

# <sup>27</sup>Al NMR MQMAS 測定による石炭無機成分の構造解析とそれらの存在分布の考察

藤部 康弘\*・金橋 康二\*・畠山 盛明\*・齋藤 公児\*

Structural Analysis and Grouping of Inorganic Matter in Coal by <sup>27</sup>Al NMR MQMAS Measurement

Yasuhiro TOBU, Koji KANEHASHI, Moriaki HATAKEYAMA and Koji SAITO

**Synopsis** : Structural analysis of inorganic matter in coal is very important, from the viewpoint of both geology and coal utilization. However, it is often difficult to assign inorganic matter from common techniques such as XRD, because some inorganic matter, *i.e.* clay mineral, in coal has low crystallinity.

On the other hand, solid-state NMR techniques are well suited for the analysis of noncrystalline solids such as inorganic matter in coal. Several kinds of minerals were estimated from the percentage of tetrahedral Al species that was determined by <sup>27</sup>Al MAS NMR.

In this study, we successfully developed the method for characterization of 4 minerals (kaolin, montmorillonite, muscovite, and alumina) in coal by virtue of the combination of a high magnetic field (16.4 T) and a MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) technique that is capable of cancel the second-order quadrupolar broadening. As a result, the structure of the inorganic matter in 26 natural coals was able to be identified. And 26 natural coals could be grouped into 6 groups according to 1–3 types of minerals combination.

**Key words** : inorganic matter in coal; NMR; <sup>27</sup>Al MQMAS.

## 1. 緒言

石炭中の無機物質は石炭の起源や生成過程を知るための地質学的な興味<sup>1-3)</sup>はもとより、石炭のガス化における触媒作用<sup>4)</sup>など利用方法の多様化によって工業的応用においても重要な側面を持つ<sup>5)</sup>。近年、石炭を固体のまま直接燃焼し、排ガスの処理なしにガスタービンへ導入する新たな発電技術が開発された<sup>6)</sup>。この新技術により発電効率の上昇や、炭酸ガスの削減への貢献が期待されている。しかし、直接燃焼では石炭中の無機物質（灰）のタービン翼への付着や腐食という重大な問題が発生する<sup>7)</sup>。一般的に石炭中の無機物質は鉱物質であると考えられており、石炭のガス化や高炉、火力発電等の熱化学プラント中でのスラッシング<sup>8)</sup>や汚れ、環境負荷等の問題<sup>9)</sup>、さらには設備の腐食と総合的な燃焼率の減少を引き起こす<sup>10)</sup>マイナスの効果があると言われている。そのためプラントの効果的な設計、操作には石炭の炭化度による一般的な分類や、運転条件だけではなく、石炭中の無機物質の組成元素とその量比が大きく影響していると考えられている<sup>8,11,12)</sup>。このような石炭の無機物質への対策として、酸処理などでの脱灰など事前処理による除去<sup>12-14)</sup>、ハイパーコールの開発<sup>15)</sup>などが行われており、さらなる石炭の有効利用促進のため、無機物質についてより詳細に構造解析することが必要となる。

石炭中の無機物質の解析は従来、原子吸光法や蛍光X線(XRF)による成分(組成)分析が中心であった<sup>16)</sup>。無機物質の化学構造解析の代表的な手法であるX線回折(XRD)法による石炭中の無機物質の構造解析は、熱分解や酸処理を行った後の残渣灰分に対しては有効<sup>17,18)</sup>であるが、未処理の石炭に対して用いた場合、有機物質と無機物質の両方の回折線が重なるため詳細な構造解析は非常に困難である場合が多い。さらに、XRDを非晶質化合物に用いた場合、回折線が極端に広幅化することから、石炭中に非晶質な無機物質が存在する場合、その構造解析は非常に困難となる<sup>19)</sup>。

XRDによる構造解析に対して、核磁気共鳴(NMR)法は各元素を共鳴周波数の違いを利用して個別に測定可能であり、特定の元素を含む構造情報のみを抽出できるという利点がある。さらにXRDと異なり測定対象は結晶質だけでなく非晶質の構造解析に対しても有効である。これまで固体NMRを用いて石炭有機物質の主成分であるCやHの化学構造解析<sup>20,21)</sup>や、NMRイメージングによって軟化溶解現象を*in-situ*で捉えた研究<sup>21)</sup>がなされてきており、石炭の構造や反応現象解明のための有力な手法である。

石炭中の無機物質のうちケイ素とアルミニウムは含有量が多く、カオリンを始めとしたアルミノケイ酸塩が主な無機成分として存在していることが知られている<sup>1)</sup>。この2

元素は周期律表で隣り合うことから分かる様に、電子密度が非常に近く、XRDにおいて互いを区別することは困難であり詳細な構造解析を妨げる。しかしNMRでは、それぞれ異なる磁気回転比 $\gamma$ を持つ<sup>29</sup>Si ( $\gamma = -0.53191$ )と<sup>27</sup>Al ( $\gamma = 0.69763$ )が検出可能である。したがって、外部磁場と観測周波数の関係式  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$  ( $\omega$ : ラーモア周波数,  $H_0$ : 外部磁場強度) より<sup>27</sup>Alと<sup>29</sup>Siは異なる周波数領域で観測され、完全に区別することが可能である。まず<sup>29</sup>Siは天然存在比が4.7%とやや低いものの、核スピン $I = -1/2$ の核であり、一般的な固体NMR測定法であるMAS (Magic-Angle-Spinning)法によって、化学シフトの異方性や双極子相互作用が消去あるいは低減された高分解能スペクトルが得られる。しかしアルミノケイ酸塩中において、ケイ素はほとんど全てが酸素四配位の四面体型構造を取るため<sup>22)</sup>, <sup>29</sup>Si MAS NMRによる構造情報のみでは石炭中の無機成分構造を特定するのは困難である。そこで石炭中無機成分として含有量が多く、アルミノケイ酸塩を構成するもう一方の元素であるアルミニウムからの検討が重要となる。<sup>27</sup>Alは天然存在比100%であり比較的NMR測定感度は高いが、核スピン $I \neq 1/2$ のいわゆる四極子核( $I = 5/2$ )である。四極子核は測定核周囲の電場勾配との間に核四極子相互作用が存在し、2次の摂動によって得られる吸収線の広幅化や吸収位置のずれを起こす。この核四極子相互作用はMAS法のみでは低減することは出来ず正確な化学構造解析が困難となる。したがって、固体<sup>27</sup>Al NMRから正確な化学構造情報を得るには、2次の核四極子相互作用を平均化する必要がある。核四極子相互作用を克服する手法として、1995年にL. FrydmanらによってMQMAS (Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning)法が開発された<sup>23)</sup>。この手法は多量子遷移を用いて等方エコーを観測できるよう測定条件を最適化し、核四極子相互作用を平均化することでスペクトルを高分解能化できる画期的な手法であり、これによってアルミニウム等四極子核についても化合物の正確な化学構造

解析が可能となる。

著者らは石炭中の無機成分であるアルミニウム化合物に対し、MQMAS法を初めて適用することによって、従来の手法では不可能であった無機成分の化学構造情報を得ることに成功した<sup>24)</sup>。その結果、石炭中のアルミニウム化合物は、主に4配位型および6配位型として存在し、炭種によってアルミニウム濃度に大きな変化は見られないものの、4配位/6配位の比は大きく変化していることなどが分かった。著者らは更なる詳細な構造解析を目指し、高磁場(16.4 T)下でのMQMAS測定を行った<sup>25)</sup>。その結果、いくつかのアルミノケイ酸塩構造を見出した。

本報告では、多種の石炭に高磁場<sup>27</sup>Al MQMAS測定を適用し、無機成分の化学構造解析を行った。構造解析の結果、石炭中のアルミを含有する無機成分の構造は全て同定可能であった。また同定された石炭中の無機成分は限られた組み合わせのみ示したことから、それらは幾つかのグループに分けることが可能であることが分かった。そこで、無機成分の化学構造という新しい観点による石炭のグルーピング及びそれらの生成由来について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 測定試料

測定にはTable 1に示す炭化度の異なる(45.1~92.5 mass%) 26種類の石炭(A~Z)および、化合物同定のための標準物質として、Alを含む代表的な無機粘土鉱物であるカオリン (JCSS-1101日本粘土学会参考試料)、モンモリロナイト (JCSS-3101日本粘土学会参考試料) および白雲母 (福島県石川山産) と酸化アルミニウムである $\alpha$ -Alumina (Aldrich社)を用いた。

### 2.2 NMR測定条件

全ての試料に対して<sup>27</sup>Al MAS NMR, および3量子遷移MQMASである3QMAS測定を行った。<sup>27</sup>Al MQMAS NMR

Table 1. Chemical compositions of a variety of Coals. content rate (mass%)

| Coal | C/mass % <sup>a</sup> | Al/mass % <sup>b</sup> | Si/mass % <sup>b</sup> | Coal | C/mass % <sup>a</sup> | Al/mass % <sup>b</sup> | Si/mass % <sup>b</sup> |
|------|-----------------------|------------------------|------------------------|------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| A    | 67.9                  | 1.57                   | 2.10                   | N    | 83.1                  | 1.40                   | 2.10                   |
| B    | 63.0                  | 5.51                   | 7.71                   | O    | 84.3                  | 2.67                   | 3.99                   |
| C    | 66.0                  | 0.76                   | 0.31                   | P    | 77.0                  | 2.05                   | 3.60                   |
| D    | 88.0                  | 3.69                   | 4.11                   | Q    | 79.6                  | 4.03                   | 8.05                   |
| E    | 53.6                  | 1.53                   | 1.91                   | R    | 83.1                  | 2.97                   | 7.87                   |
| F    | 91.3                  | 3.42                   | 3.79                   | S    | 83.7                  | 2.81                   | 5.62                   |
| G    | 90.3                  | 2.13                   | 2.21                   | T    | 90.4                  | 4.20                   | 4.22                   |
| H    | 91.0                  | 3.40                   | 3.27                   | U    | 88.8                  | 3.60                   | 5.40                   |
| I    | 84.8                  | 3.76                   | 2.73                   | V    | 91.8                  | 5.24                   | 5.49                   |
| J    | 90.6                  | 2.39                   | 2.70                   | W    | 75.7                  | 0.81                   | 1.40                   |
| K    | 97.2                  | 2.54                   | 4.20                   | X    | 92.1                  | 3.87                   | 3.96                   |
| L    | 90.3                  | 2.62                   | 5.23                   | Y    | 90.2                  | 2.41                   | 2.67                   |
| M    | 89.4                  | 3.26                   | 3.76                   | Z    | 80.9                  | 2.52                   | 2.44                   |

<sup>a</sup> dry asy free percent

<sup>b</sup> dry base percent

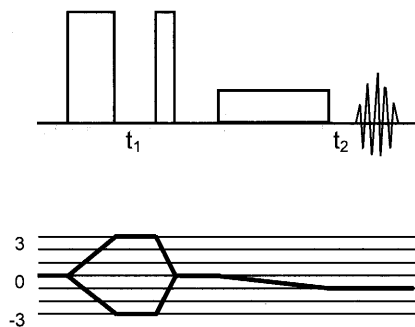


Fig. 1. Pulse sequence and coherence transfer pathway diagram of 3QMAS.

測定には、エコー及びアンチエコーの多量子コヒーレンス経路が対称となり、良好なスペクトルを得られるz-フィルターつき3QMAS法を用いた。パルスシーケンスと3量子遷移を示した模式図をFig. 1に示す。全ての測定は日本電子製ECA700 NMR装置にて外部磁場16.4 T、測定周波数182.4 MHzにおいて、4 mm 試料管を用いMAS速度18 kHzで行った。MAS測定はパルス幅6.4 μs、積算回数400回、待ち時間3 sで行った。また3QMAS測定はz-フィルターを用いファーストパルス（3量子励起）2.5 μs、セカンドパルス（0量子変換）0.9 μs、ソフトパルス（z-フィルター）15 μs、積算回数240回、待ち時間3 sで行った。<sup>27</sup>Al化学シフト基準は1 mol/L AlCl<sub>3</sub>水溶液を用い-0.1 ppmとした。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 標準物質とそのNMRスペクトル

石炭中無機物質の同定を行うため測定した標準物質（カオリン、モンモリロナイト、雲母、α-アルミナ）の<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルをFig. 2に示す。含有するアルミニウムが酸素6配位アルミニウム構造（以下6配位Alと記す）の結晶であるα-アルミナと、6配位Alと酸素4配位ケイ素（4配位Si）のシートによって構成されるカオリン<sup>26)</sup>からは、それぞれ15.0 ppmと5.6 ppmに単一のピークを示した。モンモリロナイトは6配位アルミニウムシートに加え、4配位Siシート中に置換した酸素4配位アルミニウム（以下4配位Alと記す）を含むことが知られているが<sup>26)</sup>、<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルにおいて2種類の配位状態を持つアルミニウムに対応し4.0 ppmと69.5 ppmに2本のピークが観測された。カオリンとの比較により5.6 ppmのピークが6配位Al、69.5 ppmのピークが4配位Alと帰属される。さらに雲母では6配位Alの4.6 ppmのピークと56.9 ppmと71.4 ppmに2本のピークを示したことから、4配位Alを二種類持つと同定される。これら標準物質の<sup>27</sup>Al MAS NMRのピーク位置は他の報告と若干の異なりを示しているが、これは磁場の違いにより四極子核である<sup>27</sup>Alのケミカルシフト位置が変化したためであり、それぞれの酸素配位数とケミカルシフトの傾向は一致する<sup>27,28)</sup>。しかしながら

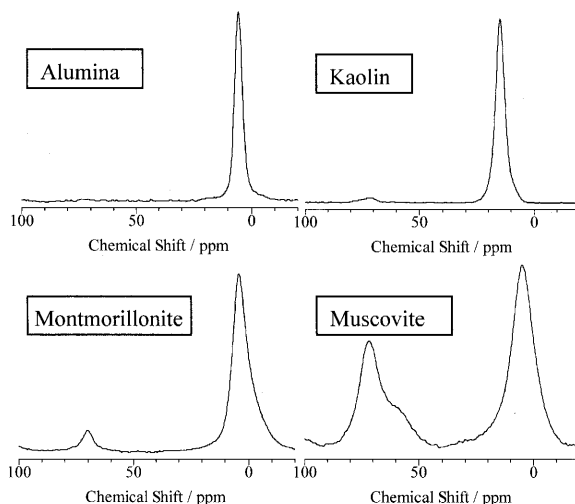


Fig. 2. <sup>27</sup>Al MAS NMR spectrum of 4 standard minerals.

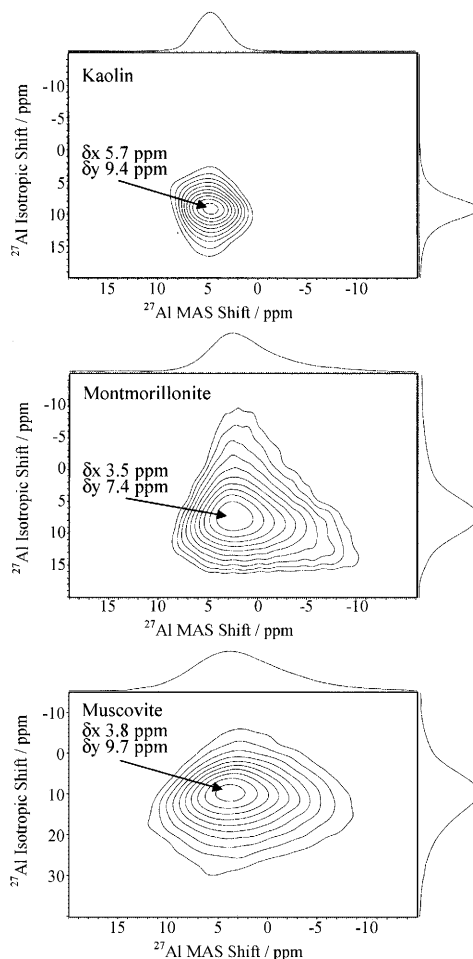


Fig. 3. <sup>27</sup>Al 3QMAS spectrum of kaolin and montmorillonite 6-coordination Al site.

MASスペクトルにおけるそれぞれのピークは広幅であり、粘土鉱物が混在した場合には近接した互いの6配位Alを見分ける事は困難である。そこでより高分解能スペクトルを得られる<sup>27</sup>Al 3QMAS NMR測定を行った。Fig. 3にカオリン、モンモリロナイト、雲母の6配位Al部分の3QMASスペクトルを示す。3QMAS測定の結果からカオリンに比べ

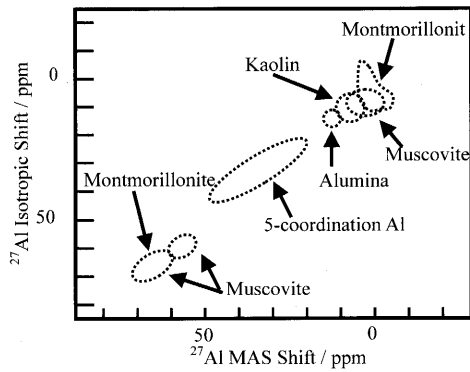


Fig. 4. <sup>27</sup>Al 3QMAS typical spectra of coals and 4 standard samples.

モンモリロナイト、雲母の6配位Alのピークは大きく広がり、また中心位置も若干異なることがわかった。さらにモンモリロナイトと雲母ではその広がり方にも違いが見られ、それぞれを区別することが可能となった。

各石炭についても3QMAS測定を行い各スペクトルに対し標準物質による同定を行った。その結果、26種類の石炭において、標準物質を示すピークと、5配位アルミニウム（以下5配位Al）と同定されるピーク、それぞれ1~3種類の組み合わせによって帰属が可能であった。5配位Alのピークは非常に幅広く、6配位Alと4配位Alの間あたりに検出される。5配位Alの存在はThompsonらによって指摘されており<sup>28)</sup>、有機酸素との結合体であると考えられている。全ての石炭と標準物質に見られたピークについてまとめたスペクトルマップをFig. 4に示す。以上の同定により、全ての石炭においてアルミニウムを含む無機成分の化学構造解析に成功した。

3.2 無機成分構造による石炭のグループ分け

今回測定した石炭中のアルミニウムを含む無機成分について、4種類の標準物質と5配位Alの組み合わせによって全て同定可能であったが、その組み合わせの数は6種類と非常に限られていた。そこで測定した石炭について6グループに分け、無機成分構造と石炭の炭化度等の比較・検討を行った。

(1) Group A (Fig. 5)

Group Aはカオリンと同様の6配位Alピークのみ観測された。カオリン以外のアルミニウム含有物は無く、また比較的多くの炭種に見られた。

(2) Group B (Fig. 6)

Group Bはカオリンと雲母の信号が観測された。6配位Alにはカオリン特有の強いピークと雲母特有のピークの広がりが観測されると共に、4配位アルミニウムの位置に雲母に特徴的な広幅かつ2本のピークが観測された。

(3) Group C (Fig. 7)

Group Bは6配位に強いカオリンの信号とブロードなモンモリロナイトの信号が観測される。また、4配位にモン

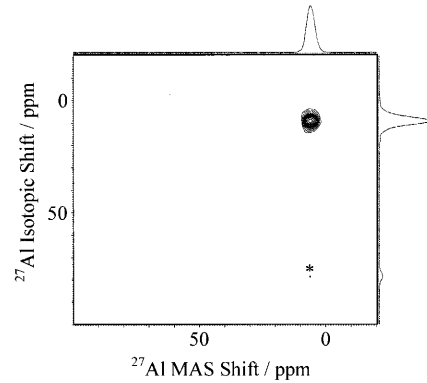


Fig. 5. <sup>27</sup>Al 3QMAS spectra of Group A. Astarisc (\*) denotes spinning side band.

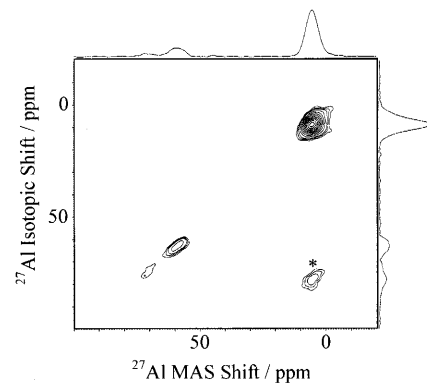


Fig. 6. <sup>27</sup>Al 3QMAS spectra of Group B. Astarisc (\*) denotes spinning side band.

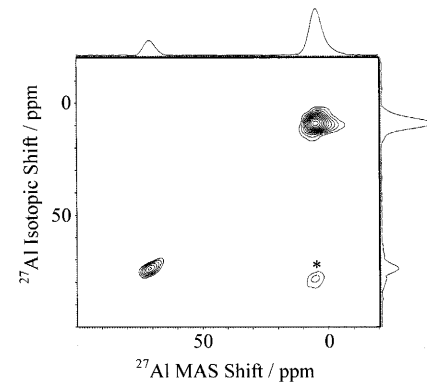


Fig. 7. <sup>27</sup>Al 3QMAS spectra of Group C. Astarisc (\*) denotes spinning side band.

モリロナイトに見られる一本の信号が観測される。信号強度から、石炭中のアルミニウム濃度に関係なく6配位アルミニウムと4配位アルミニウムの比は炭種ごとに違い、モンモリロナイトの存在比は石炭ごとに異なると思われる。

(4) Group D (Fig. 8)

Group Dにはカオリンに加え、0から100 ppmにわたる非常にブロードな標準物質には見られない5配位Alの信号が観測される。この5配位Alは比較的炭化度が低い石炭に含まれる。

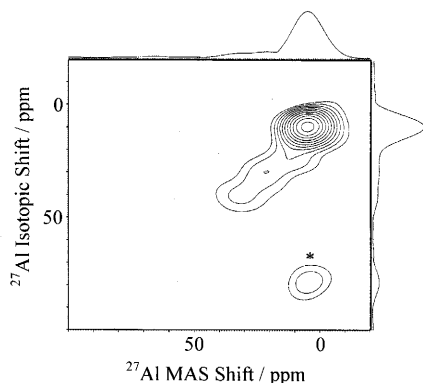


Fig. 8.  $^{27}\text{Al}$  3QMAS spectra of Group D. Astarisc (\*) denotes spinning side band.

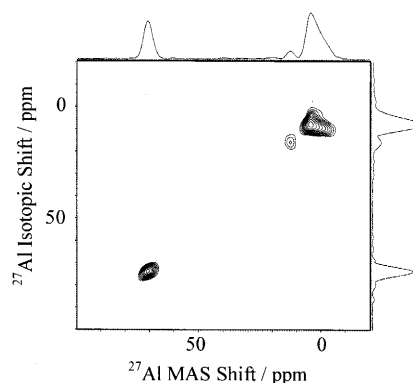


Fig. 10.  $^{27}\text{Al}$  3QMAS spectra of Group F. Astarisc (\*) denotes spinning side band.

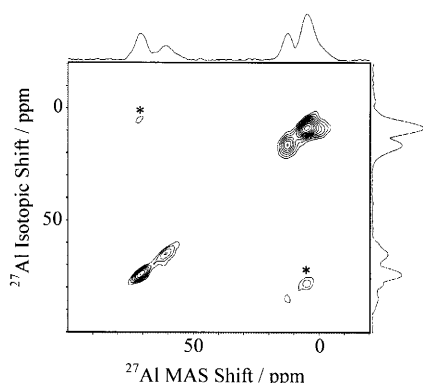


Fig. 9.  $^{27}\text{Al}$  3QMAS spectra of Group E. Astarisc (\*) denotes spinning side band.

#### (5) Group E (Fig. 9), Group F (Fig. 10)

Group EとGroup FはそれぞれGroup BまたはGroup Cの特徴に加え、他の粘土鉱物と異なる $\alpha$ -アルミナ特有の信号が観測された。また信号強度から類推される $\alpha$ -アルミナの含有量は各石炭によって異なっていた。

測定に用いた石炭中の無機成分は4種類の標準物質及び5配位アルミニウムによって全て同定が可能で、その組み合わせは非常に限定的であったが、他の石炭を測定することで異なる組み合わせが検出される可能性は残されている。

石炭中の無機物質は元となる植物中に含有していた成分の他、周囲の土壌から侵入あるいは採掘時に混入した物質であると考えられている<sup>1)</sup>。含まれていた無機物質について粘土鉱物の風化の観点から考察<sup>22,26,29,30)</sup>すると、石炭自身の続成作用や、周囲の土壌の変化を知ることが出来る。粘土鉱物の類で比較的風化が進んだものがカオリンであり、今回の測定結果において最も多くの炭種が含まれていたGroup Aは、石炭の生成過程において、土壌が侵入した後、多くの年月を経過し風化した結果であると類推可能である。モンモリロナイトの生成には土壌中のイオン濃度が影響していると考えられており、また、粘土鉱物の風化段階では比較的初期の段階であることから、Group C中のモ

ンモリロナイトの存在比と周囲土壌成分、風化の進行の関連が見込まれる。また雲母の生成には熱水による熱変性が必要であり、石炭の生成過程において火山等周囲環境の影響を大きく受けていると思われる。比較的炭化度が低い石炭において、有機酸素結合型と思われる5配位Alが検出されたことから、元となる植物の含有していた無機成分が変化せず内包され、かつ周囲土壌の侵入が十分進んでいないと考えられる。 $\alpha$ -アルミニウムは酸化物でありその結晶の生成には通常の風化では生成されない。しかし $\alpha$ -アルミナを含む石炭はカオリン他粘土鉱物のみ含むグループに比べて少なく、周囲土壌からの侵入ではなく、採掘時に持ち込みなど採掘地の特異性を示していると推測される。

#### 4. 結言

26種類の石炭に対し石炭中の無機物質解析方法として、高磁 $^{27}\text{Al}$  3QMASを適用した。その結果、全ての石炭中の無機物質について標準物質4種類（カオリン、モンモリロナイト、雲母、 $\alpha$ -アルミナ）および5配位アルミニウムによって同定可能であることが明らかとなった。このことからNMRによる石炭中の無機物質構造解析が非常に有効であり、様々な炭種に適応可能であることが確かめられた。

測定に用いた全ての石炭の無機成分構造解析結果を比較したところ、含まれる標準物質と5配位アルミニウムの組み合わせは限られており、今回測定した石炭は6のグループに分けられた。各グループに含まれる無機物質の特徴から石炭の生成過程や周囲土壌の関連という地質学的な知見を得られる可能性がある。さらに、無機成分の構造・特徴と付着や侵食の特性との関連性や、各構造に対するより効果的な脱灰技術を開発することで、グループごとにより有効な利用方法の検討が期待される。さらに多くの炭種に高磁場 $^{27}\text{Al}$  3QMAS測定を適応することで、石炭中の無機物質化学構造という新たな観点による石炭のグルーピングや評価が可能となることから、それぞれのグループの特徴を調べることで、今後の石炭利用の促進につながると思われる。

## 文 献

- 1) E.Stach, M.T.Mackowsky, M.Teichmuller, G.H.Taylor, D.Chandra and R.Teichmuller: Stach's Textbook of Coal Petrology, third revised and enlarged edition, ed. by G.Borntraeger, Berlin, Stuttgart, Germany, (1982).
- 2) C.R.Ward, R.R.Warbrooke and F.I.Roberts: *Int. J. Coal Geol.*, **11** (1989), 105.
- 3) R.Susilawati and C.R.Ward: *Int. J. Coal Geol.*, (2006).
- 4) K.Miura, H.Zha and K.Hashimoto: *Energy Fuels*, **7** (1993), 669.
- 5) J.C.van Dyk, S.Melzer and A.Sobiecki: *Miner. Eng.*, (2006).
- 6) S.Araki and Y.Hanami: *J. Jpn. Inst. Energy*, **75** (1996), 839.
- 7) Y.Ninomiya: *J. Jpn. Inst. Energy*, **77** (1998), 177.
- 8) P.M.Walsh, A.N.Sayre, D.O.Loehden, L.S.Monroe, J.M.Beer and A.F.Sarofim: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **16** (1990), 327.
- 9) L.B.Clark: *Fuel*, **72** (1993), 731.
- 10) T.Makino, M.Sato and M.Kimoto: *J. Jpn. Inst. Energy*, **73** (1994), 188.
- 11) J.H.Patterson and H.J.Hurst: *Fuel*, **79** (2000), 1671.
- 12) M.Iino, T.Takanohashi, S.Obara, H.Tsueda and Y.Sanokawa: *Fuel*, **68** (1989), 1588.
- 13) P.Smaras, E.Daimadpoulos and G.P.Sakellaropoulos: *Carbon*, **32** (1994), 771.
- 14) D.Vamvuka, S.Troulinos and E.Katanaki: *Fuel*, **85** (2006), 1763.
- 15) N.Okuyama, N.Komatsu, T.Shigeshita, T.Kaneko and S.Tsuruya: *Fuel Proc. Tec.*, **85** (2004), 947.
- 16) M.R.Martinez-Tarazona, D.A.Spears, J.M.Palacios, A.Martinezalonso and J.M.D.Tascon: *Fuel*, **71** (1992), 367.
- 17) M.A.Wilson, B.C.Young and K.M.Scott: *Fuel*, **65** (1986), 1584.
- 18) C.R.Ward: *Int. J. Coal Geol.*, **50** (2002), 135.
- 19) E.J.Daniels and S.P.Altaner: *Am. Mineral*, **75** (1990), 825.
- 20) M.A.Wilson and R.J.Pugmiretrends: *Trends Anal. Chem.*, **3** (1984), 144.
- 21) K.Saito, K.Kanehashi and I.Komaki: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **44** (2001), 23.
- 22) M.Fleischer and M.Mandarino: Glossary of Mineral Species, The Mineralogical Record Inc., (1995), 280.
- 23) L.Frydman and J.S.Harwood: *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995), 5367.
- 24) K.Kanehashi and K.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 730.
- 25) K.Kanehashi and K.Saito: *Energy Fuels*, **18** (2004), 1732.
- 26) The Clay Science Society of Japan, Nendo Hand Book, 2nd ed., Gihodo, Tokyo, (1987).
- 27) H.J.Jakobsen, H.Jacobsen and H.Lindgreen: *Fuel*, **67** (1988), 727.
- 28) A.R.Thompson and R.E.Botto: *Energy Fuels*, **15** (2001), 176.
- 29) M.Kono: *J. Clay Sci. Soc. Jpn.*, **40** (1994), 197.
- 30) S.Ueno: *J. Clay Sci. Soc. Jpn.*, **40** (1994), 100.