

Title	高温in-situ EPRを用いた石炭の軟化溶融・再固化過程の評価
Author(s)	熊谷, 治夫; 下山, 泉; 原田, 靖之
Citation	鉄と鋼, 92(3), 122-126 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.92.3_122
Issue Date	2006-03-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/79503
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Туре	article
File Information	Tetsu to Hagane 92(3) 122.pdf





高温 *in-situ* EPR を用いた石炭の 軟化溶融・再固化過程の評価

熊谷 治夫*·下山 泉*2·原田 靖之*3

High Temperature EPR Study on the Thermoplastic and Re-solidification Phenomenon of Coal upon Heating Haruo KUMAGAI, Izumi SHIMOYAMA and Yasuyuki HARADA

Synopsis : High temperature *in-situ* EPR studies were carried out to evaluate the thermoplastic and re-solidification characteristics of coal during heat treatment. The change in EPR spectra up on heating demonstrated the differences of coking properties of sample coals. The peak-to-peak height, Δ Ipp, of spectra for coking coals showed minimum value at around the maximum fluidity temperature. This decreases in Δ Ipp is supposed to result from the relaxation of aggregate structure of coal molecules. At higher temperature range, above the re-solidification temperature of sample coals, the peak-to-peak line width, Δ Hpp, decreased with increase in temperature. Since the Δ Hpp is affected with spin-hydrogen interaction and spin exchange interaction, the decreases in the value of Δ Hpp indicate the development of polyaromatic structure during heat treatment. In order to evaluate the coking properties of coal quantitatively, curve fitting was attempted for the EPR spectra obtained during heat treatment. The EPR spectra were deconvoluted into three components. The change in spin concentrations calculated from the components clearly exhibited the differences of coking properties of sample coals.

Key words: coal; *in-situ* EPR spectroscopy; thermoplasticity; re-solidification.

1. 緒言

122

鉄鋼用コークスの原料として用いられている粘結炭は産 炭地が限られており, 埋蔵量も今後の需要を賄っていくに は十分とは言えない。今後は賦存量が多く価格も比較的安 価である非・微粘結炭等の劣質炭をコークス原料炭として 積極的に利用していくことが望まれている。しかし劣質炭 は粘結性が著しく低く、多量に配合した場合には生成する コークスの強度が大幅に低下するため現状の技術では多量 使用が困難である。劣質炭多量配合下での高強度コークス 製造を可能とするためには、劣質炭使用時のコークス化機 構の解明とコークス化現象の制御に関する基礎的研究が必 要であり、物性や反応性の異なる石炭の加熱に伴う変化を 分子レベルで評価することが不可欠となる。コークス原料 炭の評価方法として、ギーセラープラストメータによる最 大流動度や反射率、るつぼ指数等が現在広く用いられてい る。これらの評価法から得られる結果は粘結炭の経験的評 価には有効であり、生成されるコークスの品質予測を可能 とする。しかし、種々のパラメータが分子レベルでの石炭 の構造ならびに反応性とどの様な関係にあるのかは明らか ではない。従って、今後劣質炭をコークス原料炭として積 極的に利用していくためには物性の異なる石炭に応用可能 な新規な評価法の確立が必要であり、このためには加熱に 伴う石炭の軟化溶融や揮発成分の生成を分子レベルで評価 することが不可欠となる。

我々は物性,反応性の異なる石炭にも応用可能な新規な 原料炭の評価法を確立することを目的とし、「H-NMR 緩和 時間測定法を用い石炭凝集構造の緩和機構に関して分子レ ベルでの評価を試みた¹⁾。その結果,高温 in-situ¹H-NMR 緩和時間測定により加熱に伴う石炭の軟化溶融挙動を定性 的,定量的に評価可能であること,石炭の軟化溶融挙動が 加熱により生成する分子運動性の高い成分の量ならびに質 に依存すること等を明らかにした。これらの結果は既存の 評価法では困難であった分子レベルでの石炭の軟化溶融挙 動の評価が分子運動性の観点から¹H-NMR緩和時間測定に より可能であることを示している。しかし,熱分解や重縮 合に伴う脱水素が活発に進行する再固化温度域では測定対 象核 (¹H)の減少が著しく¹H-NMR緩和時間測定による評 価は困難になる。軟化溶融から再固化にかけての石炭分子 の反応や凝集構造変化は生成するコークスの反応性や強度 に強く影響を及ぼすものと考えられる。しかし、この温度 域での凝集構造の変化を分子レベルで評価した研究は少な い。そこで、本研究では石炭中に存在する常磁性種をプ ローブとして用い、加熱に伴う石炭の軟化溶融・再固化過

平成17年7月1日受付 平成17年8月30日受理 (Received on July 1, 2005; Accepted on Aug. 30, 2005)

^{*} 北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター (Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Kita-13 Nishi-8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

^{* 2} JFEスチール(株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Co.)

^{*3} 三菱化学(株)坂出事業所コークスセンター (Sakaide Plant, Mitsubishi Chemical Co.)

程について高温*in-situ* EPR法(常磁性共鳴吸収法)により 検討した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では日本鉄鋼協会より提供を受けた標準試料炭4 種類を試料炭として用いた。試料炭の分析値および軟化溶 融特性をTable 1に示す。試料炭は100 mesh以下に粉砕後, 外径6 mmの石英製 EPR 試料管に入れ窒素導入管を付け EPR キャビティーに設置した。

2.2 測定

高温*in-situ* EPR 測定にはMicro Device 社製の高温キャビ ティーを取り付けた Varian 社製 E-109 EPR Spectrometer を 用いた。試料炭は窒素気流中 395K で1時間保持し乾燥し た後,昇温速度 3K/min で 873K まで加熱した。加熱中,所 定温度でチューニングを行った後,スペクトルを観測した。 測定は中心磁場:約3250 Gauss,磁場掃引幅: \pm 50 Gauss, 掃引時間: 30s で行った。マイクロ波はX bandを用い,測 定周波数: 9.0 GHz,出力は飽和現象によるスペクトルの 歪みを防ぐため2 mW とした。

3. 結果および考察

石炭の EPR スペクトルから得られるパラメータはスペ クトル強度,ピーク間線幅,スペクトルの波形等があり, 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 測定では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 である。

Fig. 1に窒素気流中419Kで乾燥後の試料炭のスペクトル を示す。各スペクトルの強度は灰分を含む石炭の単位質量 に対し基準化した。図に示すように試料炭のスペクトルは 炭種により大きく異なった波形を示す。即ち,非粘結炭で ある SHN および微粘結炭である ENSのスペクトルはピー ク間線幅、ΔHpp, 5.6 Gauss および 4.5 Gauss 前後のブロー ドなシグナルを示すのに対し,粘結炭である GNY および 強粘結炭である K-9のスペクトルは ΔHpp が 1~2 Gauss の 先鋭な成分と 6~7 Gauss のブロードな成分から構成されて いる。

次に各試料炭のスペクトルの温度変化をFig. 2からFig. 5

Table 1. Analysis and coking properties of coal samples.

Coal	VM	Ash	ST ¹	MFT ²	RT ³	MF^4	DI(150/15)
	(wt%, dry)		(K)				(ddpm)
SHN	36.2	6.3	-	-	-	-	-
ENS	35.9	8.2	669	704	729	40	71.7
GNY	24.4	8.5	679	730	769	944	79.6
K-9	18.2	9.5	724	762	785	25	81.6

1:Softening temp., 2:Maximum fluidity temp.

3:Resolidification temp., 4:Maximum fluidity



Fig. 1. EPR spectra for sample coals at 419K.



Fig. 2. Variation of EPR spectra for SHN with temperature.



Fig. 3. Variation of EPR spectra for ENS with temperature.



Fig. 4. Variation of EPR spectra for GNY with temperature.



Fig. 5. Variation of EPR spectra for K-9 with temperature.

に示す。Fig. 2に示すようにSHNのスペクトルの高さ,即 ち極大値から極小値までの高さ △Ipp は 620K 前後まで僅か に増加した。この様な軟化開始温度以下での ΔIppの増加 は今回用いた全ての試料炭で認められた。この僅かな増加 は熱分解が活発に進行する温度域よりも低温で起こってい ることから、解裂によるラジカルの生成によるとは考え難 い。また、石炭の粉砕、保存等を窒素雰囲気かで行った場 合,この様な Δlppの増加は認められないことから石炭分 子に物理または化学吸着した酸素や水の脱離に因る見かけ 上の増加と考えられる^{2,3)}。その後の熱分解が活発となる 温度域でΔlppは急速に増加し844K付近で極大を示した後 に減少した。ΔHppは加熱中単調に減少し957Kで約 2 Gaussとなった。ENSの Alppは SHN の場合と類似した変 化を示した (Fig. 3)。しかし, ΔHpp は加熱の初期から 650K 付近まで減少した後、僅かに増加し最大流動温度である 704K付近で極大値をとった後に再び減少した。GNYの Δlppは620K付近まで増加するが,SHNおよびENSとは異 なり軟化溶融温度域で減少し最大流動温度付近で極小値を 取る (Fig. 4)。軟化溶融温度域での Δlppの減少は K-9のブ ロード成分にも認められた。この減少の理由としては軟化 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, CT-Complexの形成や分子の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 等が考えられる^{4.5)}。軟化溶融温度域以降の再固化温度域 でのΔIppの変化はSHN, ENSと同様であるが850K以上の 高温域での減少は両者に比べ小さい。ΔHppは加熱の初期 から増加し、850K付近で極大値をとった後に減少する。 しかし GNY の場合,スペクトルは先鋭な成分とブロード な成分が合成された結果であり、ΔHppの変化は両成分の △Ipp 変化にも影響を受けるため SHN, ENSと同様に評価 することは出来ない。Fig. 5に示すようにK-9のスペクト ルもGNYと同様に2つの成分の合成であるがGNYとは異 なり両成分は低温域では明確に分離されている。先鋭な ピークの ΔHpp および Δlpp は最大流動温度付近まで顕著な 変化を示さないが、それ以降はブロードなピークの増加に より分離が不明確となった。ブロードなピークの Alpp は GNYと同様に軟化溶融温度域で減少し最大流動温度付近 で極小値を取るが、それ以降の再固化温度域での変化は他 の3試料炭とは異なり850K以上の高温域においても減少 せず急速に増加した。ΔHppは軟化溶融温度域では顕著な 変化を示さないが、再固化温度以上で急激に減少し950K で1Gauss程度の最も小さな値を示した。再固化温度以上 では今回用いた全ての試料炭でΔHppは減少した。これは 先に述べた炭化、炭素化の進行に伴う芳香族環構造の発 達,即ち多環化と多環芳香族による積層構造の形成の結果 と考えられる⁶⁻⁸⁾。各試料炭の957Kにおける ΔHpp 値は K-9=1.0 Gauss, GNY=1.5 Gauss, ENS=1.8 Gauss, SHN= 2.1 Gauss であり、ΔHpp値の小さいK-9において、より芳 香族環構造とその積層構造が発達していることが分かる。 また, SHN, ENS および GNY の ΔIpp は再固化温度域で増 加した後850K付近から急速に減少するが、K-9では減少 せずそのまま急激に増加した。957Kにおける Δlpp 値は

K-9≫GNY>ENS>SHN

の順であり,この相違は系内に存在する芳香族環構造の存 在量を間接的に示すものと考えられる。

以上に述べてきたように加熱に伴う石炭のEPRスペクトルの変化,特に軟化溶融温度域以上での変化は炭種により大きく異なる。加熱に伴うスペクトルの変化を定量的に評価するために得られたスペクトルの波形分離を行った。 波形分離は市販のソフトウェアー(Igor Pro)を用い,以下の仮定を置き行った。

- 1. 加熱に伴うスペクトル波形の変化は各成分強度の温度 依存性に起因する。
- 2. ピーク間線幅, ΔHpp, の変化が最小となるように強 度, 中心磁場等のパラメータを与える。
- 3. 各成分はExponential 関数で記述する。

Fig. 6に波形分離結果の一例を示す。本研究で用いた試料炭のEPRスペクトルは3つの成分、即ちΔHpp=1~



Fig. 6. Typical curve deconvolution result for sample coal.



Fig. 7. Change in spin concentration of components for SNK with temperature.

2 Gauss \mathcal{O} Component 1, Δ Hpp=3~6 Gauss \mathcal{O} Component 2 および ΔHpp=8~11 Gauss の Component 3 の 3 成分に分離さ れる。各成分を2回積分して得られたスピン濃度の温度変 化をFig. 7からFig.10に示す。ΔHppが最も大きいComp.3 の温度変化は今回用いた全ての試料炭で類似した傾向を示 した。加熱の初期から600K付近までComp.3のスピン濃 度は僅かに増加した。これは先に述べたように物理吸着し た酸素や水の脱離によると考えられる。更に加熱を進める とGNYで700K付近,他の試料炭では750K付近から Comp.3は速やかに減少し850Kから900Kで消失した。現 時点でComp.3がどの様な常磁性種に帰属するかは明らか ではないが、一般に含酸素官能基等のヘテロ原子の存在に より EPR スペクトルの ΔHpp が広がることが知られてい る。また、Comp.3が消失する温度域は熱分解が進行する 温度域である。これらのことからComp.3の消失は含酸素 官能基等の熱分解に伴い、より ΔHppの狭い Comp.2や Comp.1に移行した結果と推察される。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僅かに増加す る。非、微粘結炭である SHN, ENSの場合, Comp.2 は約



Fig. 8. Change in spin concentration of components for ENS with temperature.



Fig. 9. Change in spin concentration of components for GNY with temperature.



Fig. 10. Change in spin concentration of components for K-9 with temperature.

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でも消失せず可成り の割合が残存した。これに対し粘結炭であるGNY,K-9の Comp.2は600K前後から緩やかに減少し、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の変化は先に述べた様に凝集構造の緩和に関係し ていると考えられる。再固化温度以上でGNYのComp.2は 増加しSHN, ENSと同様に約850Kで極大値を示した後に 減少するが、950Kでの残存量は僅かである。K-9の Comp.2も同様に再固化温度以上で増加するが極大値を取 る温度は900Kと他の試料炭に比べ高い。また、極大値を 取った後は急速に減少し950Kではほぼ消滅した。Comp.1 の温度変化も非、微粘結炭と粘結炭とでは大きく異なった 傾向を示した。即ち, SHN, ENSではComp.1はComp.2 が増加を始める温度とほぼ同じ温度から増加し900K付近 で極値を示した後減少した。これに対しGNYでは約40K, K-9の場合には約100K程度Comp.2の増加開始温度より高 い温度からComp.1は増加した。極大値を示す温度もGNY で約20K程高温側にシフトしており、K-9の場合には測定 温度範囲ではComp.1は減少しない。また、950Kにおける Comp.1の残存量はSHN, ENSでComp.2よりも少ないの に対し, GNYではComp.2の5倍程度, K-9では残存する 常磁性種のほぼ全てがComp.1となった。先に述べたよう にΔHppの狭い成分の温度変化は芳香族環構造の発達と密 接に関係する。即ち,重縮合により芳香族構造が多環化す ることにより常磁性種と周辺水素の相互作用が減少しEPR スペクトルは先鋭化する。また、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に影響により線幅 は更に狭くなる。従って、Comp.1が高温域において安定 に存在するK-9では他の試料炭に比べ、より大きな芳香族 環が多数存在し積層構造を形成していると考えられる。

4. まとめ

本研究では高温*in-situ* EPRを用い加熱に伴う石炭のEPR スペクトルの変化を検討した。その結果、スペクトルの温 度変化は炭種により異なり,石炭中に存在する常磁性種を プローブとし石炭の軟化溶融,再固化仮定を評価可能であ ることが明らかとなった。以下に得られた知見をまとめ る。

(1) 加熱中に得られた EPR スペクトルをピーク間線幅,
ΔHpp,の異なる3成分に波形分離することにより,石炭の軟化溶融,再固化過程を評価することが可能である。

(2) 粘結炭の場合、軟化溶融温度域でスペクトル高さ、 ΔIpp,は極小値を示す。これは中間的なΔHppを持つ Comp.2の減少による結果であり、軟化溶融に伴う凝集構 造の緩和を示唆している。

(3) 再固化温度以上でのピーク間線幅, ΔHpp, およびス ペクトル高さ, ΔIpp, の変化は ΔHppの最も狭いComp.1 の温度変化に強く依存し,芳香族構造の多環化とその積層 構造の発達に密接に関係する。

本研究は(社)日本鉄鋼協会「劣質炭対応型コークス化 技術研究会」の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) H.Kumagai, K.Tanabe and K.Saito: Structure and Thermoplasticity of Coal, Nova Science, New York, (2005).
- L.H.Piette: NMR and EPR Spectroscopy, Pergamon Press, New York, (1960).
- M.Bakr, T.Yokono and Y.Sanada: Proc. Int. Conf. Coal Sci., Tokyo, (1989), 217.
- K.Matsuoka, H.Kumagai and Y.Sanada: Coal Science, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, (1995), 397.
- 5) T.Yokono, S.Iyama, Y.Sanada, S.Shimokawa and E.Yamada: *Fuel*, **65** (1986), 1701.
- 6) L.S.Singer and I.C.Lewis: Carbon, 16 (1978), 417.
- 7) S.Mrozowski: J. Low Temp. Phys., 35 (1979), 231.
- 8) T.Kaneko, L.E.Henao, T.Yokono, T.Ehara and Y.Sanada: J. Mater. Sci. Lett., 9 (1990), 351.