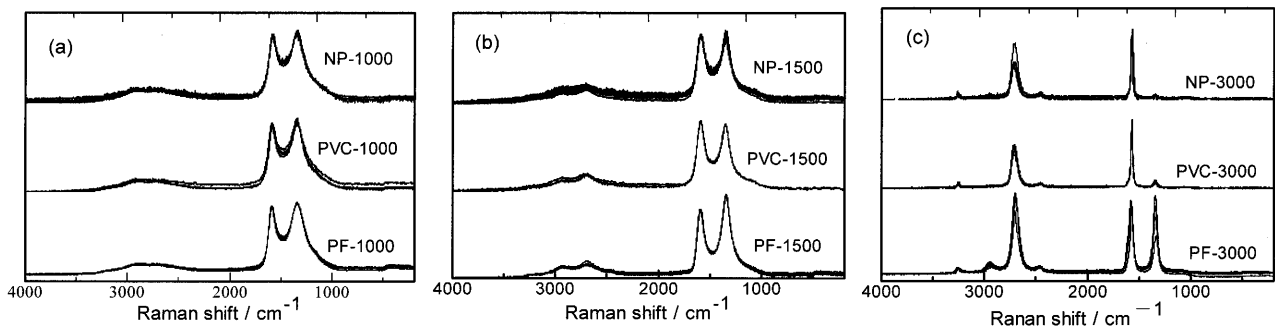


Fig. 2. Raman spectra of the heat treated polymers at different temperatures, (a) 1000°C, (b) 1500°C, (c) 3000°C. The abbreviations for the polymers are presented in Fig. 1. Spectra obtained for different areas are overlapped for each sample.

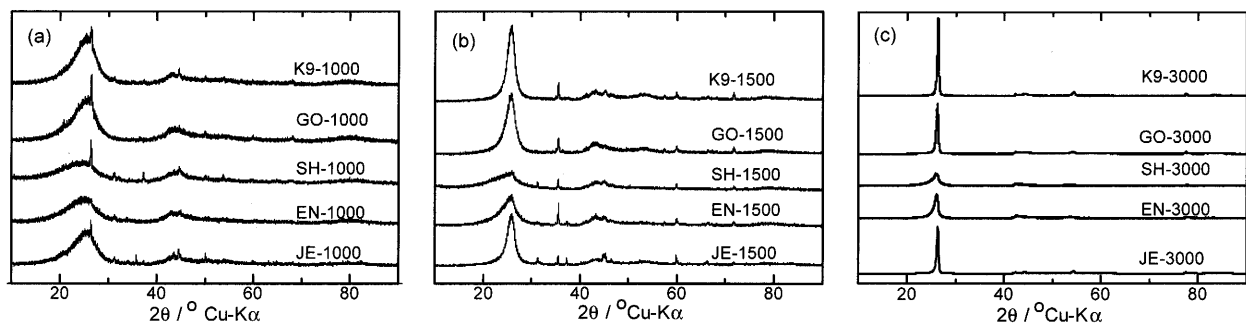


Fig. 3. Wide angle X-ray diffractograms of the heat-treated coals at different temperatures, (a) 1000°C, (b) 1500°C, (c) 3000°C. K9: K-9, GO: Goonyella, SH: Shinka, EN: Enshu, JE: Jellinbah-East.

イルを Fig. 1 に示す。1000°C 処理試料はいずれも、 $2\theta=26^\circ$ と 42° 付近にブロードな回折線を有する。前者は炭素(002)回折線、後者は炭素(10)回折線であり、炭素構造の生成を示している。NP-1000 および PVC-1000 は PF-1000 に比べシャープな(002)回折線を示しており、これは NP-1000 と PVC-1000 が配向した BSU を持つ易黒鉛化性炭素であることを意味している。熱処理温度が高くなるに従い、この特徴は明確になり、3000°C 処理により炭種の差異が最もはっきりと現れるようになる。

Fig. 2 に、高分子を原料とする炭素試料のラマンスペクトルを示す。1000°C 処理試料は、 1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に、それぞれ炭素の D-band と G-band を、そして約 2800 cm^{-1} にブロードな 2 次の散乱ピークを示している。しかし、1000°C 処理試料のスペクトルはいずれも同様のパターンを示しており、原料の差をはっきりと見出すことはできない。

1500°C 処理試料は、D-band および G-band の尖鋭化と、 2800 cm^{-1} のバンドの、 2720 cm^{-1} と 2920 cm^{-1} のピークへの分裂を示している。 2720 cm^{-1} は D-band の倍音である 2D-band、 2920 cm^{-1} は D-band と G-band の結合音である (D+G)-band である。

1500°C 処理試料で見られたスペクトルの特徴は、3000°C 処理により強調されるようになる。NP-3000 および PVC-3000 は発達した G-band を示し、PF-3000 は G-band の他に尖鋭化した D-band を示している。いずれの試料も、 2720 cm^{-1} (2D-band) と、 3260 cm^{-1} (2D'-band) を示している。

ここで 2D'-band はグラファイト構造の欠陥を表す D'-band (1620 cm^{-1}) の倍音である。さらに PF-3000 は 2920 cm^{-1} に G-band と D-band の結合音である (G+D)-band を示す。

以上の検討より、3000°C 熱処理は、1000°C で形成された炭素構造の差異を強調し、X 線回折およびラマン分光によりコークス化温度に近い 1000°C 程度の温度で形成された炭素の構造を推定するに当り有効な前処理であると考えられる。

3.2 石炭の熱処理に伴う構造変化の概観

(1) X 線回折測定

Fig. 3 に、各熱処理温度で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。特に、K9-1000、GO-1000 および JE-1000 の炭素(002)回折線は、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 を含むといえる。なお、これらの X 線回折プロファイルにはスパイク状のピークがあるが、これは石炭中に含まれる灰分由来のものである。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、石炭の場合も、炭種の影響は既に 1000°C 熱

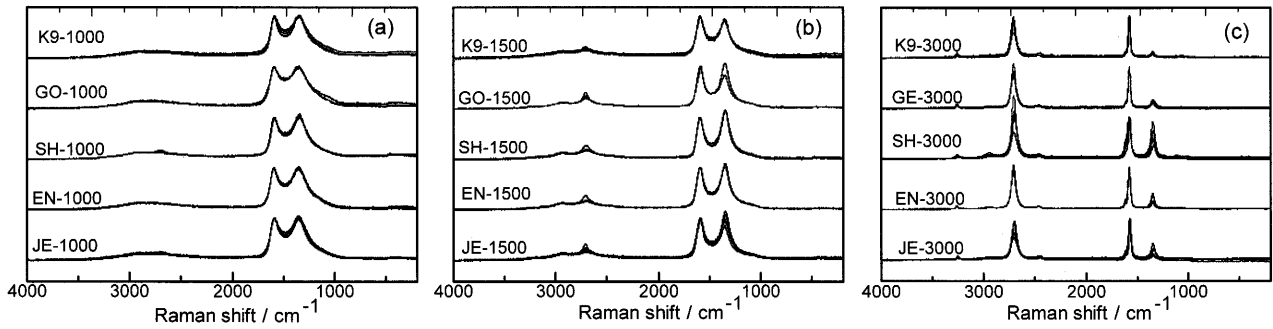


Fig. 4. Raman spectra of the heat-treated coals at different temperatures, (a) 1000°C, (b) 1500°C, (c) 3000°C. The abbreviations for the polymers are presented in Fig. 3. Spectra obtained for different areas are overlapped for each sample.

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ない。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した。

(2) ラマン分光測定

Fig. 4に、各温度で熱処理を施した石炭試料のラマンスペクトルを示す。1000°C処理試料は類似したスペクトルを与えている。1500°C処理試料は、尖鋭化したD-bandとG-band、そして 2700 cm^{-1} と 2940 cm^{-1} に分裂したスペクトルを与えるが、基本的に形状は炭種によらず相似である。以上より、1000°Cおよび1500°C処理試料については、これらのラマンスペクトルから、それぞれの炭素構造の差異を抽出し、議論するのは難しいといえる。

3000°Cの熱処理により、炭種の差がラマンスペクトルに現れるようになってくる。各試料とも、基本的にはG-, D-, D'-, 2D-, (G+D)-の各バンドを示しているが、各バンドの相対的な強度は炭種により異なっている。すなわち、K9-3000とGO-3000は著しく発達したG-bandを示しており、一方、SH-3000、EN-3000およびJE-3000は、より発達したD-bandを示している。特に、最も結晶性の低い炭素を与えたSH-3000は(G+D)-bandと2D'-bandを示し、この点、難黒鉛化性炭素であるPF-3000のスペクトルに類似している。このように、3000°C処理を施すことにより、ラマンスペクトルを用いて、石炭由来の炭素構造の差異を検討できることが分かった。

(3) 3000°C熱処理の必要性

炭素材料の分野においては古くからX線回折¹⁰⁾と透過型電子顕微鏡¹¹⁾による炭素化と黒鉛化研究がなされてきている。Franklinは、X線構造解析を種々の炭素に対して行い、低温におけるBSUの配向状態が黒鉛化処理時の炭素構造を決定することを示している¹⁰⁾。つまり、炭素が高温熱処理によりどのような構造をとるかは、既に低温熱処理時に決定されていること、そしてそれはミクロ的に見るとBSUの配向性に依存するということが知られている。

今回の実験において、1000°C熱処理試料の構造的な特

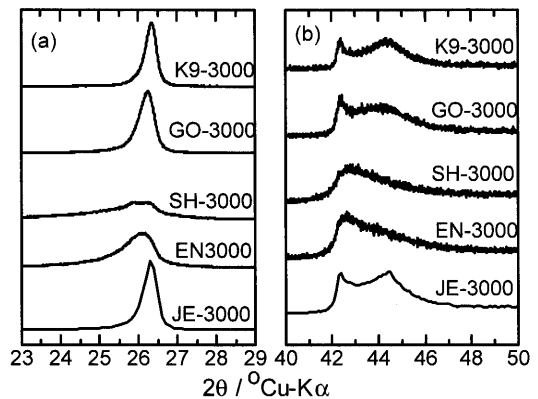


Fig. 5. Enlarged X-ray diffractograms of the heat-treated coals at 3000°C. (a) (002) region, (b) (10) region of graphite.

徴が、3000°Cの熱処理によっても保持されていることが、高分子系および石炭系のX線回折の結果からわかる。このことは、上に示した既往の実験事実が、今回対象とした石炭系にも成立することを意味している。

上述のことがらより、3000°C処理は、それ以下の温度で形成された石炭由来の炭素構造の相違を強調するものである、ということが出来る。そして、3000°C処理で得られた炭素の構造は、低温における構造の履歴を引き継いでおり、断絶はない。以上より、3000°Cで熱処理した石炭のXRDとラマンスペクトルの差異を解析することにより、コークス化温度に近い1000°C処理石炭の構造に対する、炭種の影響を明確にできると考えた。

3.3 石炭炭素化物のX線回折に関する詳細な検討

Fig. 5に3000°C処理石炭の(002)回折領域と(10)回折領域の拡大図を示す。(002)回折領域は、炭素構造の積層方向(c-軸方向)に関する情報を、一方、(10)回折領域は炭素網面の面内方向の広がりや3次元構造に関する情報を、それぞれ与えるものである。

K9-3000、GO-3000およびJE-3000の(002)回折線が対称的なピークを示すのに対し、SH-3000とEN-3000の(002)回折線は非対称でつぶれたピークを示している。Table 2に、この回折線より求めた(002)面間隔 d_{002} と、積層方向の厚み L_c を示す。 d_{002} の値は(002)回折線のピーク位置のシフトか

Table 2. Parameters obtained from XRD and Raman spectroscopy.

Sample	XRD		Raman	
	d_{002} (nm)	L_c (nm)	I_D/I_G (-)	Std. dev.
K9-3000	0.338	47.4	0.13	0.03
GO-3000	0.339	29.3	0.15	0.01
EN-3000	0.342	10.7	0.29	0.1
SH-3000	0.344	9.7	0.61	0.21
NP-3000	0.337	69.4	0.07	0.08
PVC-3000	0.338	69.6	0.09	0.02
PF-3000	0.34	2.8	0.48	0.41

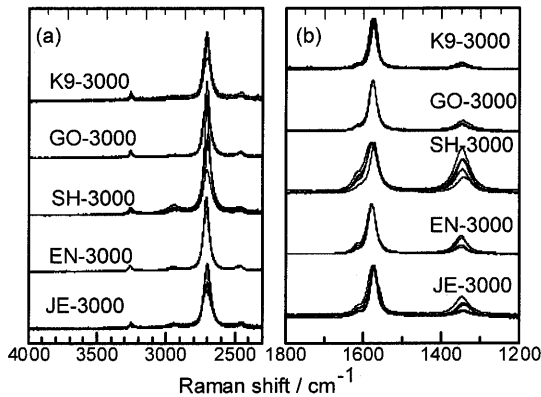


Fig. 6. Enlarged Raman spectra of the heat-treated coals at 3000°C. (a) 2nd order spectra and (b) 1st order spectra.

らも分かるように、K9-3000、GO-3000およびJE-3000は、SH-3000とEN-3000に比べ、より小さな面間距離 d_{002} と、大きな積層方向の厚み L_c を示していることが分かる。

K9-3000、GO-3000およびJE-3000の(10)回折線は、(100)と(101)に分裂している。これに対し、SH-3000とEN-3000の(10)回折線は、 $2\theta=42.5^\circ$ を頂点とし高回折角側に裾を引く非対称な形状をもつ。分裂した(100)と(101)は、炭素構造に積層の規則性が導入されたときに見られる回折線である¹²⁾。以上より、K9、GOおよびJEの1000°C処理試料は易黒鉛化炭素であり、SHとENの1000°C処理試料は難黒鉛化炭素であると結論できる。

3.4 石炭炭素化物のラマンスペクトルに関する詳細な検討

Fig. 6にG-bandの高さで規格化したラマンスペクトルを示す。図には、同一試料について、測定場所を変えて測定したスペクトルを数本重ね合わせて示してある。これらより、K9-3000とGO-3000は測定場所に依存しない一定のスペクトルを与え、一方、SH-3000、EN-3000およびJE-3000は測定箇所に依存して、異なる強度比を持つスペクトルを与えることが分かる。Table 2には黒鉛化の指標の一つであるD-bandとG-bandの強度比 I_D/I_G 、およびその標準偏差を示す。 I_D/I_G が小さいものほど乱れた成分を表すD-bandの発達が小さく、黒鉛化が進んでいるものと解釈できる。粘結炭由来のGO-3000とK9-3000は小さな I_D/I_G と標準偏差を示している。一方、劣質炭であるEN、SHおよびJEは大

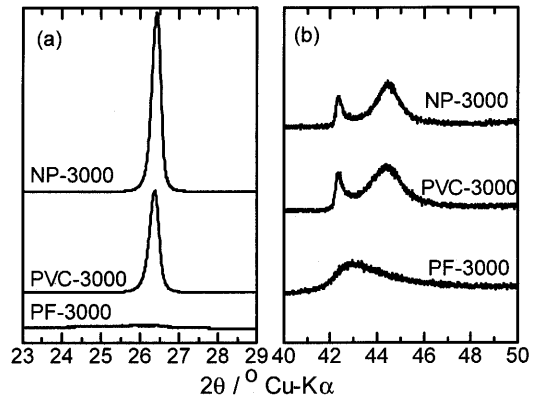


Fig. 7. Enlarged X-ray diffractograms of the heat-treated coals at 3000°C. (a) (002) region, (b) (10) region of graphite.

きな I_D/I_G 比と標準偏差を示している。以上に述べたラマンスペクトルから見た空間的な不均質性は、粘結炭と劣質炭の本質的な差異を表しており、この詳細については次節で検討する。

今回測定した石炭試料の中で、興味深い挙動を示したのは無煙炭であるJEである。X線回折の立場からは、この石炭は粘結炭と同様の黒鉛化性を持つことが示している。無煙炭が黒鉛化することはFranklin¹⁰⁾およびOberlin¹¹⁾により指摘されている。しかし、ラマンスペクトルより、JE-3000は発達したD-bandと、空間的な不均質性を有し、この点、劣質炭であるENと類似の挙動を示している。つまり、無煙炭はX線回折から見れば易黒鉛化性であるが、ラマンスペクトルからみれば難黒鉛化性であるといえる。コークス製造において、無煙炭を利用する可能性は低いことから、以後の議論においては、劣質炭としてはENとSHを取り上げることにする。

3.5 粘結炭と劣質炭の相違

(1) 黒鉛化性の尺度

以上の議論より、粘結炭と劣質炭は、それぞれ易黒鉛化性と難黒鉛化性に分類できることが明らかになった。ここで改めて、高分子由来の典型的な易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素の構造と、石炭の炭素化物の構造とを比べ、黒鉛化性の尺度において粘結炭と劣質炭はどこに位置するのかを議論する。

易黒鉛化性炭素であるNP-3000とPVC-3000は、Fig. 7に示すように、非常に対称性の高い(002)回折線と、明瞭に(100)と(101)に分裂した(10)回折線を示す。一方、難黒鉛化性炭素であるPF-3000は、低強度の(002)回折線と、高回折角側に裾を引くブロードな(10)回折線を示す。

Fig. 5(a)に示したK9-3000とGO-3000の(002)回折線を、NP-3000およびPVC-3000のそれらと比較すると、石炭系炭素は低回折角側に裾を引いていることが分かる。このことは、K9-3000およびGO-3000が、黒鉛構造の他に、より面間隔の大きい不完全な構造を持つ炭素を含んでいること

を意味している。また、3・3節で述べたように分裂した(10)回折線を示すK9-3000とGO-3000を、Fig. 7(b)に示したNP-3000およびPVC-3000の回折プロファイルと比較すると、前者における分裂の程度は、後者ほど顕著ではないことが分かる。つまり、石炭系試料におけるグラファイトの3次元構造の発達は、高分子系ほど著しくはないといえる。一方、難黒鉛化性を与えるEN-3000とSH-3000の(002)回折線は、典型的な難黒鉛化炭素であるPF-3000に比べると、明瞭にその存在を認めることができ、これらの石炭が、完全に難黒鉛化性であるとは言い切れない。

以上より、基本的には粘結炭は易黒鉛化性、そして劣質炭は難黒鉛化性と分類できる。しかし、詳細に述べれば、石炭は易黒鉛化性と難黒鉛化性の両方の性質を併せ持っているようである。黒鉛化性の尺度で見た場合、高分子材料の持つ黒鉛化性のスペクトラムに比べ、粘結炭と劣質炭の差はそれほど大きいものではない。このことは、石炭類の構造が基本的には類似であるが、わずかな成分の差が炭素化合物(コークス)の構造と性質に決定的な差異を与えてしまうことを意味していると考えられる。

(2) 石炭熱処理物の構造モデル—X線回折測定より—

前項において、粘結炭を熱処理して得た炭素が、純粋に易黒鉛化炭素のみからなるのではないことを指摘した。一方、劣質炭から得た炭素化合物の構造が不均質であることは、ラマンスペクトルの空間的なばらつきから明らかである。このように石炭の炭素化合物は、粘結炭および劣質炭を問わず、本質的に不均質なのであろう。

石炭の軟化溶解性を説明するモデルの一つに、連続自己溶解モデルがある¹³⁾。これは、石炭を構成する分子集合体が個々の石炭に固有の分子量分布を持つことを基本としたモデルである。このモデルでは、加熱により石炭中の低分子量成分が溶解する。そして、溶解した成分がより高い分子量の成分を溶かす。この繰り返しにより、石炭の軟化溶解を表現するモデルである。これに従えば、粘結炭と劣質炭の相違は、構成分子集合体の分子量分布の相違に帰着される。つまり、粘結炭は溶ける成分を多く含み、劣質炭は溶けずに固体として残る成分を多く含むことになる。炭素化の化学においては、いくつかの例外はあるものの大雑把に言えば、液相炭素化は易黒鉛化性炭素を与えることが知られている。これより、低分子量の溶解成分は、易黒鉛化性炭素へと転化する成分である可能性が高い。一方、溶解しない有機物は架橋構造が高度に発達しており、難黒鉛化性炭素を与える成分になる可能性が高い。つまり、粘結炭といえども難黒鉛化性を持つ成分を、逆に劣質炭といえども易黒鉛化性を持つ成分を、それぞれ含むことになる。このため、高分子系で見られるような極端かつ完全な易黒鉛化性もしくは難黒鉛化性は、石炭系においては発現しない。以上の考察より、粘結炭の3000°C処理試料が示す低回折角側に裾を引く回折パターンは、炭素中に生成した黒鉛に

転化できない構造の炭素に由来するものと考えられる。一方、劣質炭の構造も、フェノールホルムアルデヒド樹脂のように剛直な架橋構造をとっているのではなく、上述の連続自己溶解モデルに従えば、少量ではあるが溶解する成分が存在し、これによりBSUの発達した部分ができる。このため、完全な難黒鉛化性炭素にはならないと説明することができる。

(3) 石炭熱処理物の構造モデル—ラマン分光測定より—

ここでは、ラマンスペクトルで見られた空間的なばらつきについて考察する。レーザーラマンの測定スポットサイズは4 μm である。炭素の吸収係数 k を黒鉛と同じであると仮定すると¹⁴⁾、炭素中への波長532nmの光の侵入深さは28nmと求められる。つまり、表面に平行な方向に対しては4 μm の広がり平均を、そして表面に対して垂直な深さ方向には30nmの平均を、それぞれ見ていることになる。ここで、4 μm >30nmであるので、得られたスペクトルは実質的に表面を見ており、そのばらつきは表面に関するものであると解釈できる。

加熱により、石炭中の非溶解成分は溶解した成分に取り囲まれ、その中に分散した構造を形成すると考えられる。溶解成分が配向したBSUを与えると仮定すると、3000°Cの高温熱処理は、非溶解成分由来の結晶性の低い炭素が、溶解成分由来の結晶性の高い炭素中に分散した構造を与えるであろう。このようにして、高温熱処理した石炭は、黒鉛的な成分の海に非黒鉛的な成分が浮かぶ、海-島構造を基本構造として持つものと考えられる。

島である非黒鉛成分が、黒鉛成分の海に十分細かく分散している場合、入射光のスポットサイズはドメインサイズに比べ十分に大きいため、平均的なスペクトルを与える。そのため、得られるスペクトルは空間的に均一になると予想される。ところが、非黒鉛成分のドメインの大きさが、入射光のスポットサイズと同程度もしくはそれ以上の大きさになった場合、場所ごとに異なる非弾性散乱を受けることになる。このため、3000°C処理の石炭試料は、その原料により空間的なばらつきを持つラマンスペクトルを与えることになる。

先に述べたように、3000°Cで調製した炭素の構造は、それよりも低温における熱履歴の影響を受けている。このことを考慮すると、粘結炭と劣質炭の1000°C炭素化合物の構造の差は、非配向性BSUの分布状態の差であると結論できる。つまり、Fig. 8に示すように、粘結炭由来の炭素では、少量の非配向性BSUが4 μm 以下のドメインで高度に分散しており、一方、劣質炭由来の炭素では多量の非配向性BSUが大きなドメインを形成している、というモデルを考えることにより、ラマンスペクトルが示す空間的なばらつきを説明することができる。

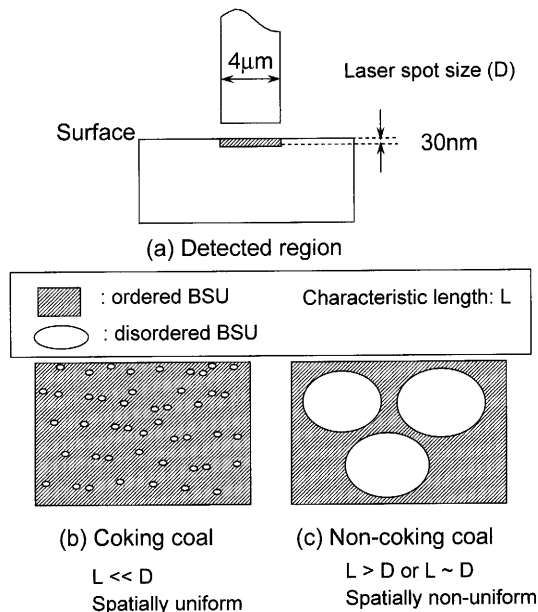


Fig. 8. Models of the structures of cokes derived from (a) coking coals, and (b) non-coking coals. The hatched part and the blank part indicate the places with ordered BSU and with disordered BSU, respectively.

4. 結論

低温炭素の構造は、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3000°C高温熱処理を行った。それらの構造の差異をX線回折およびラマン分光測定により検討し、コークスに近いと考えられる1000°C熱処理の構造推定を試み、以下の結果を得た。

(1) 3000°C熱処理試料に対するX線回折から、粘結炭は易黒鉛化性であり、劣質炭は難黒鉛化性であることが分かった。しかし、純粋な高分子化合物から得た炭素と比べると、粘結炭および劣質炭ともに、完全な易黒鉛化性または難黒鉛化性を示す炭素原料とはいえない。

(2) 3000°C熱処理試料に対するラマンスペクトル測定から、劣質炭は測定場所ごとにスペクトルの形状が変化するという、不均質な構造をもつことが分かった。

以上の結果を、連続自己溶解モデルをベースに理解を試みた。このモデルより、コークスに最も近いと考えられる1000°C処理炭の構造は、非配向性BSUと配向性BSUが分布した構造であると考えられる。そして、粘結炭と劣質炭の差は、その分布の差に基づくものと結論された。すなわち、粘結炭コークスは、配向したBSUからなるマトリックス中に、少量の非配向性BSUが約4 μm以下のドメインを形成して高度に分散した構造を、一方、劣質炭コークスは、非配向性BSUが大きなドメインを形成している構造を、それぞれとっているものと推定された。

本研究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年~16年、主査:三浦孝一京都大学教授)における研究成果をまとめたものである。

文 献

- 1) S.Nomura, T.Arima, K.Kato, M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **117** (2004), 638.
- 2) K.Nishioka: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 353.
- 3) 大谷杉郎, 真田雄三: 炭素化学の基礎, オーム社, 東京, (1980), 19.
- 4) P.L.Waters: Proc. of 5th Int Conf. on Carbon, Pergamon, (1963), 131.
- 5) F.Carmona and P.Delhaes: Chemistry and Physics of Carbon, Dekker, New York, (1981), 89.
- 6) J.Ozaki and Y.Nishiyama: *Carbon*, **25** (1987), 697.
- 7) J.Ozaki and Y.Nishiyama: *J. Appl. Phys.*, **65** (1989), 2744.
- 8) J.Ozaki, I.Sunami and Y.Nishiyama: *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 3839.
- 9) 稲垣道夫: 解説・カーボンファミリー, アグネ承風社, 東京, (2001), 12.
- 10) R.E.Franklin: *Proc. R. Soc. London*, **A209** (1951), 196.
- 11) A.Oberlin, G.Terriere, J.L.Boulmier: *Tanso*, No. 80, (1975), 29; [No. 83] (1975), 153.
- 12) 岩下哲雄: 新炭素材料入門, 炭素材料学会編, リアライズ, 東京, (1996), 24.
- 13) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and H.Kumagai: Structural Changes of Coal Macromolecules during Softening, Nova Science Pub Inc Published, (2005), Chapter III.
- 14) S.Ergun: Chemistry and Physics of Carbon, Dekker, New York, (1968), 45.