Original Paper

The Structural Analysis of Rapid Preheated Coal Using ESR Spectroscopy

Makoto MATSUURA^{*1}, and Kenji KATO^{*2}

(Received December 26, 2003)

ESR による急速加熱炭の石炭構造解析

松浦 慎^{*1}, 加藤健次^{*2}

Coal was heat-treated up to the softening temperature under the 2 types of heating conditions (10°C/min, 104°C/min). Spin concentration by high temperature *in-situ* ESR, and the saturation behavior of the ESR spectrum were measured. Based on that result, effect of rapid preheating on coal molecular structure was examined.

(1) Because the change in coal chemical structure by the cracking reaction is taking place, spin concentration of slow preheated coal is higher than that of rapidly preheated coal and raw coal. At 300°C or more, the spin concentration of rapidly preheated coal is same profile as raw coal. In the case of rapid preheating, it is indicated that the degree of coal structure change by cracking reaction is small.

(2) The following results were obtained as the saturation power of ESR was measured. At 250°C or more, the saturation power of slow preheated coal declines as the temperature rises. One side, it confirmed that the saturation power of rapidly preheated coal became large at 370°C. The increase in saturation power indicates that the relaxation of coal structure progressed about coal molecular structure part that can be observed with ESR.

Key Words

Coal structure, ESR, Rapid preheating

1. 緒 言

SCOPE21 プロセスの要素技術の一つである石炭急速加熱技術は、石炭が軟化溶融する前段階の加熱速度を大幅に増加させて、コークス強度を向上させることが特長である。しかし、軟化溶融する前段階で加熱速度を大幅に変化させた場合の石炭性状について過去に研究された例は見られず、SCOPE21 プロジェクトの一環として、急速加熱処理が石炭構造およびコークス強度に及ぼす影響について検討が行われた。その結果として、急速加熱することにより石炭の熱分解反応が抑制されるとともに石炭分子の凝集構造が緩和され、その結果、石炭分子の運動性が向上するため、石炭の軟化溶融性が向上してコークス強度が向上するというメカニズムが提案されている¹⁾。

加熱速度を変更して石炭を加熱処理した場合に石炭分子の凝集構造が受ける影響については未だ不明な点も多く、さらに検討が必要である。電子スピン共鳴分析法 (ESR: Electron Spin Resonance) は、核磁気共鳴法 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) とともに石炭分子の凝集構造に関する情報を与える解析方法の一つである。この解析によれば、ESR で観測されるスピンの石炭構造のどのような位置に存在するか決定することが難しいという問題があるものの、ESR で観測できる電子の磁気モーメントは NMR で観測できる核の磁気モーメントよりも 3 桁以上も大きく、このため感度が高いという利点があり、石炭凝集構造に関する情報が得るための有効な手段である。

本報告では、ESR による石炭の凝集構造解析を行い、急速

* 1 Ironmaking plant, Nagoya Works, Nippon Steel Corp.
3, 5-Chome, Tokai-machi, Tokai-shi, Aich 476-8686, Japan

* 2 Ironmaking Research lab., EPC, Nippon Steel Corp.
20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, Japan

* 1 新日本製鐵(株)名古屋製鐵所製鉄工場
〒476-8686 愛知県東海市東海町5-3

* 2 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター
製鉄研究開発部
〒293-8511 千葉県富津市新富20-1

加熱処理が石炭凝集構造に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 石炭試料

実験には、非微粘結炭(A)を使用した。実験に使用した非微粘結炭(A)の工業分析値、元素分析値およびギーセラー流動性試験結果を Table 1 に示す。

2.2 試験装置

実験に用いた小型急速加熱-乾留試験装置の模式図を Fig. 1 に示す。気流塔の寸法は内径25mm、高さ1800mmである。石炭は気流塔内で所定の温度まで加熱された後、サイクロンにて分離回収される。加熱ガスはN₂を使用し、加熱ガス温度を250℃～450℃の範囲に設定した。

実験には、非微粘結炭(A)を0.3～0.4mmに粒度を調整し、 1×10^4 ℃/minの加熱速度で250℃～450℃の間の所定の温度まで加熱した後に、N₂雰囲気中で冷却した石炭サンプル(以下、急速加熱炭と記す)を使用した。また、比較のために電気炉中で10℃/minで350℃～450℃の間の所定の温度まで加熱した石炭サンプル(以下、低速加熱炭と記す)と、加熱処理を行わない石炭サンプル(以下、原炭と記す)を用いた。

2.3 加熱炭の石炭性状評価方法

石炭揮発分の測定はJISM8812に従った。元素分析の測定はJISM8813に従った。また石炭の赤外吸収スペクトルの測定には、日本電子製JIR-5500を用いた。石炭試料は、1.0mgを300mg

Table 1 Analyses result of the coal sample

Coal	Proximate analysis		Ultimate analysis						Gieseler Plastometer		
	ASH	VM	C	H	N	S	O	ST	MF	RST	
	(dry%)		(daf%)						℃	℃ log(ddpm)	℃
Coal A	7.3	33.2	82.0	5.1	2.1	0.5	10.3	401	430	0.95	451

Fig. 1 Experimental apparatus for rapid heat treatment of coal

Fig. 2 ESR power saturation curve

のKBrと混合・粉碎し、直径13mmの錠剤に成型して(KBr錠剤法)、透過法により測定を行なった。

ESR測定は共通の石炭事前処理として、低速加熱炭と急速加熱炭は真空雰囲気中で25℃、8時間乾燥させた。一方、未加熱処理炭は真空雰囲気中で80℃、8時間の乾燥を行なった。

冷間ESR測定は日本電子製JES-FE3Xを用いX-Bandで測定を行った。試料は冷間測定用キャビティーに設置して真空雰囲気中にて室温で測定を行った。スピン濃度は吸収曲線の積分強度を試料単位質量当りに換算して求めた。

飽和挙動の観察は次のように実施した。マイクロ波出力を徐々に増加させてスピン濃度を測定し、マイクロ波出力とスピン濃度との関係を求め、スピン濃度が飽和するマイクロ波出力を求めた。測定した例を Fig. 2 に示す。マイクロ波の低出力側と高出力側からそれぞれ外挿したラインの交点を飽和出力(P_{max})と定義した。

高温in-situ ESR測定は日本電子製ESR JES-FE3Xを用い、X-Bandで行った。試料を高温in-situ測定用キャビティーに設置し、N₂雰囲気にて、昇温速度10℃/minで650℃まで加熱を行いながら測定した。

測定データはA/Dコンバーターによりパソコンへ取り込み、その後解析を行った。スピン濃度は吸収曲線の積分強度を試料単位質量当りに換算して求めた。線幅は測定したスペクトル波形のピーク間距離h_{msl}を求めた。

3. 結果と考察

3.1 元素分析および赤外吸収スペクトルによる加熱時の石炭分子構造変化の検討

Fig. 3に、石炭到達温度と揮発分の関係を示す。加熱による揮発分の減少量は、軟化開始温度に近い370℃まで加熱した条件で比較すると、急速加熱炭では1%以下であるのに対し、低速加熱炭では2.7%である。さらに420℃まで加熱した場合は、急速加熱炭では1.2%の減少にとどまっているのに対して、低速加熱炭では揮発分が6%減少した。急速加熱炭の到達温度は伝熱モデルによる推定であるのに対して、低速加熱炭の到達温度は熱電対での測定であり、両者の温度指標が同一ではないことが比較する上での誤差要因となりうる。しかしながら、事前に伝熱モデルによる推定値と実測値は良好に一致することを確認しており、今回の急速加熱炭と低速加熱炭の比

Fig. 3 Effect of heating rate and temperature on VM content

較は妥当であると考えている。

Fig. 4にO/CとH/Cの関係を示す。急速加熱炭ではH/CとO/Cが原炭とほぼ同じ状態を維持しているのに対して、低速加熱炭は、370～420℃まで加熱した場合にH/CとO/Cの変化が著しく、脱水反応や脱メタン反応などの熱分解反応が進行していることが推察できる。

Figs. 5, 6に赤外吸収スペクトルを示す。図中には比較のために原炭のスペクトルおよびその差スペクトルを同時に示している。Fig. 5に示す低速加熱炭では、脂肪族CH (2910～

Fig. 4 Relation between O/C and H/C

Fig. 5 IR spectra of raw coal and slow heated coal

Fig. 6 IR spectra of raw coal and rapid heated coal

2840 cm^{-1})が大幅に減少している。芳香族 $>\text{C}=\text{C}<$ (1600 cm^{-1})についても減少が見られる。これらの結果から、低速加熱炭では熱分解が進行しているといえる。一方、Fig. 6に示すように原炭と急速加熱炭のスペクトルは大部分で一致しており、特に脂肪族CH (2910～2840 cm^{-1})、芳香族 $>\text{C}=\text{C}<$ (1600 cm^{-1})については、低速加熱炭の場合と比べると変化が小さい。

またOH基のピークは、水素結合の結合状態によりブロードなピークを形成しているが、低速加熱炭ではそのピークそのものが変化しており、OH基自身が減少していると考えられる。一方、急速加熱炭では低速加熱炭のような大きなピークの変化は見られない。

以上の結果から加熱処理炭の化学性状をまとめると、急速加熱炭は低速加熱炭と比較して熱分解反応が抑制されており、O/C、H/Cについても原炭とほぼ同じ状態を維持していることが明らかとなった。

3.2 冷間 ESR による加熱処理炭のスピン濃度の検討

Fig. 7にスピン濃度の測定結果を示す。加熱処理温度の増加に伴いスピン濃度は増加する。低速加熱炭と急速加熱炭のスピン濃度を比較すると、低速加熱炭のスピン濃度は急速加熱炭のスピン濃度よりも高い。低速加熱炭でスピン濃度が増加する理由としては、加熱処理による熱分解反応の進行やそれに伴う石炭分子の凝集構造の変化が考えられる。低速加熱炭

Fig. 7 Relation between heat treatment temperature and ESR spin concentration

は急速加熱炭に比べて、加熱処理による熱分解反応が進行している事が元素分析結果や赤外吸収スペクトル結果から示されており、低速加熱炭のスピンの濃度が高い要因の一つであると推察できる。

3.3 急速加熱炭の ESR スペクトル飽和挙動測定

急速加熱処理が石炭分子の凝集構造に及ぼす影響については、NMR で得られる緩和時間による検討などが行われており、急速加熱処理により石炭分子の凝集構造が緩和され、運動性の高い成分が増加しているという報告がなされている²⁾³⁾。このような、石炭分子の凝集構造の緩和現象は、ESR の吸収スペクトルの飽和挙動の測定によっても検出できる可能性がある。

Figs. 8, 9 に飽和挙動の測定結果を示す。また、Fig. 10 に加熱処理温度と飽和出力の関係を示す。

ESR スペクトルの飽和現象は、マイクロ波のエネルギーを上げていくときに、スピン系に入るエネルギーがスピン系から逃げるエネルギーを上回った場合に、ESR シグナル強度が減少する現象である。

加熱処理温度を上げた場合の、急速加熱炭と低速加熱炭の飽和出力は次のような挙動を示した。①加熱処理温度250℃までの飽和出力は、急速加熱炭と低速加熱炭どちらも原炭に比べてわずかに増加する。②加熱処理温度250℃以上では、低速加熱炭は徐々に飽和出力が減少するのに対して、急速加熱炭では逆に飽和出力が増加している。特に加熱処理温度350℃では大きく増加している。

Fig. 8 ESR power saturation curves for rapid heated coal

Fig. 9 ESR power saturation curves for slow heated coal

Fig. 10 Relation between heat treatment temperature and $P_{\max}$

このように、低速加熱炭と急速加熱炭の飽和出力の挙動が異なるのは、設定温度は同じであるものの熱分解反応にかかる時間が異なることでそれぞれの熱分解反応の程度やその内容が異なり、結果として石炭分子構造の違いにつながったためと考えられる。

すなわち、低速加熱炭において加熱処理温度の上昇に伴い飽和出力が減少する理由としては、石炭の熱分解反応の進行による揮発分の放出とそれに伴う再結合により、石炭分子凝集構造がリジットになった可能性が考えられる。

一方、急速加熱炭において、加熱処理温度の上昇に伴い飽和出力が減少する理由としては、石炭の熱分解反応が抑制される雰囲気のもとで石炭分子の凝集構造が緩和され、石炭分子の運動性が向上した可能性が考えられる。

筆者らは石炭の加熱速度を大幅に増加させることで石炭分子の凝集構造が緩和され、運動性が向上するという急速加熱処理による石炭構造変化¹⁾を提案しているが、今回得られた、ESR スペクトルの測定結果からも同様の推察ができる可能性が示唆された。

3.4 高温 in-situ ESR による急速加熱炭のスピンの濃度測定

加熱処理温度370℃の急速加熱炭と加熱処理温度370℃の低速加熱炭および原炭の3試料を再度10℃/minの昇温速度で加熱しながら、高温 in-situ ESR を用いてスピンの濃度を測定した結果をFig. 11に示す。温度上昇に伴うスピンの濃度の変化は

Fig. 11 Spin changes of rapid heated coal and slow heated coal during carbonization

次の通りである。3 試料ともスピンの濃度の変化は室温から450℃にかけて減少するが、450℃から600℃にかけて大きく増加し、600℃以上で再び減少した。

450℃から600℃にかけてのスピンの濃度の増加は、石炭分子中の芳香族環の積層構造の再配列により π 軌道上を非局在化している不対電子密度が増加しているためと説明できる。一方、600℃以上でスピンの濃度が減少するのは脱水素反応が進むことで π 電子が減少するためであると説明できる。

続いて、試料毎のスピンの濃度変化の違いについて検討する。

室温から300℃近傍までの温度領域では急速加熱炭と低速加熱炭のスピンの濃度はいずれも原炭のスピンの濃度と比較して高い値を示した。これは急速加熱炭、低速加熱炭について、加熱処理による石炭構造の変化が原炭のスピンの濃度の違いとして観察されたためと考えられる。さらに急速加熱炭と低速加熱炭を比較すると低速加熱炭の方がスピンの濃度が高くなっているが、これは加熱処理時の熱分解反応の進行がより大きく、揮発分の放出や分子結合の切断と再結合による高分子化などといった石炭構造変化の程度がより大きいためと考えられる。

また、300℃以上の温度領域では急速加熱炭と原炭のスピンの濃度の差は小さくなった。このことは急速加熱による石炭分子の凝集構造の変化が不可逆である可能性を示唆していると考えられる。

一方、低速加熱炭では、300℃以上の温度領域においても原炭や急速加熱炭との差が生じた。これは低速加熱処理による石炭構造の変化が、300℃以上での炭化反応に影響を及ぼしていることが考えられる。

続いて Fig. 12 に高温 in-situ ESR でのピーク間線幅 (H_{msl}) の測定結果を示す。線幅はいずれのサンプルでも温度の上昇に伴い次第に小さくなる傾向を示した。また、急速加熱炭では室温から150℃近傍の温度領域において、低速加熱炭や原炭

と比較して線幅は小さくなった。このような変化は急速加熱炭のみに生じており、急速加熱処理による分子構造の緩和現象などと関連している可能性もある。150℃以上では3つのサンプルでの線幅に大きな差が確認できなかったことの検討も含めて、今後、スペクトルの波形分離等による解析などが必要と考えられる。

4. 結 論

急速加熱処理が石炭分子構造に及ぼす影響について検討することを目的として、加熱処理炭の高温 in-situ ESR によるスピンの濃度測定や、ESR スペクトルの飽和挙動測定を行った。

- (1) 軟化溶融温度する前段階で急速加熱 (10^4 ℃/min) した石炭は、低速加熱 (10 ℃/min) した石炭と比較して、熱分解反応が抑制されており、O/C, H/C についても原炭とほぼ同じ状態を維持している。
- (2) 冷間 ESR によりスピンの濃度を測定した結果、低速加熱炭のスピンの濃度は急速加熱炭のスピンの濃度よりも高い。低速加熱炭は急速加熱炭に比べて加熱処理による熱分解反応が進行しており、その結果スピンの濃度が高いと推察した。
- (3) ESR の飽和出力を測定した結果、加熱処理温度250℃以上では、低速加熱炭の飽和出力は、温度の上昇に伴い低下するのに対して急速加熱炭では、加熱処理温度350℃で飽和出力が増加する事を確認した。
- (4) 加熱処理炭の高温 in-situ ESR によるスピンの濃度変化について検討した。急速加熱炭は加熱処理により300℃以下で原炭と異なるスピンの濃度を示すが、300℃以上では原炭とほぼ同じスピンの濃度をとる。一方、低速加熱炭は、急速加熱炭や原炭よりも高いスピンの濃度を示すことが分かった。

本研究は(財)石炭利用総合センター (CCUJ) および(社)日本鉄鋼連盟の委託研究の一環として実施されたものであり、発表に際してご許可頂いたことを感謝します。

文 献 : References

- 1) 松浦慎, 佐々木正樹, 齋藤公児, 加藤健次, 古牧育男, 鉄と鋼, **89**, 69(2003): Matsuura, M., Sasaki, M., Saito, K., Kato, K., Komaki, I., *Tetsu-to-Hagane*, **89**, 69(2003)
- 2) 齋藤公児, 畠山盛明, 松浦慎, 加藤健次, 古牧育男, 鉄と鋼, **85**, 195(1999): Saito, K., Htakeyama, M., Matsuura, M., Kato, K., Komaki, I., *Tetsu-to-Hagane*, **85**, 195(1999)
- 3) 齋藤公児, 古牧育男, 加藤健次, 長谷川健一, 石炭科学会誌発表論文集, **36**, 359(1999): Saito, K., Komaki, I., Katou, K., Hasegawa, K., Sekitan Kagakukaigi Happyou Ronbun-shu, **36**, 359(1999)

Fig. 12 H_{msl} changes of rapid heated coal and slow heated coal during carbonization