

高温赤外分光システムと石炭の熱分解挙動解析への応用

Analysis of Thermal Decomposition Behavior of Coals Using High Temperature Infrared Spectrophotometer System

藤岡 裕二^{*(1)} 西藤 将之^{*(2)} 齋藤 公児^{*(3)} 加藤 健次^{*(4)}
 Yuji FUJIOKA Masayuki NISHIFUJI Koji SAITO Kenji KATO

抄 録

石炭の熱分解過程を解析することは、石炭のコークス化反応を理解する上で、非常に重要である。そこで、600℃まで試料を加熱しながら測定できる高温赤外(IR)分光システムを試作し、石炭の熱分解挙動の解析を行った。50℃から600℃まで昇温しながら透過法で石炭のIRスペクトルを測定し、解析した結果、400℃以上の高温領域で脂肪族C-Hの吸収ピーク強度が減少すること、芳香族C-Hの吸収は、600℃まで比較的安定なことが確認された。また、水酸基については、400℃以下で分解する水酸基と400℃以上でも安定な水酸基が存在すること、さらに、石炭に含まれる粘土鉱物の一種であるKaolinも検出され、その脱水温度は試料温度のモニターになることも明らかになった。

Abstract

Thermal decomposition behaviors of coals were measured by high temperature infrared (IR) spectrophotometer system. It is important to know the thermal decomposition process of coals in order to understand their chemical properties during coking reaction. The coal samples were heated from 50 up to 600 in a N₂ ambience, and IR spectra were measured in transmission mode every 10. The changes of IR spectra as sample heating were well obtained. Especially, high temperature region over 400, a peak intensity based on aliphatic C-H bond was decreased. While a peak intensity based on aromatic C-H bond was stable below 600. At least, two type's hydroxyl groups were obtained in coal samples. One type is dehydrate below 400, another type is stable in high temperature region over 400. Additionally, dehydrate behavior of kaolin which is mineral matter in coal was well obtained. Dehydrate temperature of kaolin is used for good monitor of sample temperature. The high temperature IR system can measure of functional groups during high temperature region, and useful for analysis of thermal decomposition behavior of coals.

1. 緒 言

製鉄用コークス製造に供される石炭は、400℃近傍から軟化・溶融し始め、450℃程度で最高流動度を示し、480℃前後で再固化する。コークスの強度などの品質には、この軟化・溶融時の特性が多大な影響を与えると考えられており、熱分析¹⁾や動的粘弾性²⁾、核磁気共鳴(NMR)分析法^{3,4)}など種々の方法でこの軟化・溶融状態の解析が行われている。赤外分光分析(Infrared Spectroscopy: IR)法は、有機化合物の官能基解析に非常に有効な手法であり、石炭の構造解析にも用いられている^{5,6)}。しかし、高温下のIRスペクトルの測定は、熱分析と組み合わせた手法⁷⁾や拡散反射法⁸⁾などが知られているが、400℃以上の高温領域で、透過法でIRスペクトルを観測した例は少ない⁹⁾。そこで、赤外顕微鏡を付属したフーリエ変換赤外分光光度計(顕微赤外分光計)に高温ステージを組み合わせ、試料調製法を工

夫して、試料加熱下で直接赤外IR吸収スペクトルを測定する高温IRシステムを検討した¹⁰⁾。

本報では、高温IRシステム、本システムにおける試料調製、および測定法と、実際の石炭を50℃から600℃まで加熱したときの温度変化に伴う官能基の変化について報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料には、比較的炭素濃度が高く、酸素が少ないものと、炭素濃度が低く、酸素が多いものの2種類を用い、粉碎して100μm以下としたものを測定に供した。試料の元素分析値、工業分析値他を表1に示す。

2.2 実験装置および測定条件

装置の構成と測定条件は、以下のとおりである。

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-2262

^{*(2)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博

^{*(3)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 理博

^{*(4)} 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部
 主幹研究員 工博

表1 石炭試料の元素分析値および流動性
Elemental composition and fluidity property of sample coals

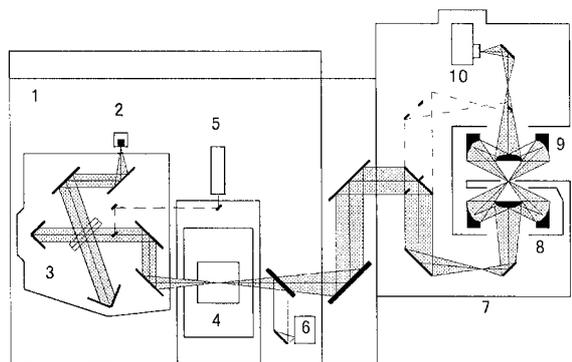
Coal samples	Ultimate analysis (dry base, mass%)				
	C	H	N	O	S
Coal A	79.0	4.11	0.76	4.11	0.40
Coal B	73.4	4.44	1.81	10.25	0.85

Coal samples	Ash (mass%)	H/C (-)	Fluidity		
			ST (°C)	MFT (°C)	RT (°C)
Coal A	11.5	0.62	450	484	505
Coal B	9.1	0.72	394	434	460

ST: Softening Temp., MFT: Maximum Fluidity Temp.,
RT: Resolidification Temp.

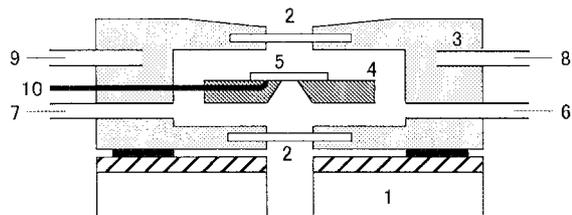
- (1) フーリエ変換赤外分光光度計：日本分光(株)製Herschel FT/IR-610型
分解：4 cm⁻¹，積算回数：20回，測定間隔：60s
- (2) 赤外顕微鏡：日本分光(株)製Irron IRT-30型顕微赤外付属装置
検出器：MCT検出器，測定視野：150 μm × 150 μm
- (3) 顕微鏡用加熱装置：ジャパンハイテック(株)製LK-600FTIR型
試料加熱温度：50 ~ 600 °C，昇温速度：10 °C/min

図1に実験装置，図2に試料加熱装置の構造を示す。赤外顕微鏡の測定視野は，150 μm × 150 μmと広くとり，顕微というよりは，むしろビームコンデンサに近い視野を使ってエネルギーを確保し，



1: FT-IR, 2: Light source, 3: Interferometer, 4: Sample room, 5: He-Ne laser, 6: FT-IR detector, 7: IR microscope, 8: Cassegrain optical system, 9: Sample stage, 10: Detector for IR microscope

図1 顕微FT-IRの構成図
Schematic diagram of FT-IR microscope



1: Sample stage, 2: BaF₂ window, 3: Heat body, 4: Heater, 5: Sample, 6: Purge gas-in, 7: Purge gas-out, 8: Cooling water-in, 9: Cooling water-out, 10: Thermocouple.

図2 試料加熱装置の構造
Outline of the sample heating unit

少ない積算回数で信号雑音比(S/N)の良いIRスペクトルが得られるようにした。積算回数は20回で，4 cm⁻¹の分解では，一つのIRスペクトルが取り込まれるまでの時間は30s以下であった。測定間隔は60sで，昇温速度10 °C/minを考慮すると，スペクトルはほぼ10 毎に測定していることになる。

加熱装置の窓材には，ピアーオプティック(株)製のフッ化バリウム(BaF₂：22 mm径×0.5 mm厚)を使用した。顕微法では，赤外光を集光するため，赤外光が窓材に入射するときに屈折によって焦点位置が変わり，窓材の厚さによって検出器に到達する赤外光のエネルギーが変化する。従って，顕微法では，窓材の厚さは薄いほど検出器に到達する赤外光のエネルギーが高く，S/Nの良いスペクトルが得られる。BaF₂は水に対する溶解度が低いいため，大気中でも劣化しにくく，また機械的強度に優れており，0.5 mmの厚さでも十分に耐えられる。BaF₂の欠点としては，低波数領域の透過率の低さがあげられるが，光起電力型の半導体検出器であるHgCdTe(MCT)検出器でエネルギーが得られる波数領域(～約600 cm⁻¹)と，BaF₂の透過波数領域がほぼ一致するため，MCT検出器を使用する場合は，BaF₂の材質の影響はほとんど感じられない。

2.3 試料調製

粉末試料の赤外分光分析には，試料を臭化カリウム(KBr)の粉末と混合して成型し，透過スペクトルを測定するKBr錠剤法¹¹⁾と，試料とKBr等赤外線透過する分散剤を混合して，そのまま測定する拡散反射法¹²⁾などが用いられる。KBr錠剤法は，試料量を制御できることから，定量性の良い吸収スペクトルを得ることができるが，試料とKBr粉末を混合する際にKBrが吸湿し，スペクトルにO-Hに起因する吸収が強く現れるという問題がある。また，試料を加熱した際にガスが発生すると，錠剤の形状が変わったり，錠剤に亀裂が生じることもある。一方，拡散反射法では，スペクトルに試料の粒径や表面形状，分散状態などが影響を及ぼし，また拡散反射時に波長依存性があるため，定量的評価が難しい。そこで，KBr結晶板に試料粉末を埋め込んで，赤外顕微鏡で局所的に透過スペクトルを測定する方法を検討した。

市販のKBr結晶粒(日本分光製5～8 mm方形)をへき開面に沿って加工すると，容易に微小結晶板を得ることができる。本実験では，KBr結晶粒から約4 × 4 × 1 mmの結晶板を切り出し，この結晶板に試料の石炭粉末を載せ，加圧・成型して7 mm径，厚さ約0.5 mmの結晶板とした。この方法で結晶板を加圧成型しても結晶板はほとんど吸湿しないため，試料に起因するO-Hの吸収のみを観測することができる。また，加熱時に試料から発生するガスも容易に結晶板から揮散するため，加熱測定中に結晶板の形状が変化することもない。試料は結晶板内に不均一に分散しており，まず赤外顕微鏡を使って試料の無い，KBrだけの部分を測定して参照とし，次に適度な吸収を示す試料部分を測定すれば，両者の比から試料のIR透過スペクトルを得ることができる。KBrの融点は730 °Cであり，このような試料調製は，加熱測定に非常に有効であった。

3. 実験結果と考察

3.1 石炭のIRスペクトル

図3に，通常のKBr錠剤法(常温)で測定した石炭AとBのIRスペクトルを示す。このIRスペクトルは，石炭試料2.0 mgを300 mgのKBrと混合・粉碎し，13 mm径の錠剤に成型して測定したものである。

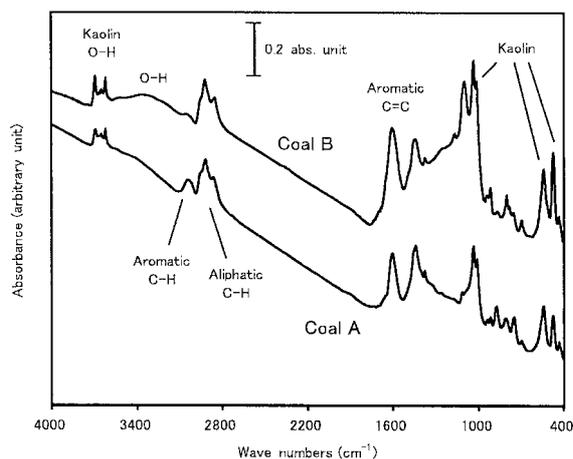


図3 Coal AとCoal BのIRスペクトル(常温 KBr 錠剤法)
Original IR spectra of Coal A and B

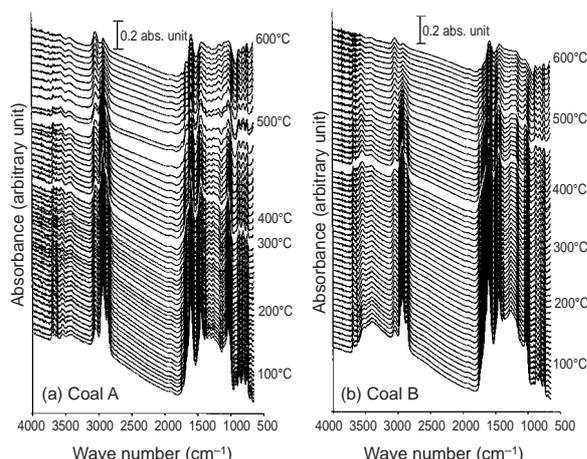


図4 石炭の高温IRスペクトル
Changes of IR spectra of the coal accompanying sample heating

KBrの吸湿による影響は、試料を混合しないKBrだけの錠剤を作製して、予めIRスペクトルを測定しておき、試料のIRスペクトルから相殺することによって抑えられる。図3のIRスペクトルは、このような処理を行ったものである。

石炭のIRスペクトルでは、 $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ にO-H伸縮振動、 3050 cm^{-1} 付近に芳香族C-H伸縮振動、 $2960 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪族C-H伸縮振動、 $1760 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ にC=O伸縮振動、 $1600, 1500 \text{ cm}^{-1}$ にC=C伸縮振動などが観測される。また、石炭中の粘土鉱物であるKaolinに由来するO-H、(Si, Al)-Oなども観測される。石炭AとBを比較すると、石炭Aの方が脂肪族C-Hに対する芳香族C-Hに割合が高くなっており、表1に示すH/Cが反映されているものと思われる。また石炭Bでは水酸基基団と思われるO-Hの吸収が強く観測されおり、元素分析における酸素量とも傾向が一致している。

3.2 石炭の高温IRスペクトルとC-H吸収ピークの強度変化

図4に(a)石炭A及び(b)石炭Bを50～600℃に加熱したときのIRスペクトル(高温IRスペクトル)を示す。良好なS/NのIRスペクトルが得られており、加熱に伴う官能基の変化が観測されている⁹⁾。高温領域でベースラインの傾きが大きくなるのは、散乱の影響といわれているが、その要因としては、炭素骨格の構造変化などが考えられる¹³⁻¹⁵⁾。

石炭のIRスペクトルにおいては、芳香族C-Hと脂肪族C-Hのピーク強度比が注目され、簡易的な指標にも利用されている。図5に石炭A、Bについて、図4の高温IRスペクトルから求めた脂肪族、および芳香族C-Hのピーク強度(吸光度の面積)の温度依存性を示す。図5より、石炭Bの脂肪族C-Hは400℃付近から強度の減少が顕著であるのに対し、石炭Aはさらに高温領域より減少することがわかる。特に、石炭Bの脂肪族C-Hは、600℃ではほとんどピークとして観測されないが、石炭Aの脂肪族C-Hは、減少はするものの、600℃でも明瞭に観測される。すなわち、石炭Aは石炭Bよりも脂肪族成分(脂肪族側鎖)が熱分解を受けにくいことが推察される。

一方、芳香族C-Hは、石炭A、Bとも500℃付近からわずかに減少するが、600℃でも明瞭に観測されている。この傾向は、図6に示す芳香族/脂肪族C-Hのピーク強度比に、より顕著に表れている。図6は石炭A、石炭Bの芳香族C-Hと脂肪族C-Hのピーク強度比の温度依存性を示したものである。表1に示したように、石炭AのH/C

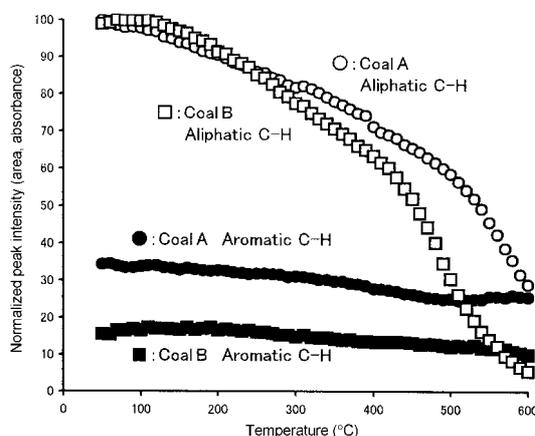


図5 50℃における脂肪族C-Hの吸収強度を基準としたC-Hピーク強度の温度変化
Changes of peak intensities based on C-H stretching. Intensities are normalized by aliphatic C-H peak at 50

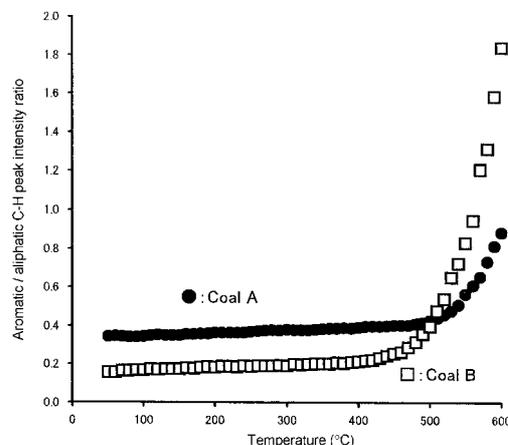


図6 芳香族C-Hと脂肪族C-Hのピーク強度比の変化
Temperature dependency of a aromatic/aliphatic C-H peak intensity ratio

は0.62, 石炭Bでは0.72となっており, 石炭Aの方が炭素の原子数比が高い。これは, 石炭Aの芳香族性が石炭Bより高いことを示しており, 図6における常温付近の赤外吸収スペクトルの芳香族C-H/脂肪族C-Hの強度比は, 石炭Aの方が高い。

また, 石炭を加熱すると, 脂肪族C-Hのピーク強度の減少に伴い, 芳香族C-H/脂肪族C-Hのピーク強度比は増加する傾向にあるが, 増加の割合は石炭の軟化開始温度付近から顕著となる。石炭AとBでは, 石炭Bの方が軟化開始温度(ST)が低いために, 石炭AとBの芳香族C-H/脂肪族C-Hのピーク強度比は, 500℃付近で逆転する。石炭の溶融挙動は石炭組織(石炭化度)との相関が大きいことが知られているが, 本実験結果から, 石炭中の脂肪族側鎖の熱分解が, 軟化開始温度や最高流動温度などの石炭の溶融挙動と関係が深いことが推察される。

本高温赤外分光システムで測定できる600℃までで比較すると, 石炭の芳香族C-Hの吸収は, 脂肪族C-Hの吸収より変化が小さい。石炭の高温NMRイメージングによる評価⁹⁾により, 運動性の高いmobile成分の量が, 温度の上昇と共に増加して, 石炭の最高流動温度付近で最大となり, それ以上の温度では徐々に減少すること, また粘性と関係するmobile成分の半値幅も最高流動温度付近で最も狭くなることなどがわかっている。また, 石炭熱分解時のガス発生挙動を調べると¹⁶⁾, 石炭の軟化開始温度(400℃)付近から600℃程度にかけてメタンなどの炭化水素類の発生がみられる。

水素の発生は500℃程度から始まるが, 炭化水素類の発生が少なくなる600℃以上になると, 発生ガスの大部分を占めるようになる。水素の発生は, 芳香族骨格の縮合に伴うものと推定され, 本実験の高温IRスペクトルの解析結果, すなわち, 脂肪族C-Hは400℃付近から強度の減少が顕著であるのに対し, 芳香族C-Hは, 500℃付近からわずかに減少するが, 600℃でも明瞭に観測されていることとよく一致している。

本測定結果から1600 cm⁻¹の吸収のピーク強度は, 芳香族C-Hのピーク強度の変化とほぼ一致することがわかった。1600 cm⁻¹の吸収の帰属は, 芳香族C=Cとする説とカルボニル基やカルボキシル基のC=Oとする説がある¹⁷⁾。C=Oであれば, 比較的低温で熱分解すると考えられることから, 1600 cm⁻¹の吸収は, 芳香族C=Cに基因するものと思われる。

3.3 石炭中の水酸基の変化

図3の石炭Bのように, 酸素の多い石炭のIRスペクトルには, 3600~3200 cm⁻¹に水酸基に基づく吸収が観測される。この水酸基の解析では, 石炭の構造の観点から水素結合に着目した報告があるが^{8-9,11)}, 本報では石炭乾留時の脱水挙動の解析を目的に, 検討を行なった。図7に水酸基に着目した石炭Bの100℃から600℃までのIRスペクトルを示す。石炭のO-Hの吸収は, 温度の上昇と共に減少する傾向にあるが, 約3520, 3400 cm⁻¹のピークのように, 400℃, 500℃といった高温でも残存するものもある。

そこで差スペクトルを利用して, 高温下でも残存するO-H(3520, 3400 cm⁻¹のピーク)とそれ以外のものに分けてピーク面積を計算し, ピーク強度の変化と温度の関係について調査した。その結果を図8に示す。図8中に示したKaolinは, 石炭に含まれている粘土鉱物で, その理想化学組成はAl₂Si₂O₅(OH)₄で示され, 400℃付近から脱水し始め, 600℃で完全脱水する。この脱水挙動はIRスペクトルにおけるピーク強度の変化でも観測できることから, 試料温度のモニターとして利用することができる。

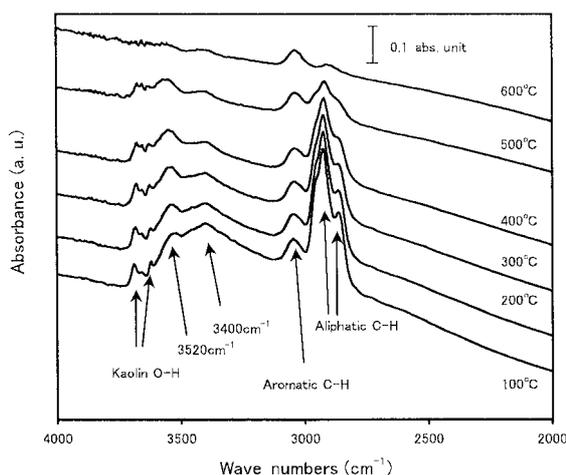


図7 水酸基に着目したCoal BのIRスペクトル
IR spectra of Coal B which paid its attention to OH groups

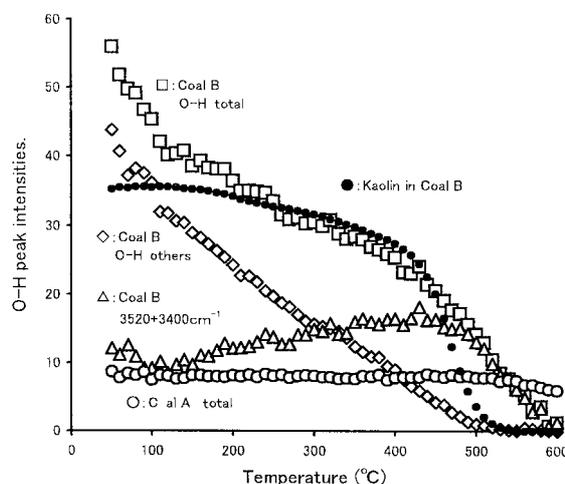


図8 各種O-Hピーク強度の温度依存性
Temperature dependency of various O-H peak intensities

石炭Bの3520, 3400 cm⁻¹のピークは, 500℃付近まではほとんど強度に変化はないと見なされるが, それ以外のO-Hピークの強度は, 温度の上昇と共に減少しており, 石炭中の水酸基には複数の存在形態があると思われる。比較的低温で脱離する水は, 吸着水, 付着水などと考えられるが, 吸着の機構, 例えば石炭そのものや無機鉱物質との親和性などによって, 脱離温度が異なることも考えられる。また, 高温まで安定なO-Hは, フェノール性のO-Hなどが予想される。石炭Aについては, もともと水酸基は少ないが, その存在形態は石炭Bの3520, 3400 cm⁻¹のピークに近く, かなり高温まで観測されている。このような水酸基の解析には, 本報で示したKBr結晶板に試料を埋め込んで測定する方法が, KBrの吸湿の影響を受けにくいために有効である。

4. 結 言

赤外顕微鏡を付属したFT-IRに高温ステージを組み合わせた高温IRシステムを試作し, 600℃まで石炭を加熱しながら, 直接そのIR透過スペクトルを測定する方法について検討した。性状の異なる2種類の石炭を測定した結果,

- (1) 石炭の脂肪族部分の熱分解は400 程度から始まるが、石炭の種類によって熱分解が活発に進む温度領域が異なること、
- (2) 脂肪族部分の熱分解速度も石炭の種類によって異なり、石炭化度の低いものほど低温領域から急激に分解が起こること、
- (3) 石炭の芳香族部分は、500 付近からわずかに減少するが、600 でも明瞭に観測されること、
- (4) 酸素含有量の多い石炭には水酸基に基因する O-Hが強く観測されるが、この水酸基には比較的低温でピーク強度が低下するものや、500 以上の高温でも観測されるものなど、複数の存在形態があること、
- (5) 石炭中に含まれるKaolinは、多くの石炭が溶融し始める400 程度から脱水し始めることから、石炭の加熱測定時に、試料温度のモニターとして利用できること、
- などが明らかになった。

顕微赤外分光計は、かなり普及している装置であるが、これに高温ステージを組み合わせ、また試料調製法などを工夫すれば、簡便に、かつ精度よく高温状態の試料のIRスペクトルを測定することができる。なお、高温状態の試料のIRスペクトルを測定する際には、試料からの発光の影響が懸念されるが、図1に示すように、顕微赤外分光光度計は、干渉計を通して変調された赤外光が、顕微鏡を通して試料に照射されるため、外乱の影響を受けにくい。また、測定

視野が小さいのも発光の影響を受けにくい理由の一つと考えられる。600 まで加熱できれば、例えばKaolinの脱水の例を示したように、無機物等への応用も可能と考えられる。

参考文献

- 1) 奥尾洋保 ほか:日本エネルギー学会誌 .76(9) ,879(1997)
- 2) 野村誠治 ほか:日本エネルギー学会誌 .78(1) ,33(1999)
- 3) Miyazawa, K. et al.: Carbon. 17, 223(1979)
- 4) Saito, K. et al.: Energy & Fuels. 16(3), 575(2002)
- 5) 山田 理:日本エネルギー学会誌 .77(6) ,503(1998)
- 6) Painter, P. C. et al.: Fuel. 57(2), 125(1978)
- 7) Niemann, K. et al.: Fuel. 58(11), 838(1979)
- 8) 三浦孝一 ほか:第36回石炭科学会議発表論文集 .36 ,1999, p.75
- 9) Painter, P. C. et al.: Fuel. 66(7), 973(1987)
- 10) 藤岡裕二 ほか:鉄と鋼 .88(9) ,507(2002)
- 11) Chen, C. et al.: Energy & Fuels. 12(3), 446(1998)
- 12) 大沢祥弘 ほか:燃料協会誌 .48(505) ,303(1969)
- 13) Kaihara, M. et al.: Appl. Spectrosc. 43(3), 477(1989)
- 14) Ozaki, J. et al.: Carbon. 25(5), 697(1987)
- 15) Ozaki, J. et al.: J. Appl. Phys. 65(7), 2744(1989)
- 16) 西藤将之 ほか:鉄と鋼 .89(9) ,994(2003)
- 17) 美浦義明 ほか:燃料協会誌 .63(9) ,800(1984)