



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	In-site FT-IR法を用いた石炭の乾燥に関する研究
Author(s)	熊谷, 治夫; Grigor, Bruce A.; Howe, Russell F.
Citation	北海道大學工学部研究報告, 162, 21-27
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42348
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_21-28.pdf



In-situ FT-IR 法を用いた石炭の乾燥に関する研究

熊谷 治夫¹⁾ Bruce A. Grigor²⁾ Russell F. Howe²⁾

(平成 4 年 9 月 18 日受理)

In-situ FT-IR Spectroscopic Studies of Coal Drying

Haruo KUMAGAI¹⁾, Bruce A. Grigor²⁾ and Russell F. Howe²⁾

(Received September 18, 1992)

Abstract

The low temperature drying of lignite and bituminous coal was investigated using in-situ diffuse reflectance FT-IR spectroscopy. Vacuum drying was found to be more effective than flowing nitrogen. FT-IR spectra of coal showed the existence of two types of adsorbed water i. e. weakly bound water which may be hydrogen bonded to hydrocarbon species in the coal and strongly bound water which may be adsorbed through hydrogen bonding to hydroxyl groups in the coal. Hysteresis effects were observed for the both types of adsorbed water, and this effect became more pronounced at higher temperature, and more pronounced for lower rank coal than higher rank coal.

1. ま え が き

高炉用コークスの原料となる良質の粘結炭はしだいに入手が困難になってきており、価格も上昇の一途をたどっている。そこで、褐炭等の劣質な石炭を用いて高炉用コークスを製造する技術の開発が進められてきた。製品であるコークスの諸性状を決める要因の 1 つとして原料となる石炭の水分量があげられる。褐炭等の水分含有量が多い低石炭化度炭を原料として用いる場合には脱水・乾燥により水分量を上手にコントロールすることが重要となる。現在石炭の水分量の測定は重量分析の手法により行われている。この手法は粘結炭等の高石炭化度炭の水分を測定するには適しているが、酸素等のヘテロ元素の含有量が多く、従って石炭分子と強く結合した水が多量に存在すると考えられる褐炭等の低石炭化度炭にそのまま用いることは問題がある。本研究では重量分析法に代わる水分量の測定法としてフーリエ変換赤外分光法 (以下 FT-IR と略記する) を選び、乾燥によるスペクトルの変化について検討した。

石炭の IR スペクトルに関しては多くの研究がなされている¹⁻³⁾。しかし、OH 基の吸収領域に関して見ると、これらの研究のほとんどが石炭の骨格構造中に存在する OH 基のみに注目しており、石炭に吸着した水の吸収スペクトルについては検討していない。これは、過去の研究のほとんどが KBr ペレット法により行われており、KBr 中の水分と石炭中の水分を区別することが不可能で

1) 金属化学研究施設 炭素系素材部門

2) Department of Chemistry, University of Auckland, New Zealand

あったためである。本研究で用いた拡散反射法では石炭等の粉体の試料を直接観察できるだけでなく、粉体に吸着した物質の変化についても測定可能であり、石炭に吸着した水分の測定には最適であると考えられる。

2. 実験方法

本研究では Mataura lignite (42.7% total moisture, 20.2% moisture air-dried basis, 6.4% ash, 39.0% volatile matter, 34.4% fixed carbon) と Stockton-Webb high volatile bituminous coal (5.9% total moisture, 1.4% moisture air dried basis, 1.2% ash, 34.3% volatile matter, 63.1% fixed carbon) の2種類のニュージーランド炭を試料として用いた。

IR スペクトルは Barnes 社製環境可変型拡散反射装置 (以下 in-situ cell と略記する) を付設した Nicolet 社製 5DX スペクトロメータを用い、拡散反射法により測定した。乾燥によるスペクトルの変化を定量的に評価するために、フェロシアン化カリウム ($K_4[Fe(CN)_6]$) を石炭に対し 3 : 1 に割合で混合し内部標準とした。今回用いた in-situ cell では熱電対は試料加熱用ヒーターの温度を測定しており試料温度は直接測定できない。そこで、スペクトルの測定を行う前に試料温度を直接測定しヒーター温度の補正を行った。本論文では補正後の試料温度を使用した。図1に in-situ cell の光学系の概略を示す。

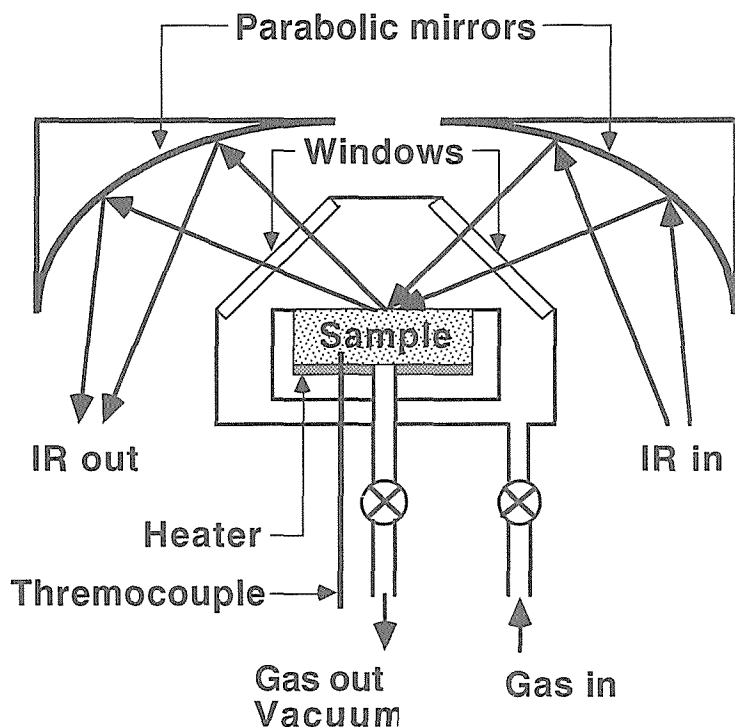


図1 環境可変型拡散反射装置 (in-situ cell) の光学系の概略

石炭の乾燥は以下の手順で行った。100 mesh 以下に粉碎した石炭をフェロシアン化カリウムと所定の割合で混合し試料皿に入れ、試料皿を in-situ cell 内の所定の位置に置いた。in-situ cell を密閉した後、乾燥した窒素ガスを室温で10分間流し乾燥前のスペクトルを測定した。減圧乾燥の

場合、乾燥前のスペクトルを測定した後 in-situ cell 内の圧力を 10mmHg まで減圧し、試料温度を所定の温度まで昇温し乾燥した。乾燥終了後 in-situ cell 内の圧力を常圧に戻し、窒素ガスを流しながら試料を冷却した。窒素気流中での乾燥の場合、試料温度を所定の温度まで上げ、外部で予め余熱した窒素ガスを流し乾燥した。一連の乾燥操作を終了した後、水蒸気飽和させた窒素ガスを室温で60分間流し、さらに乾燥した窒素ガスを10分間流した後、スペクトルを測定し水分の再吸着の程度を観察した。乾燥時間は所定の温度に達した時点をも 0 分とした。

すべてのスペクトルはシリコン粉末をバックグラウンドとして測定した。拡散反射法により得られたスペクトルをそのまま吸光度でプロットした場合、透過法で得られたスペクトルと直接比較することが出来ない。そこで、得られたスペクトルはコンピュータ処理により Kubelka - Munk ユニットに転換しプロットした。乾燥によるピーク強度の変化は内部標準として用いたフェロシアン化カリウムの CN 基の吸収 (2115cm^{-1}) を基準として求めた。

3. 結 果

図 2 に Mataura lignite の乾燥前、減圧下 150°C で 120 分乾燥後の IR スペクトルおよび差スペクトルの一部を示す。今回用いた Nicolet 社製 5DX スペクトロメータでは、Kubelka - Munk ユニットを用いて差スペクトルを求めることが出来ないため、スペクトルは吸光度を用いてプロットした。乾燥前後のスペクトルを比較すると、乾燥により OH 基の吸収が減少していることがわかる。差スペクトルより明らかにように OH 基の吸収領域の減少は 2 つの構成要素よりなっている。1 つは 3640cm^{-1} のシャープな吸収であり、他の 1 つは 3360cm^{-1} を中心とするブロードな吸収である。また、 2900cm^{-1} 前後の CH 基の吸収に増加が認められるが、これは Kubelka - Munk ユニットに転換せずに差スペクトルを求めたために差が強調されたためか、石炭から揮発した軽質分が in-situ cell 上部の IR 透過用の窓で凝集したためと考えられる。何れの理由にせよ本研究では OH 基の吸収領域の変化は、内部標準として用いたフェロシアン化カリウムの CN 基の吸収を基準として測定するので結果には影響しないものと判断した。

乾燥による石炭中の水分の変化を定量的に評価するため、内部標準であるフェロシアン化カリウムの 2115cm^{-1} の吸収ピークに対する 3640cm^{-1} および 3360cm^{-1} の OH 基の吸収ピークの強度比を乾燥中の各スペクトルについて求めた。得られ

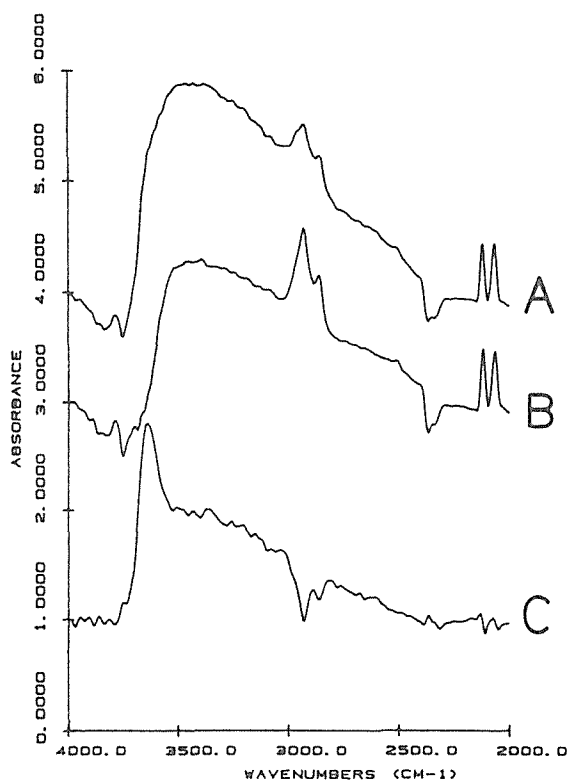


図 2 Mataura lignite の拡散反射 IR スペクトル
A : 乾燥前
B : 減圧下 150°C で 120 分乾燥後
C : 差スペクトル (A - B)

た強度比は乾燥前の値を100%として規格化した。図3に Mataura lignite を種々の温度で減圧乾燥した場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化を示す。室温 (20°C) で減圧乾燥した場合、3640 cm^{-1} の吸収ピークの強度は速やかに減少するが、乾燥後に水蒸気により水分を再吸着させるとピーク強度は乾燥前の状態に戻った。乾燥温度が高い場合、ピーク強度の減少はより顕著となった。100°C以上の温度では3640 cm^{-1} の吸収ピークは完全に消滅し、水蒸気により水分を再吸着させた場合でも、ピーク強度は50%程度までしか回復しなかった。3360 cm^{-1} を中心とするのブロードな吸収ピークの強度も減圧乾燥により減少するが、減少の程度は3640 cm^{-1} のピーク程顕著ではない。しかし、室温以上の温度で乾燥させた場合に水の再吸着によってもピーク強度がもとに戻らない点、100°Cと150°Cでほぼ同じ乾燥挙動を示す点など3640 cm^{-1} の吸収ピークと類似した傾向が認められた。

Mataura lignite を窒素気流中で乾燥させた場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化を図4に示す。窒素気流中室温 (20°C) で乾燥させた場合のピーク強度の変化は減圧下で乾燥させた場合ほど顕著ではない。150°Cで乾燥させた場合には減圧下で乾燥させた場合とほぼ同程度までピーク強度は減少した。しかし、乾燥後の水の再吸着を見ると、両吸収ピークとも減圧乾燥の場合のほぼ2倍程度にあたる80%前後のピーク強度を示した。

Stockton-Webb bituminous coal 減圧下および窒素気流中で乾燥した場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化をそれぞれ図5および図6に示す。

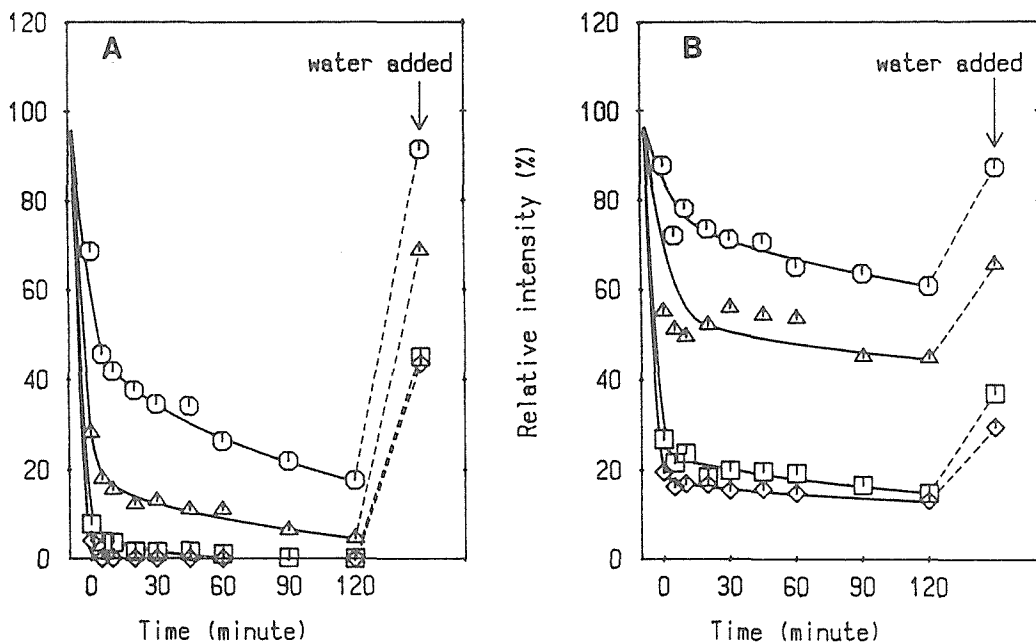


図3 Mataura lignite を減圧乾燥した場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化
(A) ; 3640 cm^{-1} の吸収ピーク (B) ; 3360 cm^{-1} の吸収ピーク
○ ; 20°C △ ; 50°C □ ; 100°C ◇ ; 150°C

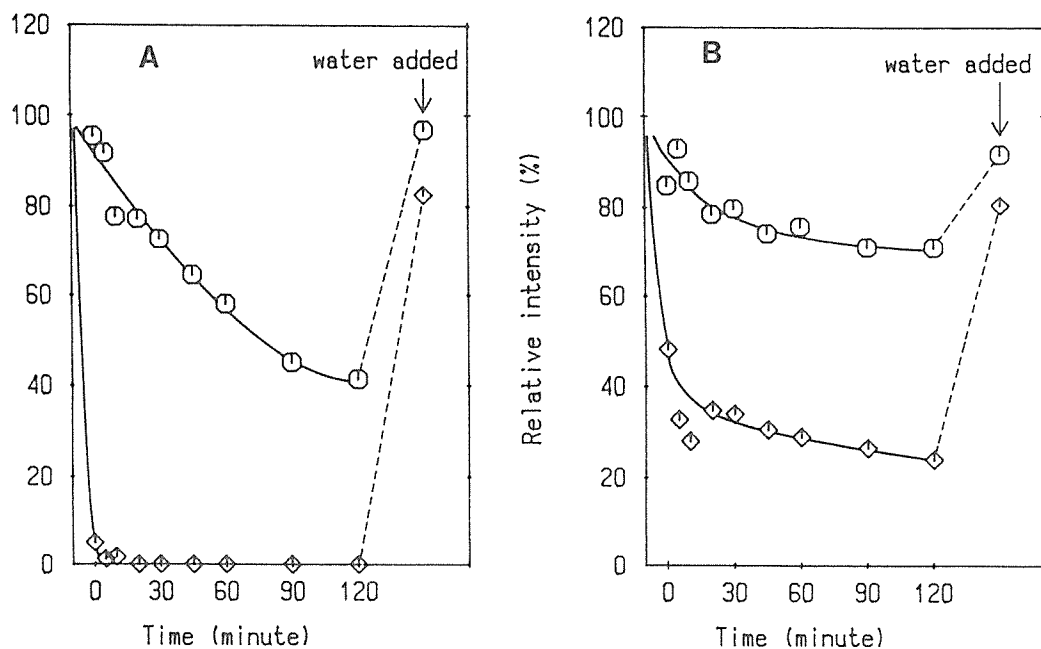


図4 Mataura lignite を窒素気流中で乾燥した場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化
(A) ; 3640cm⁻¹ の吸収ピーク (B) ; 3360cm⁻¹ の吸収ピーク
○ ; 20°C ◇ ; 150°C

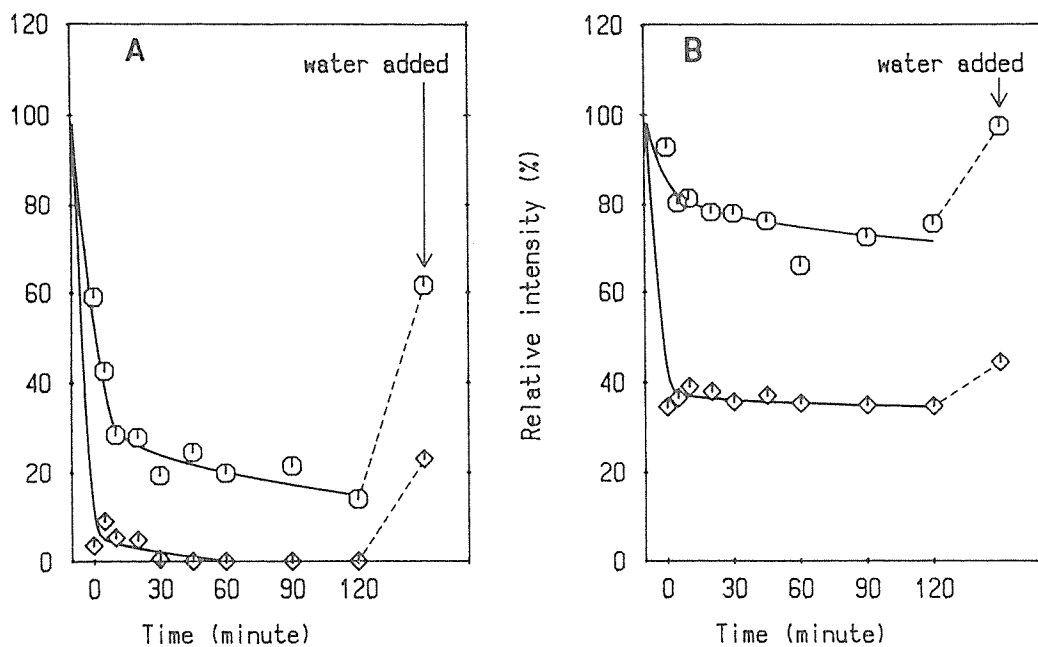


図5 Stockton-Webb bituminous coal を減圧乾燥した場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化
(A) ; 3640cm⁻¹ の吸収ピーク (B) ; 3360cm⁻¹ の吸収ピーク
○ ; 20°C ◇ ; 150°C

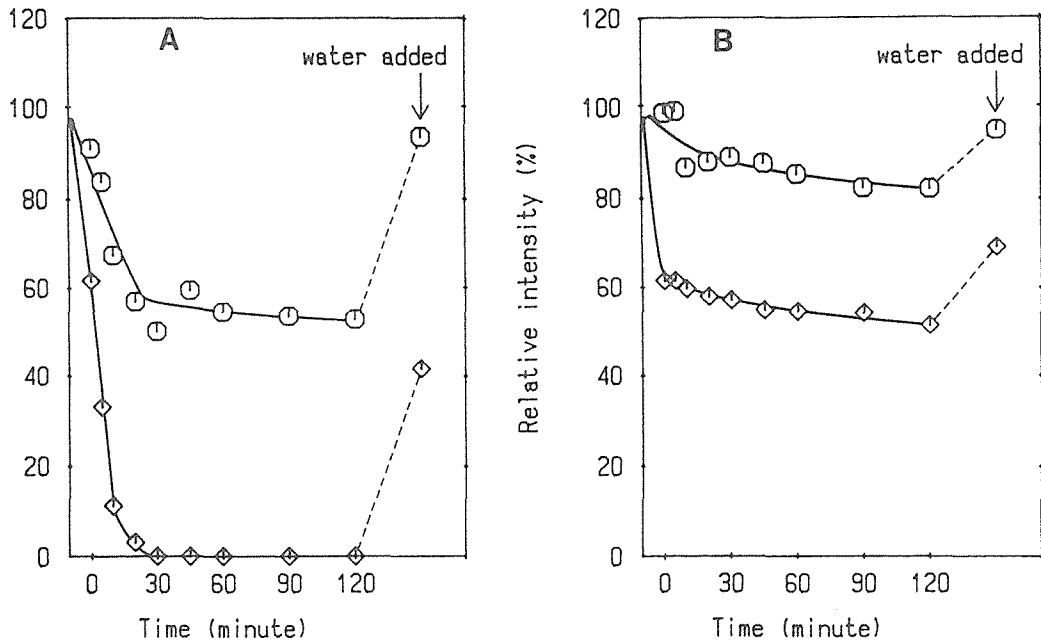


図6 Stockton-Webb bituminous coal を窒素気流中で乾燥した場合の OH 基吸収ピークの強度比の変化
(A) ; 3640cm⁻¹ の吸収ピーク (B) ; 3360cm⁻¹ の吸収ピーク
○ ; 20°C ◇ ; 150°C

4. 考 察

4.1 吸収ピークの帰属

石炭の乾燥挙動について考察を加える前に, IR スペクトルの OH 基吸収領域のピークの帰属について検討する。液体状態の水は3400cm⁻¹前後にブロードな吸収ピークを持つ。これは、水素結合した水分子の O-H 伸縮振動による吸収と考えられる⁹⁾。アルゴンマトリックス中に捕らえられた孤立した水分子は、3638cm⁻¹と3734cm⁻¹に O-H 伸縮振動による2つの吸収ピークを持つ。この2つの吸収ピークは気体状態の水の吸収ピークの値(3657cm⁻¹, 3756cm⁻¹)に近い値となっている。また、孤立した水分子が芳香族等に弱く水素結合した場合、その吸収ピークは低周波数側に100cm⁻¹程度移動することが知られている⁹⁾。以上の既往の研究結果から考えて、今回観察された3640cm⁻¹のシャープなピークは石炭分子中の炭化水素等に水素結合し、弱く束縛されている孤立した水分子によるものと考えられる。もう1つの3360cm⁻¹付近のブロードなピークは石炭分子中の水酸基等の官能基に水素結合し強く束縛された水によるものと推察される。

4.2 Mataura lignite の乾燥挙動

図3より明らかなように、十分な時間減圧乾燥を行えば室温でも Mataura lignite から3640cm⁻¹に吸収ピークを持つ弱く束縛された水の大部分を取り除くことが可能であり、100°C以上の温度では弱く束縛された水の脱離は数分以内に終了する。図3に示すように、減圧下100°C以上で乾燥した場合、3340cm⁻¹のピーク強度は数分以内に速やかに減少し、それ以降は僅かな減少を示すのみでほぼ平衡に達しているものと考えられる。このことから、3340cm⁻¹に吸収ピークを持つ強く束縛された水は、室温では僅かに減少するのみであるが、100°C以上では弱く束縛された水と同様に

速やかに脱離しているものと考えられる。また、水が脱離した後もピーク強度は20%弱の値を示しているが、これは石炭分子内の OH 基による水素結合によるものと考えられる⁵⁾。

Mataura lignite を室温で乾燥した後、水蒸気により水分を再吸着させても、どちらの水の吸収ピークの強度も乾燥前の値まで回復しなかった。この傾向は乾燥温度が高いほど顕著であり、150°C の場合には弱く束縛された水で50%弱、強く束縛された水で30%程度しか回復していない。このような履歴現象 (hysteresis) は重量分析による研究でも報告されている^{6,7)}。この履歴現象の原因としては、1) 乾燥による石炭粒子の収縮と水分の再吸着による膨潤等の物理的变化、2) 強く結合した構造水の脱離による石炭分子の高次構造の変化や脱炭酸、脱水等の化学反応による石炭分子の一次構造の変化等の化学的变化、が考えられる。この中で、石炭分子の一次構造の変化をもたらす脱炭酸、脱水反応が乾燥に用いられるような比較的低温で起こっているかどうかは意見の分かれるところである。また、構造水の脱水による高次構造の破壊も、タンパク質の変性等の例を考えれば十分に有り得る変化であるが、石炭の場合は現在まで実際に観察した例はない。

図4に示すように、窒素気流中での乾燥は減圧乾燥に比べて明らかに効果が低い。この結果は熱による乾燥過程において水の脱離は拡散律速であるという法則に矛盾しない⁸⁾。他の特徴として、乾燥後に水分を再吸着した場合、両ピークとも吸収強度の回復が減圧乾燥に比べ顕著である点があげられる。この結果から、窒素気流中の乾燥では石炭の物理・化学変化は同じ温度で減圧乾燥した場合よりも小さいものと推察される。

4.3 Stockton-Webb bituminous coal の乾燥挙動

図5、図6に示すように Stockton-Webb bituminous coal の乾燥挙動も、3640cm⁻¹の吸収ピークが3360cm⁻¹の吸収ピークよりも早く減少する点や減圧乾燥が窒素気流中での乾燥より効果的である点など、基本的には Mataura lignite の乾燥挙動と変わらない。しかし、水分の再吸着による吸収強度の回復の程度は Mataura lignite に比べ小さく、このことから、高石炭化度炭では褐炭等の低石炭化度炭とは異なり脱水後の水分の再吸着は起こりにくいことが分かる。この理由については現時点で明らかにすることはできないが、収縮等の物理的变化による影響よりも石炭粒子表面の化学構造の違いによるものと考えられる。

参考文献

- 1) P. C. Painter *et al.* in "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", J. R. Ferraro and L. J. Basile edit., Academic Press, 4, 169 (1985)
- 2) P. C. Painter *et al.*, Fuel 57, 537 (1978)
- 3) P. C. Painter *et al.*, Appl. Spec. 35, 102 (1981)
- 4) J. R. Scherer, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, 5, 149, (1978)
- 5) P. C. Painter, M. Sobkowiak and J. Youtcheff, Fuel 66, 973 (1987)
- 6) D. J. Allerdice and D. G. Evans, Fuel 50, 201 (1971)
- 7) D. J. Allerdice and D. G. Evans, Fuel 50, 236 (1971)