

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, ΔI_{pp} , of spectra for coking coals showed minimum value at around the maximum fluidity temperature. This decreases in ΔI_{pp} 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, ΔH_{pp} , decreased with increase in temperature. Since the ΔH_{pp} is affected with spin-hydrogen interaction and spin exchange interaction, the decreases in the value of ΔH_{pp} 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

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に限られており、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な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、¹H-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り。その結果、高温 *in-situ* ¹H-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 以下に粉碎後、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：±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 2mW 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、 ΔH_{pp} 、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 ΔH_{pp} 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}) (ddpm)
	(wt%, dry)		(K)				
SHN	36.2	6.3	-	-	-	-	-
ENS	35.9	8.2	669	704	729	40	71.7
GNV	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

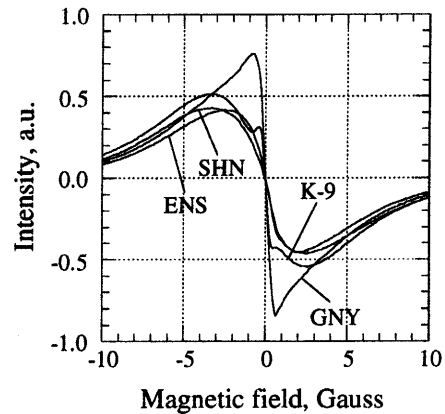


Fig. 1. EPR spectra for sample coals at 419K.

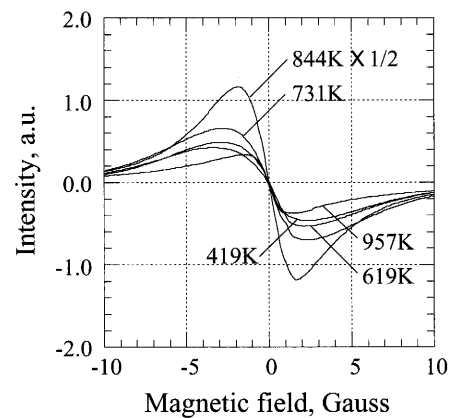


Fig. 2. Variation of EPR spectra for SHN with temperature.

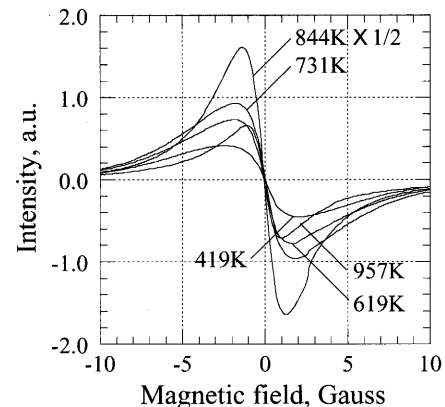


Fig. 3. Variation of EPR spectra for ENS with temperature.

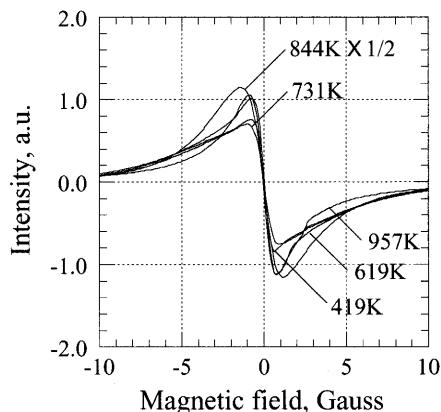


Fig. 4. Variation of EPR spectra for GNY with temperature.

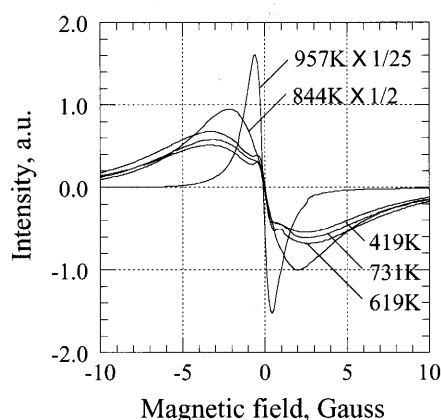


Fig. 5. Variation of EPR spectra for K-9 with temperature.

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 ΔI_{pp} 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 ΔI_{pp} 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、石炭の粉碎、保存等を窒素雰囲気中で行った場合、この様な ΔI_{pp} 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 ΔI_{pp} は急速に増加し844K付近で極大を示した後に減少した。 ΔH_{pp} は加熱中単調に減少し957Kで約2 Gaussとなった。ENSの ΔI_{pp} はSHNの場合と類似した変化を示した (Fig. 3)。しかし、 ΔH_{pp} 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 ΔI_{pp} 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 ΔI_{pp} 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 ΔI_{pp} 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。 ΔH_{pp} 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、 ΔH_{pp} の変化は両成分の ΔI_{pp} 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 ΔH_{pp} および ΔI_{pp} 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 ΔI_{pp} 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。 ΔH_{pp} 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1 Gauss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 ΔH_{pp} 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 ΔH_{pp} 値はK-9=1.0 Gauss, GNY=1.5 Gauss, ENS=1.8 Gauss, SHN=2.1 Gaussであり、 ΔH_{pp} 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 ΔI_{pp} 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 ΔI_{pp} 値は

$$K-9 \gg GNY > ENS > SHN$$

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(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、 ΔH_{pp} 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 $\Delta H_{pp}=1\sim$

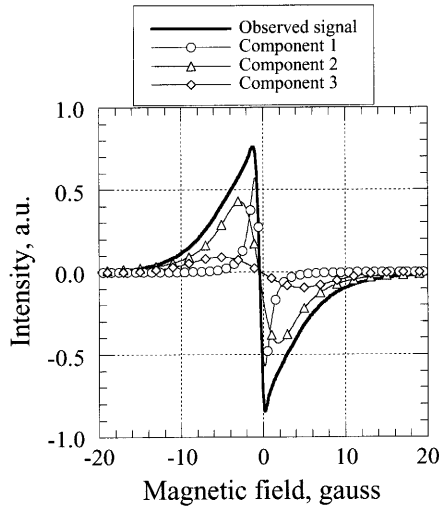


Fig. 6. Typical curve deconvolution result for sample coal.

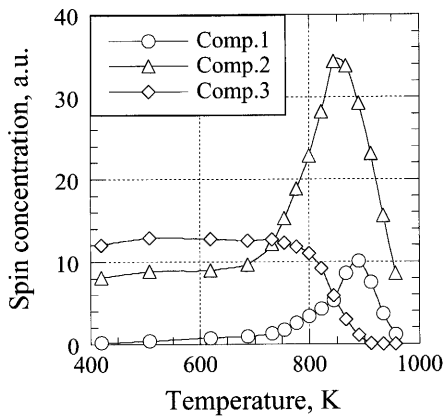


Fig. 7. Change in spin concentration of components for SNK with temperature.

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 成分に分離される。各成分を 2 回積分して得られたスピンの濃度の温度変化を Fig. 7 から Fig. 10 に示す。 ΔH_{pp} 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 600 K 付近まで Comp. 3 のスピンの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 700 K 付近、他の試料炭では 750 K 付近から Comp. 3 は速やかに減少し 850 K から 900 K で消失した。現時点で Comp. 3 がどのよう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 ΔH_{pp} 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 ΔH_{pp} 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

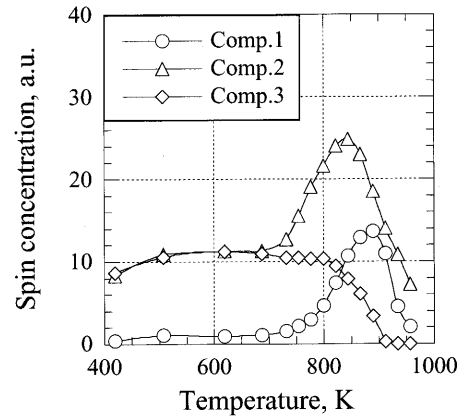


Fig. 8. Change in spin concentration of components for ENS with temperature.

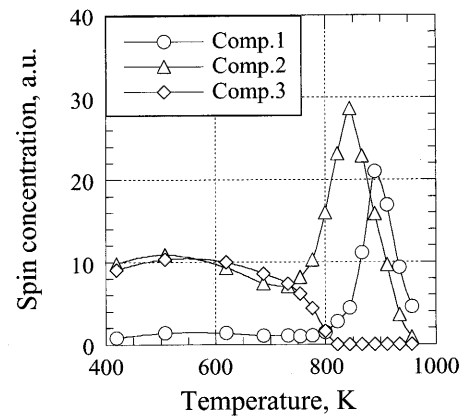


Fig. 9. Change in spin concentration of components for GNY with temperature.

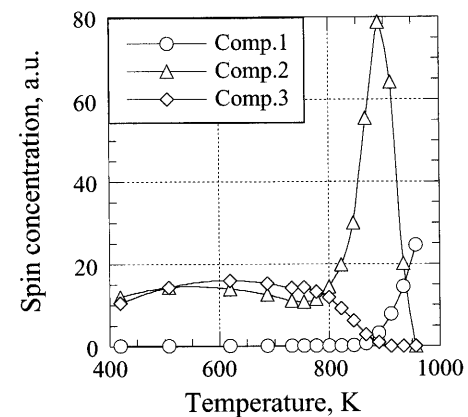


Fig. 10. Change in spin concentration of components for K-9 with temperature.

700 K までほぼ一定の値を示し、その後増加し 850 K 付近で極大値を取った後減少するが、950 K 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 600 K 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 ΔH_{pp} 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, ΔH_{pp} , 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, ΔI_{pp} , は極小値を示す。これは中間的な ΔH_{pp} 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, ΔH_{pp} , およびスペクトル高さ, ΔI_{pp} , の変化は ΔH_{pp} 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).
- 2) L.H.Piette: NMR and EPR Spectroscopy, Pergamon Press, New York, (1960).
- 3) M.Bakr, T.Yokono and Y.Sanada: Proc. Int. Conf. Coal Sci., Tokyo, (1989), 217.
- 4) 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.