

高温 *in-situ* NMR イメージング法による 急速加熱処理炭の構造解析

齋藤 公児*・古牧 育男*²・加藤 健次*²

The Structural Analysis of the Rapid Heating Treated Coal Using
High Temperature *in-situ* NMR Imaging

Koji SAITO, Ikuo KOMAKI and Kenji KATOH

Synopsis : A new carbonization process with rapid preheating and coke discharging at medium temperature has been developed in Japan. The result of this process shows that even when non or slightly coking coal is by 50 wt% the coking property is improved and a coking coke with cold strength usable at blast furnace can be manufactured with the new carbonization process. The mechanism for the improvement of the coking property was examined by coal properties with using mainly *in-situ* NMR imaging. To monitor the dynamical changes in coals with temperature, an *in-situ* method must be used, therefore, we have applied Single-Point-Imaging and have carried out the first systematic *in-situ* variable-temperature NMR imaging study of coals between 25 and 500°C with our newly developed high temperature imaging probe and systems. It has been clarified that the macromolecular structure of coal is relaxed by the rapid heat treatment and in addition there is a close relation in hydrogen bond and relaxation of molecular structure of coal. The fact that rapid heating treatment of coal raised on DI150 is at almost 6 point in the treatment of temperature at 380°C, compared to the raw sample and slow heat sample is mainly caused by the decreasing of unsoftened area in coal. Rapid heat treatment is that the cohesion structure of coal molecule is relaxed by rapid heat and the kinetic property of molecule increases. And further, a bridge forming reaction generated by slow heating is suppressed and high mobility component increases and as the above results, a softening and melting phenomenon is accelerated as a time of coking. Finally, we would like to propose the mechanism for the improvement of the coking property during this rapid heat treatment, which have the improvement of coal properties.

Key words: coal; NMR imaging; structural analysis; *in-situ* imaging.

1. はじめに

日本のコークス工業は、21世紀に向けて革新的コークス製造方法を提案しつつある。それは、1994年から始まった日本鉄鋼連盟参加企業による次世代コークス製造技術のプロジェクトであり、SCOPE21 (Super Coke Oven for Productivity and Environment enhancement toward the 21st century)と命名されている¹⁾。その主な技術開発テーマは、①低品位石炭の高度利用のための石炭事前処理②高生産性コークス化システム③環境汚染物質の完全制御の3つである。特に①の低品位石炭の高度利用のための石炭事前処理に関しては、従来はコークス炉に装入する石炭の予熱限界は熱分解反応による粘結性低下を回避するため250°C以下と考えられていたのに対して、本テーマでは石炭を分級した後、気流層加熱で350~400°Cを目標に急速加熱処理をするための技術開発を行っている。その狙いは、コークス炉への高温炭装入による炉生産性向上と、石炭の熱分解開始近傍温度までの急速加熱処理を石炭に行うことで、石炭の熱分解反応を抑制しつつコークス化性改善を実現させることである。実際に、非微粘結炭であるウイトバンク炭

を375°C程度にまで急速加熱することで、コークスドラム強度の上昇が確認されており²⁾、その知見から今後炭種毎の効果検討やパイロットプラントでの操業試験等が計画されている。このように石炭の急速加熱処理法は、ウイトバンク炭では強度上昇等の顕著な効果を与えることから、次世代コークス製造開発において重要なプロセスである。前報³⁾で我々は、固体NMR法を中心に急速加熱処理の石炭改質メカニズムの解明を行い、加熱によって石炭の分子レベルでの構造緩和が引き起こされたことを明らかにしたが、改質された石炭の高温での挙動に関しては言及できなかった。急速加熱処理による改質の結果、急速加熱処理された石炭をコークス化した場合のドラム強度が上昇している事実と室温レベルでの解析を通じて前報で提案した改質メカニズムの間にある溝を埋める必要がある。つまりそれは、石炭が軟化溶解し再固化反応を経てコークスとなっているプロセスを考慮すれば、まず現在全く解き明かされていない石炭の軟化溶解過程の解明が必要となる。

石炭の軟化溶解過程の測定には、古くからギーセラープラストメーター法が広く活用されている⁴⁾が、急速加熱処理炭と原炭では、コークス強度では差があったにも拘らず、

平成11年8月18日受付 平成11年11月15日受理 (Received on Aug. 18, 1999; Accepted on Nov. 15, 1999)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

* 2 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

ギーセラープラストメーター法から得られた軟化溶解性に関する情報では、なんらの違いを見出せていなかった。またこの手法の問題点は、加熱過程で実際に生じている石炭の分子構造変化と測定原理とは密接な関係がないことであり、軟化溶解過程における分子レベルでの構造変化の情報が得られていない点である。石炭の構造観察には、従来から偏光顕微鏡や走査顕微鏡が活用されてきた^{5,6)}。特に偏光顕微鏡は、石炭中の鉱物様組織の観察に適しており、様々な応用例がある⁷⁾。しかし、両手法とも試料の前調整等の処理が必須であり、また石炭が軟化溶解する過程の *in-situ* 観測は装置の構造上でできていない。

最近石炭に対して、核磁気共鳴法 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) をベースにした NMR マイクロイメージング法が非破壊でかつ分子レベルでの化学情報を持っていることからその適用が試みられている^{8,9)}が、石炭はその固有の NMR 吸収線幅が広いために NMR イメージング法での直接観測の対象ではなかった。前報で我々は、重水素ピリジン溶媒での蒸気膨潤を利用して、石炭の構造緩和を助長することで、急速加熱処理が石炭中の mobile 成分を増加させていることを見出した。しかしこの方法では、溶媒蒸気膨潤での構造緩和の影響と急速加熱処理の効果とを区別できずに観測していたことになり、mobile 成分の発現量に関して定量性のある議論をすることはできなかった。また *in-situ* な構造解析がないために、急速加熱処理炭の軟化溶解挙動に関しては言及・解明できていなかった。そこで我々は、分子レベルでの化学情報が得られる NMR イメージングを活用して、溶媒蒸気膨潤を利用せずに直接石炭を観測でき、かつ *in-situ* で軟化溶解過程を観測できるシステムを世界で初めて開発・構築し^{10,11)}、急速加熱処理炭の軟化溶解時の挙動を明らかにし、急速加熱処理による石炭改質のメカニズムを解明したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料は非微粘結炭の代表種であるウイトバンク炭 (ash; 7.6%, VM; 32%, total carbon; 75.8%, hydrogen; 4.76%, nitrogen; 1.90%, sulfur; 0.65%, MF; 1.25 (log ddpm)) で、赤外加熱炉装置にて約 375°C に急速加熱昇温された石炭 (昇温時間 100°C/min; 以降急速加熱処理炭とする) と低速に加熱昇温された石炭 (昇温時間 10°C/min; 以降低速加熱処理炭とする) およびなにも加熱処理を行っていない石炭である原炭 (以降原炭とする) の計 3 種類であった。試料の大きさは、約 3 mm 程度の大きさに調製した。予想される実プロセスでも、急速加熱処理後に石炭性状に影響を与えない温度域での保持が考案されており、本実験での石炭性状は実プロセスでの石炭性状とほぼ同じと考えられる。

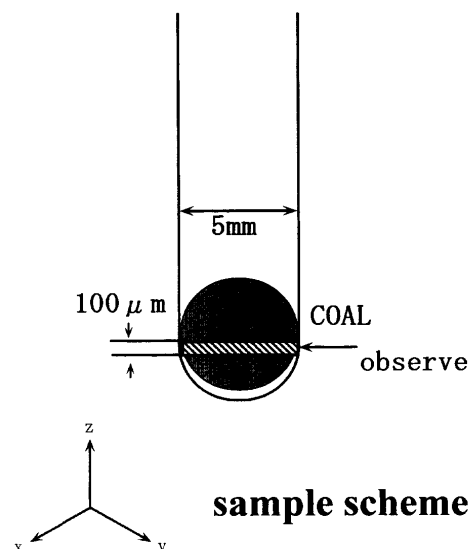


Fig. 1. Experimental sample scheme.

2.2 装置

NMR マイクロイメージングの測定は、 α -400 型分光計に自作のマイクロイメージングユニットを付帯した装置で 400.05 MHz で行った。測定には ESR 用の石英試料管を使用して、石炭片をその中に挿入し、実験試料とした。測定は窒素ガスを流しながら、室温から 550°C まで行い、その時の昇温速度は実炉と同じ 3°C/min に設定した。測定のパルスシーケンスはイメージングの標準法であるスピネコー法¹²⁾および CRAMPS 法¹³⁾に活用されていた Single-Point-Sampling の概念を今回イメージングに適用し開発した Single-Point-Imaging 法を使用した。また *in-situ* 測定での一画像の測定時間は約 8 分であった。以後論文中で示す温度は、8 分間の測定での測定開始温度と測定終了温度の平均の温度を意味する。試料温度は熱電対を利用し、直接試料管内の温度を測定した。Fig. 1 に実験スキームを示す。石炭中の mobile 成分を観測するために最適化された主な測定条件は、励起パルスは 7~10 μ sec, エコー時間は 80 μ sec, 繰返し時間は 10 msec であった。面での分解能は約 10 μ m になるようにサンプリングポイントを設定した。また Z 方向の分解能は約 100 μ m であり、同一面を観測している。一般には石炭は軟化溶解時に膨張する傾向にあり、それによって同一面での観測が困難な場合があるが、本実験で使用したウイトバンク炭では膨張が少ないので、懸念される問題はないと考えている。使用した勾配磁場は、X 軸で 89 T/cm, Y 軸で 94 T/cm, Z 軸で 109 T/cm であった。

3. 実験結果

3.1 溶媒未膨潤石炭の NMR イメージング測定結果

石炭のような固体材料の NMR マイクロイメージングでは、NMR の半値幅 (T_2 の長さ) が重要である。¹H 広幅

NMR スペクトルでは、石炭中には半値幅が数 kHz の成分 (mobile 成分) と数 10 kHz の成分 (immobile 成分) の 2 種類が存在していることが知られている¹⁴⁾。重水素化ピリジンで膨潤した効果は明白であり、前報で述べたように膨潤させたことで半値幅の低下と mobile の成分の増加が観測された。Fig. 2 に溶媒による蒸気膨潤をさせた原炭と急速加熱処理炭の NMR イメージングの測定結果を示す。重水素ピリジンは石炭の 3 次元架橋構造に入り込み、構造緩和を起こすことが知られており、その影響で石炭粒内の鮮明な画像は得られず、同時に石炭中に存在する磁化率の異なる物質 (例えば溶媒自身や無機成分等) のため、画像としての精度もあまり高くなく、定性的には急速加熱処理によって mobile 成分が増加していることは理解できるが、定量的な議論ができないことがわかる。そこでこの問題点を克服するために、SPI (Single-Point-Sampling¹⁵⁾ -Imaging) 法の開発・検討を行った。Fig. 3 にそのパルスシーケンスを示し、以下で SPI 法の特徴を説明する。この手法は従来のスピネコー法のように帯域選択パルスに依存しておらず、RF (ラジオ波) パルスの励起域に依存している。よって励起に使用するパルス幅の逆数は試料の大きさ (cm) と磁場勾配量 (T/cm) の積よりも大きくなくてはならない。同時に SPI

法は純粋に位相エンコードのみでのイメージング技術で、従来法の位相および周波数エンコードの混合型とは異なる。信号は磁場勾配が行われている間に、短い励起用 RF パルスの後に $t=tp$ のタイミングで取込まれる。よって、周波数エンコードを用いた従来のスピネコー法と異なり、 B_0 (静磁場) の不均一性や石炭に多く存在する磁化率の異なる物質の影響や化学シフトの差等から生じるイメージ像の歪み等の影響を全く受けない。分解能は石炭のような T_2^* の短い試料でさえも、単純に試料に掛ける磁場勾配の大きさだけで決まる。つまり試料に掛ける磁場勾配が大きければ大きいほど分解能は高くなる。得られる信号強度 S はその部分に存在する水素原子の存在密度 ρ で記述でき、式 (1) のように表せる

$$S = \rho \cdot \exp(-tp/T_2^*) \times R(x) \dots\dots\dots (1)$$

ここで $R(x) = (1 - \exp(-T_R/T_1)) / (1 - \cos\theta \exp(-T_R/T_1))$

式 (1) での $R(x)$ から、試料固有の最短の T_1 に依存して繰返し時間 (T_R) を決定できる。この手法の欠点としては、磁場勾配高く発生できる装置が必須であることおよび化学シフト情報を失ってしまうことであるが、高磁場勾配発生装置と測定可能なプローブを準備し、測定条件を最適化することで、先の (1) 式からわかるように、イメージ像における信号強度が石炭中の mobile 成分の存在量として表せるので、石炭の定量的な解析には非常に適した測定法である。この手法を利用して、得られたイメージ像およびその横緩和時間の粒内断面分布を Fig. 4 に示す。明らかに鮮明な画像で、磁化率の差の影響もなく、また溶媒膨潤を行う必要がないので、急速加熱処理によって mobile 成分が増加し、またそのドメインサイズが大きくなり、更にそれらの分布が石炭粒内で均一になっていることが定量的にわかる。Table 1 に示すように、この mobile 成分由来の分子集団ドメインの大きさが約数 10~数 100 μm 程度であることは、石炭中に存在するマセラル¹⁶⁾ のサイズを考えるとミクロンオーダーである点や軟化溶解に関与している点等で非常に興味深い。また mobile 成分の増加とともに、横緩和時間も長くなっており、構造緩和を受けて分子集団としての運動性自体も向上していることを示している。対して低速加熱処理炭では原炭と比較して mobile 成分の増加は多少観測されるが、横緩和時間に関しては粒の外側で低下しており、分子集団レベルでの運動性は低下している。これは加熱によって構造緩和が生じていると同時に、加熱過程がゆっくりなため、緩和を受けた部分での脱水反応等による再架橋形成や特に周辺側では再固化反応が同時に進行していることを示している。石炭自身が、その形成の過程の影響で、その構造自身が完全に熱的に安定な構造を取っているとは考えにくいこと、また急速加熱の処理温度が様々な反応が起こるほどには高い温度ではないこと、処理温度があまり高くないため、水素結合の切断等のように熱量的にも高く

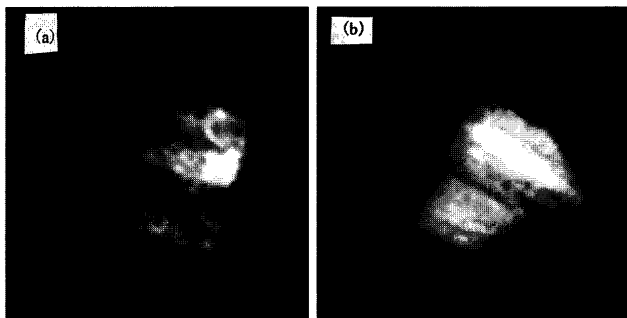


Fig. 2. 2D images of (a); raw coal and (b); rapid heating coal with swelling pyridine-d5 obtained by Spin Echo Method.

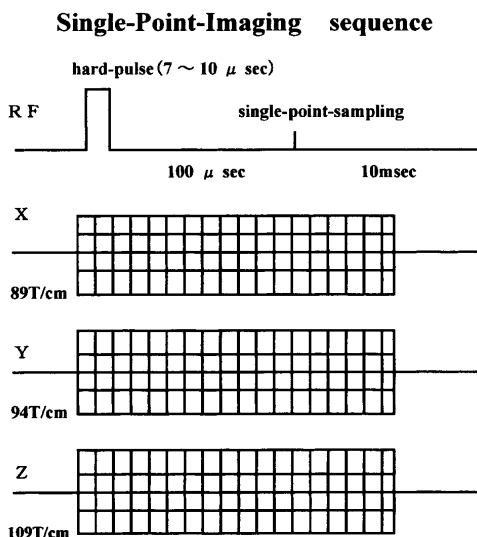


Fig. 3. Pulse Sequence of Single Point Imaging.

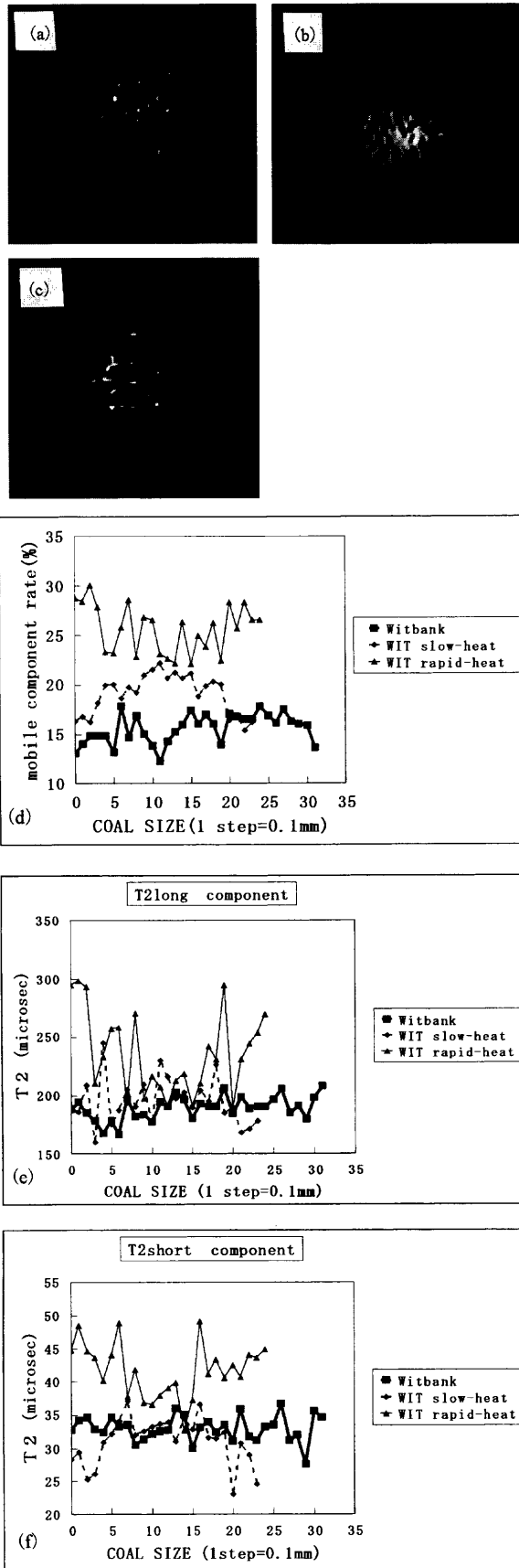


Fig. 4. The NMR 2D images of (a); raw coal, (b); rapid heated coal and (c); slow heated coal obtained by Singel-Point Imaging, (d); the distribution of mobile component about coal diameter, (e); the distribution of T_2 long component about coal diameter, (f); the distribution of T_2 short component along coal diameter.

Table 1. Integrated values and averaged size about mobile component from NMR images.

Coal	integrated intensity (%)	averaged size (μm)
raw coal	17.1	55
rapid heated coal	20.9	78
slow heated coal	18.4	51

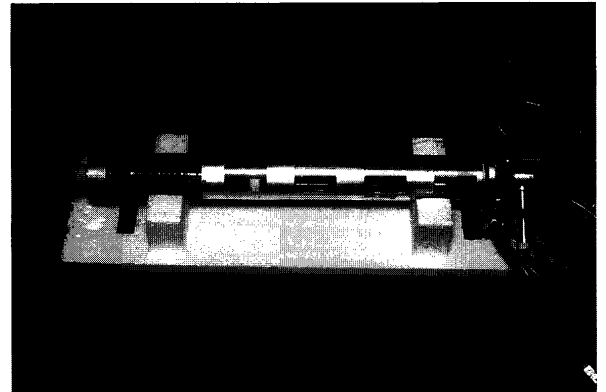


Fig. 5. The developed high temperature imaging probe.

ない非共有結合の切断が一番容易であること等から、急速加熱処理は石炭中に存在する様々な3次元架橋構造を支配している分子間相互作用（例えば水素結合や π - π 相互作用等）に対して、急速に加熱することでその架橋構造等を緩和し、その結果mobile成分の発現を促進していると考えられる。対して低速に加熱した場合は、非共有結合の切断を同時に、温度上昇がゆっくりなため、その部分の再反応が可能となり、構造緩和効果が相殺されていると推定できる。

3・2 高温 *in-situ* NMR イメージングシステムの開発

石炭が400°C前後で軟化溶融することは広く知られており、この過程を *in-situ* で観測するためには、超電導磁石の限られたスペースのボア内(89mm)に挿入する検出プローブにおける試料部の温度を550°Cまで昇温しながら、同時に磁石のボア内はせいぜい室温レベルを維持する必要がある。また先に説明したように、 B_0 の不均一性や石炭に多く存在する磁化率の異なる物質の影響を無視できるSPI法で高分解能を実現するためには高い磁場勾配が必要であり、またその場合には磁場勾配コイルから発生する発熱量が非常に高いと予想される。そこで、上記の問題点を克服する高温 *in-situ* イメージングのためのオリジナルプローブを設計開発した。その概観をFig. 5に示し、以下にその開発の考え方を説明する。

まずプローブは磁場勾配コイルからの発熱と到達試料温度が600°Cを達成する加熱装置による放熱の両方を超電導磁石ボア内に及ぼさないために、2系統独立の水冷配管を行った。また高磁場達成と断熱スペースの確保の両立を狙って、従来の丸線ではなく平角銅線を使用し占積率を従

来の80%から95%に上昇させた。平角銅線の利点は、電流と磁場効率が高いことと熱抵抗が小さいことである。前者に関しては、磁場勾配強度は電流密度に依存し、占積率が高くなった結果、同一断面積で同一巻数を仮定した場合、銅線の断面積が広くなり、電気抵抗値が低くなる。また後者については、銅線の断面積形状が四角のため、多重巻線では空隙が少なくなり互いに広い面積で接触し、結果として電線間の熱抵抗が小さくできる。これは、熱伝導に関して銅線の熱伝導率が高くこれが全体を支配するので、水冷効果を上げるためには、磁場勾配コイルからの熱抵抗をできるだけ低下させる必要があったためである。最終的な磁場勾配コイルの設計はフーリエベッセル展開のプログラム¹⁷⁾を修正して行った。磁場勾配電源は市販のテクロン7782モデルをX,Y,Z軸用にそれぞれ使用し、電流値50Aで発生磁場勾配量は約250 T/cmであった。その時の出力の立上がり時間は約100 μ sec以下になるように、磁場勾配電源内の時定数調整を実施した。また均一な視野を得るためにサドル型コイルを特別に設計し、視野均一度を従来の80%レベルから95%レベルまで向上させ、各画像において得られた信号強度の定量性を大幅に向上させた。上記の結果、本開発プローブは到達温度600°Cでその時のプローブ外壁温度35°Cを実現でき、はじめて石炭の軟化溶融過程を *in-situ* で観測可能にした。なお先に述べたように昇温速度は3°C/min.で一画像を得るのに約8分必要なので、測定中に約24°C昇温しており、粘結性の高いグニエラ炭に応用した結果である Fig. 6での温度は測定中の温度変化での中間の温度を示している。観測は同一石炭の同一位置で、スライス厚は約100 μ mの領域を観測している。室温で観測される不均一な mobile 成分由来の分子集団ドメインが、昇温

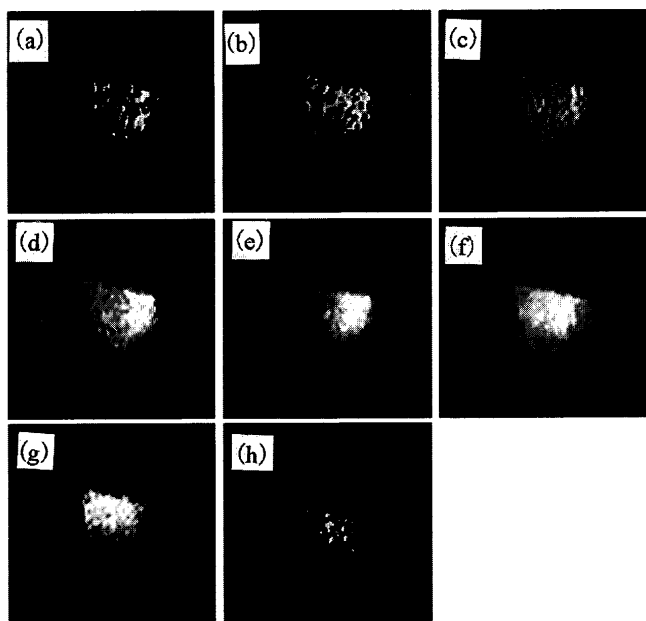


Fig. 6. *In-situ* NMR images of Goonyella coal at various temperatures. (a) 25°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 375°C, (e) 400°C, (f) 425°C, (g) 450°C, (h) 475°C.

に伴い増加し徐々に同時に粒内に均一に広がっていることが容易にわかる。グニエラのような強粘結炭は420°Cの最大軟化溶融温度付近で、ほぼ粒内全部が溶融している部分が存在していることが容易にわかり、本法が様々な炭種での軟化溶融現象を検討する上で、貴重な情報を与えることが確認できた。また各温度で得られる総NMR信号強度を詳細に検討すれば、揮発分の挙動やその定量が可能である。

3・3 高温 *in-situ* NMR イメージング法による急速加熱処理炭の軟化溶融現象の解明

Fig. 7に原炭、急速加熱処理炭、低速加熱処理炭の *in-situ* 法で室温~550°Cまで観測した mobile 成分量と軟化溶融状況を反映したNMR信号の半値幅の変化挙動を示す。既に述べたように、加熱処理による構造緩和の結果、室温レベルで急速加熱処理炭は mobile 成分量が多く、逆に半値幅は狭い。3種類の石炭は、温度上昇に伴い mobile 成分量は増加し、半値幅は徐々に減少していく。そして約400°Cでそれぞれ最大値、最小値を持ち、その時の温度はゲーセラプラスチックメーター法で得られた最大軟化溶融温度とほぼ一致する。最後に再固化反応が始まる475°C以降で急激に mobile 成分が低下し、半値幅は増大する¹⁸⁾。この一連の挙動は3種類の石炭で同様であるが、mobile 成分の発現量や半値幅の低下幅は急速加熱処理炭が一番顕著である。特に最大軟化溶融温度での半値幅は非常に狭く、同一組成を仮定した場合にはNMR信号の半値幅が溶液の粘性と相関

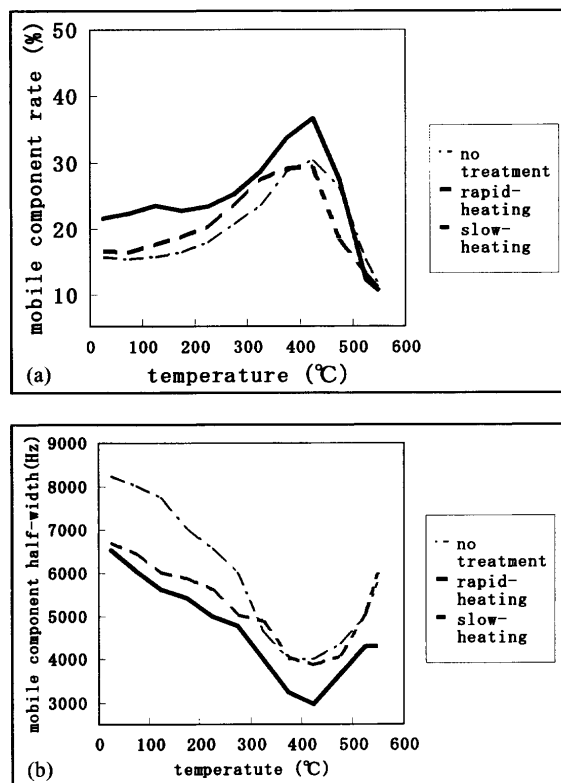


Fig. 7. Fractional intensity (a) and their half width (b) of mobile component as functions of temperature in three coals; raw coal, rapid heated coal and slow heated coal.

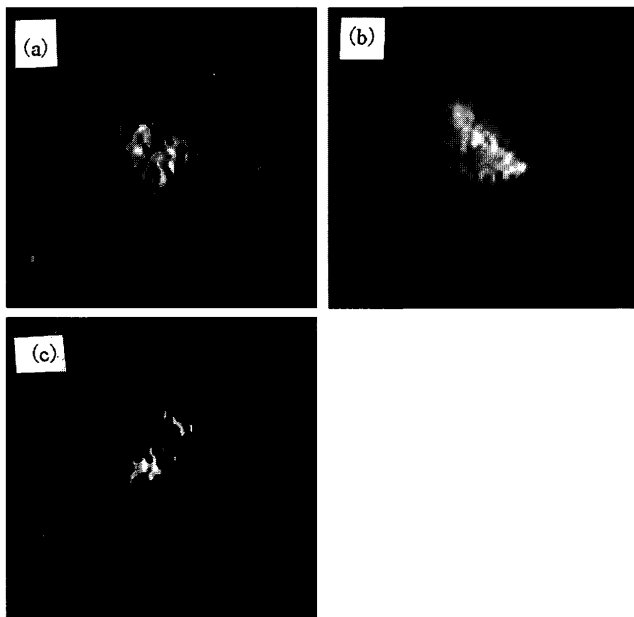


Fig. 8. *In-situ* NMR images of three coals; (a) raw coal, (b) rapid heated coal and (c) slow heated coal at the maximum mobility temperature, 400°C.

があり、半値幅が狭いことは粘性が低いことに相当することを考慮すると¹⁹⁾、この温度域で急速処理加熱炭は無処理炭と比較して、粒内である程度溶融しており、その粘性が低いことを示している。対して、低速加熱処理炭は室温レベルでの mobile 成分量は原炭よりも多いが、温度上昇に伴いその差は小さくなり、400~450°C では全く大差がなく、逆に高温で発現する mobile 量が少ないことを示している。また半値幅でも、400°C 以降では原炭と比較して大きな値を示しており、溶融状況もあまり良くないことがわかる。Fig. 8 に原炭、急速加熱処理炭、低速加熱処理炭の *in-situ* NMR イメージング法で観測したそれぞれの最大軟化溶融温度時の結果を示す。この画像は、最大軟化溶融温度が3種の石炭であまり変化していなかった(約400°C)ため、全く同一温度範囲条件; 388~412°C での *in-situ* 測定結果である。原炭には明らかに溶融している部分と溶融していない部分が存在し、低速加熱処理炭でもその状況には差がない。対して、急速加熱処理炭では粒内での溶融領域が他と比較して、明らかに拡大していることがわかった。

4. 考察

まず石炭の軟化溶融現象を検討する。前提として石炭は① mobile, immobile 成分の混在している多成分分子集団である²⁰⁾② 多くの分子間相互作用(水素結合, π - π 相互作用, ファンデルワールス, 疎水的相互作用等)の存在で凝集構造を取っている²¹⁾として捉える。既に説明したように、溶媒膨潤を使用しない新手法の結果、石炭中には mobile 成分由来の分子集団ドメインの大きさが数10~100 μm オーダーで3次的にも不均一に存在していることが確認でき

ている¹⁰⁾。更に高温 *in-situ* 法の開発の結果、室温レベルで形成している mobile 成分由来の分子集団ドメインが起点となり、温度上昇に伴いそれらの量が増加し、粒内で均一化していることがわかった。このことから、石炭の軟化溶融メカニズムは、室温レベルで観測される mobile 成分ドメインが起点となり、温度上昇に伴い様々な分子間相互作用に起因する3次元架橋構造が緩和されて mobile 成分が増加する軟化現象が起こる。次にそれぞれの mobile 成分の存在分布が構造緩和領域の拡大によって粒内で増加し始め、最終的に粒内全体がほぼ mobile 成分で覆われる。同時に温度上昇によって分子の凝集が解き放たれて溶け始め、徐々にそれらが粘性を低下させながら粒内全体に液状成分が伝播し、相互的に溶融していく現象が軟化溶融であると推定できる。ではこの考えに基づいて、急速加熱処理による石炭改質メカニズムを考察する。

先の報告から急速加熱処理をすることで、原炭と比較して様々な分子構造にはあまり変化がなく、水素結合に関与している官能基の変化のみが観測された。また各縦緩和時間が総じて短くなっており分子レベルでの運動性が向上し、またスピン拡散現象が強く観測されたことから、分子集団ドメインでの均一化が進行していることがわかった。この事実から、急速加熱処理で、石炭の構造緩和が起こっていることが推定できた。また今回の実験結果から、原炭中に mobile 成分由来の数10~数100 ミクロンオーダーの分子集団ドメインが不均一に存在し、急速加熱処理によって、室温レベルで mobile 成分由来の分子集団ドメインの量と大きさが増加していることが確認でき、更に高温 *in-situ* 法の解析の結果から、室温レベルで存在している mobile 成分由来の分子集団ドメインが起点となり温度上昇に伴って、mobile 成分量の増加と粒内での多少の均一化が進行していることがわかった。以上のことから急速加熱処理の石炭改質メカニズムは、先に述べた軟化溶融現象と併せると、下記のように考えられる。

<急速加熱処理による石炭改質メカニズム>

石炭は非共有結合を中心に、mobile 成分と immobile 成分が架橋された凝集構造体である

- 急速加熱処理で水素結合や π - π 相互作用等の非共有結合を弱める
- mobile 成分由来の分子集団ドメイン間での不均一性が低下
 - + 分子集団の運動性が向上
- 石炭の粒内での mobile 成分量の増加
 - + mobile 成分由来の分子集団ドメインのサイズ拡大
- 高温時に発現する mobile 成分の増加
 - + 粒内で mobile 成分由来の分子集団ドメインの均一分布傾向
- 高温時に粒内で溶融する成分の伝播し易さが改善

- 粒内での溶融しにくい部分を伝播性および溶融性の高い成分が包含し、自己溶解を助長
- 結果として、粒内での溶融量とその溶融範囲が増大
- 再固化しやすいような石炭分子の再配向が促進（推定）
- コークスドラム強度向上

mobile成分の高温時における伝播性及び溶融性の改善原因は、鷹背らが溶媒抽出法から得た実験結果に基づいて構築した自己溶解モデル²²⁾で説明できる。つまり急速加熱処理で分子間相互作用が緩和されてmobile成分が増加し、その分子集団ドメインの大きさが増加した。その結果、元来似たような分子構造が石炭中には存在していたため、それらが温度上昇に従って連続的に溶融しやすくなり、お互いにお互いを溶かし込む現象が更に助長されて、伝播性及び溶融性の改善が起こったと推定できる。

5. 結言

分子レベルでの化学情報の分布が得られるNMRイメージングを活用して、溶媒蒸気膨潤を利用せずに直接石炭をかつ *in-situ* で軟化溶融過程を観測できるシステムを世界で初めて開発・構築し、石炭の分子レベルや分子集団ドメインレベルでの変化を、また加熱過程でのそれらの挙動変化を明確に捉えることができた。また急速加熱処理炭の軟化溶融時の挙動を明らかにし、急速加熱処理による石炭改質のメカニズムを解明した。それは、急速加熱処理の結果、コークス化した際のドラム強度の上昇が既に確認されているが、急速処理による熱的な構造緩和が起こった結果、粘結性を向上させるmobile成分の増加やmobile成分の高温時における伝播性及び溶融性の改善が石炭粒子内で生じたため、石炭改質が引き起こされたと推定できる。

この研究の一部は、石炭利用総合センター(CCUJ)の委

託研究として行われたものである。本論文の発表に際して、ご許可をいただけたことに感謝いたします。

文 献

- 1) K.Nishioka: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 353.
- 2) M.Sasaki, I.Komaki, M.Matsuura, K.Saito and K.Fukuda: Proc. Int. Cong. on Science & Technology in Iron-making -98, vol. 57, Iron and Steel Society, Warrendale, (1998), 803.
- 3) K.Saito, M.Hatakeyama, M.Matsuura, K.Katoh and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 111.
- 4) D.W. van Krevelen: Coal, 3rd revised ed., Elsevier, Amsterdam, (1993), Chapter 23, 24.
- 5) E.Stach, M.-Th. Mackowsky, M.Teichmuller, G.H.Taylor, D.Chandra and R.Teichmuller: Stach's Textbook of Coal Petrology, 2nd ed., Gebrüder Borntraeger, Berlin, (1975), 121.
- 6) A.Davis: Analytical Methods for Coal and Coal Products, Academic Press, New York, (1978), 27.
- 7) M.M.Maroto-Valer, C.J.Atkinson, R.R.Willmers and C.E.Snape: *Energy Fuels*, **12** (1998), 833.
- 8) S.L.Dieckman, N.Gopalsami and R.E.Botto: *Energy Fuels*, **4** (1990), 417.
- 9) L.Hou, G.C.Cody, P.G.Hatcher, S.Gravina and M.A.Mattingly: *Fuel*, **73** (1994), 199.
- 10) K.Saito, I.Komaki and K.Hasegawa: *Fuel*, **79** (2000) Feb., in press.
- 11) K.Saito, I.Komaki, K.Hasegawa and H.Tsuno: Proc. 13th Int. Symp. on Magnetic Resonance, vol. 2, Berlin Institute Technology, Berlin, (1998), 581.
- 12) B.Blumrich, P.Blumrich and K.Saito: Solid State NMR of Polymers, ed. by I. Ando *et al.*, Elsevier, Amsterdam, (1998), 123.
- 13) C.E.Bronnimann and G.E.Maciel: *Org. Geochem.*, **14** (1989), 156.
- 14) K. Hayamizu: *ACS Symposium*, **229** (1993), 296.
- 15) S.Choi, X.W.Tang and G.C.Cory: *J. Imaging Syst. Technol.*, **8** (1997), 263.
- 16) W.H. Weiser: Proc. of the Electric Power Research Institute Conf. on Coal Catalysis, Palo Alto, California, (1973), 3.
- 17) B.H.Suits and D.E.Wilken: *J. Phys. E, Sci. Instrum.*, **22** (1989), 565.
- 18) L.J.Lynch and D.S.Webster: *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **230** (1983), 353.
- 19) 磁気共鳴法, 高分子の構造(1), 高分子学会編, 共立出版社, 東京, (1996), 45.
- 20) M.Sasaki and Y.Sanada: *J. Jpn. Inst. Energy*, **70** (1991), 790.
- 21) T.Takanohashi and T.Iino: *J. Jpn. Inst. Energy*, **70** (1991), 802.
- 22) T.Takanohashi, T.Yoshida, T.Iino, K.Katoh and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 22.