

## 7-7. レーザーラマン法を用いた石炭燃焼性のキャラクタリゼーション

(出光興産 石炭研究所) 神原 信志

Coal Characterization for Combustion by Laser Raman Spectroscopy

Shinji Kambara

(Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Research Laboratories)

### 1. 緒言

石炭利用は今後ますます拡大することが見込まれるが、省エネルギーや地球環境問題を背景に高効率・クリーン利用技術の開発は常に求められている。また、最近は燃料の安定確保や燃料コストの低減等を目的に多炭種を使用する場合も多く、多炭種利用技術の開発も求められている。これらの技術開発においてブレークスルーとなるのは、メカニズムの本質的解明である。

石炭は、その炭質により燃焼性が著しく異なることは良く知られている。石炭の燃焼性を支配するのはチャーの燃焼性であることから、チャー燃焼速度の実測<sup>1)</sup>をもとに、種々のモデルが報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら、既存のモデルを多炭種に適用するには困難であり、炭種の影響を考慮したモデルが必要とされている。

炭種の影響を明らかにするために、マセラルの観点から検討した研究<sup>3)</sup>や熱天秤によるキャラクタリゼーション<sup>4)</sup>がこれまでに行なわれている。しかしながら、決定的な支配要因は未だ解明されていない。そこで本研究では、チャー燃焼メカニズム解明の第一歩として、微粉炭燃焼、流動層燃焼、加圧流動層燃焼を対象に、特にチャーの炭素結合に着目し、燃焼性を支配する因子について検討したので報告する。

### 2. 石炭試料、実験装置、実験方法

実験に用いた石炭は、Ash:14.9,FC:56.5,VM:28.6[%db]、C:84.0、H:5.0、N:1.65、O:9.01、S:0.34[%daf]の瀝青炭である。チャーの燃焼性および炭素結合の変化を追跡するために次の実験装置および分析手法を用いた。

#### 2-1. 加圧急速熱分解装置

チャーを作成するために加圧急速熱分解装置(Cheical data system, Pyroplobe 2000)を用いた<sup>5)</sup>。-200+300meshに調製した石炭試料を内径1.3mm、長さ30mmの石英管中央に3mg程度充填し、プローブに挿入した後、ヘリウム雰囲気(30ml/min)、250℃に予熱したインターフェース内にて急速熱分解を行う。本実験では、1.0および10kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて実験を行った。熱分解温度は870,1020,1400℃に設定した。加熱保持時間は10秒、昇温速度は1000℃/sとした。以後、1.0kg/cm<sup>2</sup>で作成したチャーを常圧チャー、10kg/cm<sup>2</sup>で作成したチャーを加圧チャーとする。

#### 2-2. 熱天秤

チャーの燃焼性に及ぼすチャー作成圧力の影響を概略知るために熱天秤(Shimazu, TGA-50)を用いてバーニングプロファイルを得た。急速熱分解装置によって作成した常

圧チャーおよび加圧チャーを約5mg白金セルに均一に充填し、30℃/minの昇温速度で900℃まで空気雰囲気下で燃焼させた。

### 2-3. レーザーラマン分光分析装置

石炭中炭素結合状態の測定には、X線回折、<sup>13</sup>C-NMR、XPS等種々の方法があるが、レーザーラマンはX線と異なり、ビーム径を2μmまで絞れることから不均一な石炭の炭素結合の状態分布を知れることや反応中の変化も追跡できることに利点がある。また、測定も容易かつ短時間で結果を得ることができる。

本研究では、炭素結合状態の測定にRENISHAW System 2000顕微レーザーラマン分光分析装置を用いた。レーザー源にAr (514.5nm) を使用し、出力10mW、スポット径50μm、露出時間6 s で測定した。乾燥した200+300meshの石炭サンプルを樹脂成型し、表面を研磨したものを供試試料とした。測定場所は倍率100倍の顕微鏡を通して様々な石炭組織50点を測定対象とした。

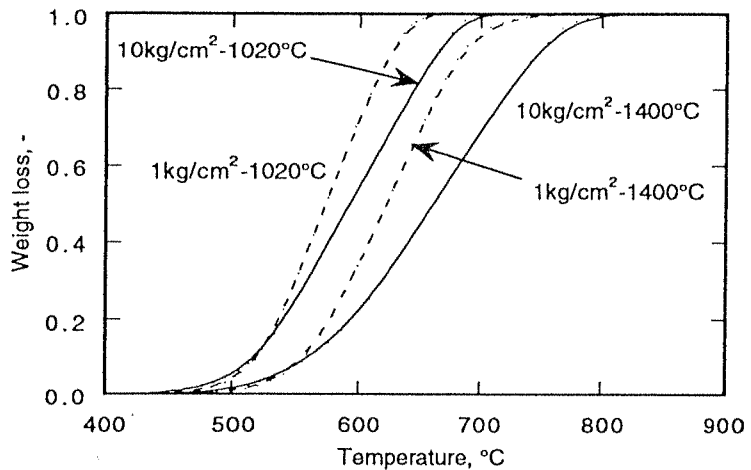


Fig.1 TGA results for various pyrolysis chars

### 3. 結果および考察

#### 3-1. 常圧チャーと加圧チャーの燃焼性の違い

Fig.1に熱分解温度1020℃、1400℃で作成した常圧チャーと加圧チャーのTGA結果を示す。チャー作成の熱分解温度が高くなるほど燃焼開始温度は高くなり、加圧チャーは常圧チャーに比較して燃焼完結時間が長くなる。すなわち、高温で作成したチャーほどかつ加圧で作成したチャーほど燃焼速度が遅くなることがわかる。

#### 3-2. チャーの炭素結合状態の変化

Fig.2に、各熱分解温度で作成した常圧チャーのラマンスペクトルを示した。スペクトルは1580cm<sup>-1</sup>と1360cm<sup>-1</sup>付近に2つのピークが見られ、熱分解温度によってピーク強度や半値幅、ピーク波数が変化する様子がわかる。1580cm<sup>-1</sup>付近のピーク (G-band) はチャーに含まれる六角環の

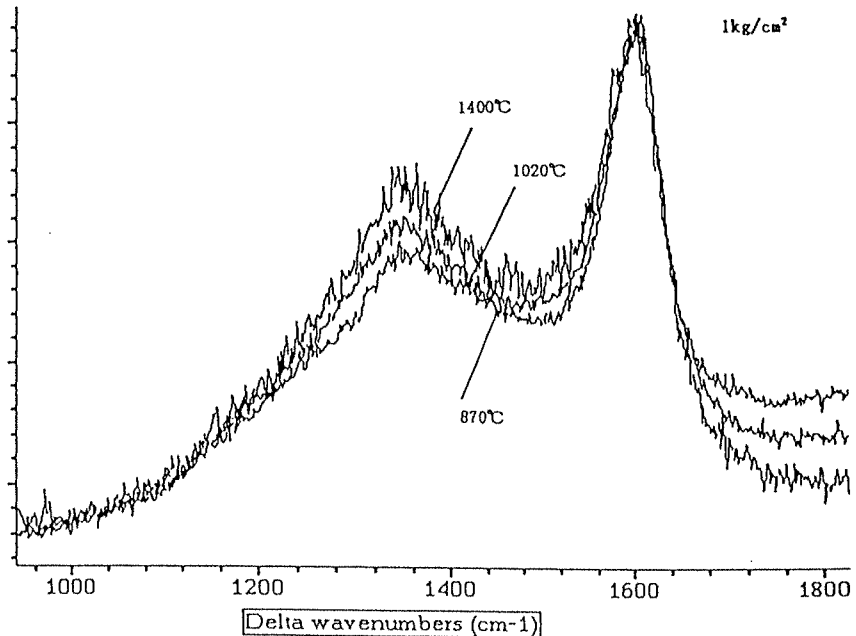


Fig.2 Raman spectrum of pyrolysis chars

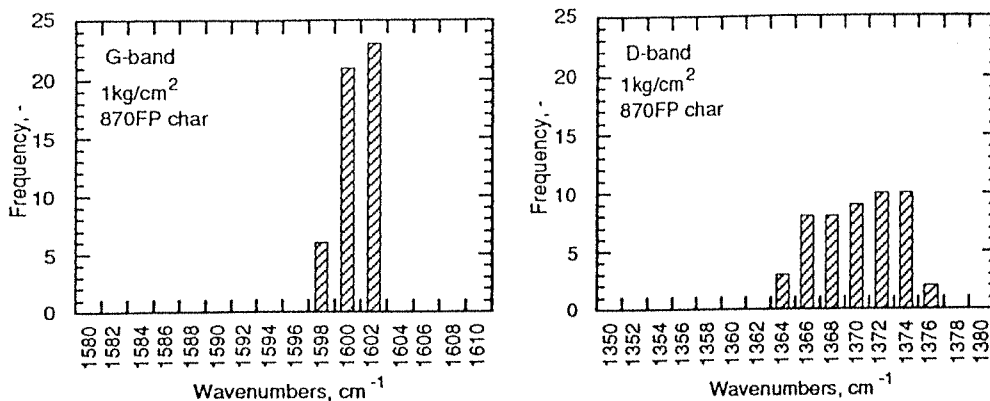


Fig.3 Distribution of G-band and D-band wavenumber for 870C pyrolysis char

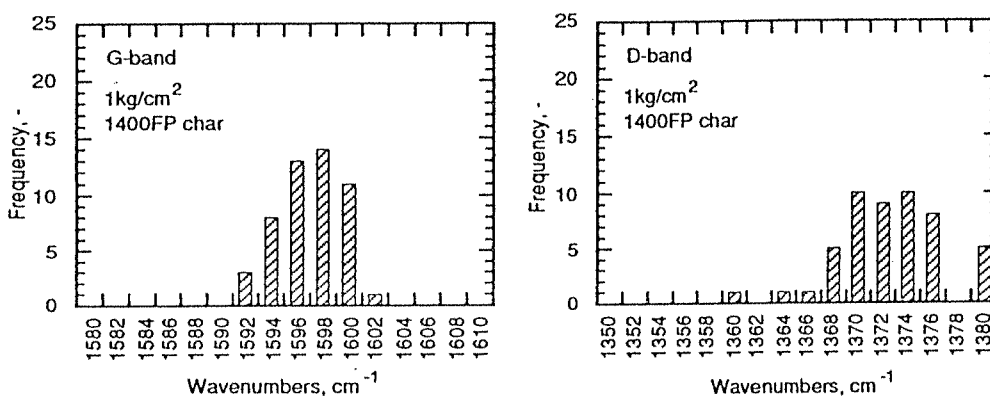


Fig.4 Distribution of G-band and D-band wavenumber for 1400C pyrolysis char

C-C伸縮振動に対応するラマンバンドである。1360<sup>-1</sup>付近のピーク (D-band) は六角環網平面の構造欠陥を示す。

Fig.3、Fig.4には、それぞれ熱分解温度870℃、1400℃の常圧チャーについて、チャーの様々な部分50点のラマンスペクトルを測定した結果をG-bandピーク波数とD-bandピーク波数に関しまとめたものである。このより、G-bandの分布幅はD-bandよりも狭いこと、熱分解温度が高くなるに従って分布幅が広くなり、G-bandは低波数側に、D-bandは高波数側にシフトしていくことがわかる。

Fig.5(a),(b),(c)には、それぞれ熱分解温度に対するG-band波数の平均値、D-band波数の平均値、D-band強度とG-band強度の比 (黒鉛化度) の変化を常圧、加圧チャーについて示したものである。比較のために原炭の結果も同図に示した。

G-band波数は熱分解温度の上昇とともに低波数側にシフトし常圧チャーと加圧チャーではほとんど差異がないことがわかる。また、D-band波数は熱分解温度の上昇とともに高波数側にシフトする傾向が見られ、常圧チャーに比較して加圧チャーのシフト幅が小さいことがわかる。黒鉛化度は熱分解温度の上昇とともに値が高くなる。これはD-band強度に対しG-bandの強度が小さくなるためである。(Fig.2) また、黒鉛化度の変化は常圧チャーと加圧チャーではあまり差異が見られない。

以上の結果から、常圧チャーと加圧チャーにおける炭素結合状態は、特にD-bandの六角環網平面の構造欠陥に顕著に表れ、加圧チャーの場合、加熱による構造欠陥の発生が抑制されていることが推測される。しかしながら、この結果がFig.1で示した燃焼性の違いにど

れだけ影響を及ぼしているかは現在のところ明らかでなく、今後、燃焼性に及ぼす炭素結合状態の影響を純粹に抽出する必要がある。

また、G-bandやD-bandのシフトは、炭素の結合状態の変化に起因する場合と表面酸化物の形成に起因する場合が考えられるため、XPSによる炭素結合状態の測定と比較しながら、シフト値の意味を明らかにしていく必要がある。

#### 4. 結言

熱分解温度870,1020,1400℃、圧力1.0kg/cm<sup>2</sup>および10kg/cm<sup>2</sup>で作成したチャーについてTGAにより燃焼性を比較し、レーザーラマン分光法により炭素結合状態の変化を追跡した。

TGAの結果より、熱処理温度が高いチャーほど、かつ加圧で作成したチャーほど燃焼速度が遅くなることがわかった。

レーザーラマン分光分析の結果から、G-band波数は熱分解温度の上昇とともに低波数側にシフトすること、D-band波数は熱分解温度の上昇とともに高波数側にシフトする傾向が見られること、黒鉛化度は熱分解温度の上昇とともに値が高くなることがわかった。これらのパラメータの比較により、常圧チャーと加圧チャーにおける炭素結合状態は、特にD-bandの六角環網平面の構造欠陥に顕著に表れることがわかった。

#### 参考文献

- 1)Pohl, J.H and Sarofim, A.F.,16th Symp.(Int.) on Comb.(1977)
- 2)例えば、Simoms,G.A. and Lewis, P.F., Mathematics and Computers in Simulation, 25, 527 (1983)
- 3) Smith, I.W. et al, Fuel, 51,312 (1972)
- 4)例えば、Solomon, P.R., Serio, M.A., Carangelo, R.M., Bassilakis, R., Energy Fuel, 4, 319 (1990)
- 5)Kambara,S., Takarada,T., Yamamoto, Y., Kato,K., Energy Fuel, 7, 1013 (1993)

謝辞 本研究の一部は石炭利用総合センター石炭利用基盤技術開発による委託研究によって行われた。ここに記し謝意を表す。

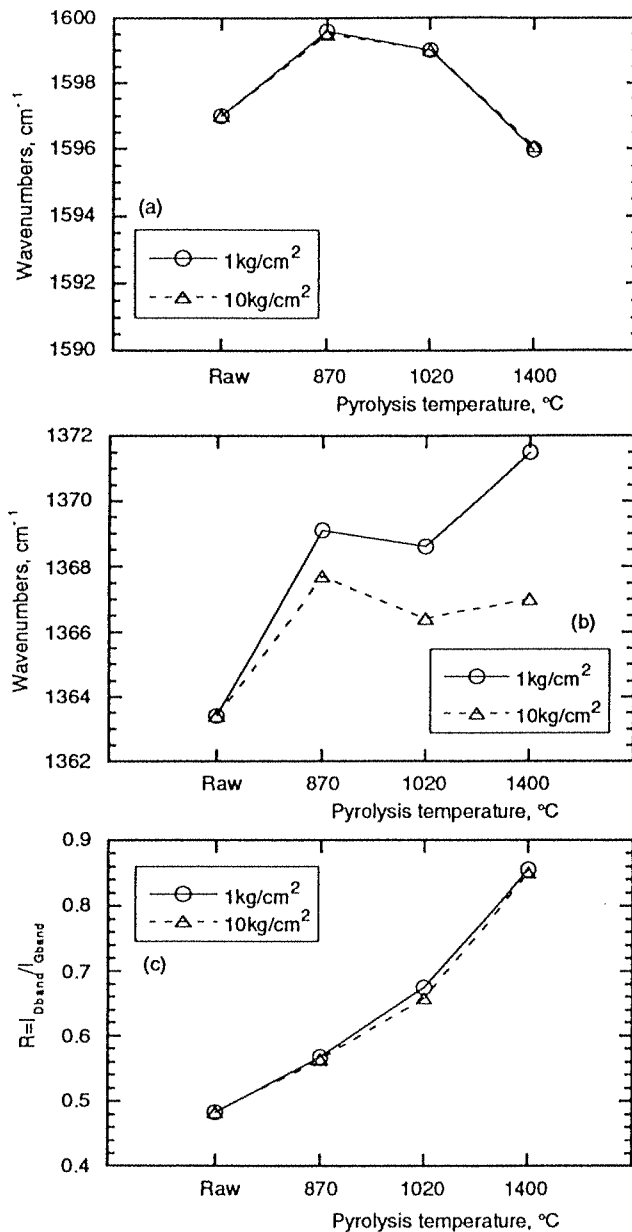


Fig.5 Variation of G-band, D-band and R index of various pyrolysis chars