

顕微レーザーラマン分光法を用いた石炭炭素質の分析と燃焼性評価

出光興産株式会社 新燃料部石炭研究所 神原 信志

1. はじめに

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。日本には毎年 120 炭種以上の石炭（一般炭）が輸入されており、主に発電用燃料として用いられているが、石炭燃焼による環境汚染物質低減のために、これらの炭種を常に高効率に利用できる技術が要求されている（高度環境負荷低減技術、多炭種対応化技術）。しかしながら、石炭のどのような性質によって燃焼性が決定されるのか、未だ定量的に明らかにされていないため、必ずしも高効率利用されていないのが現状である。

燃焼性には、石炭の炭素質（炭素構造）が密接に関連していると考えられる。したがって、石炭炭素構造を迅速・簡便に測定・評価する分析手法の確立が望まれる。

本講演では、石炭および微粉炭燃焼過程におけるチャーの炭素構造変化を顕微レーザーラマン分光法を用いてキャラクター化し、燃焼性の評価を行った事例を紹介する。

2. 石炭試料

実験とレーザーラマン分析に用いた石炭の主な性状を表 1 に示す。この石炭は、石炭利用基盤技術プロジェクト（（財）石炭利用総合センター）で準備されているリファレンス試料である。

表 1 石炭利用基盤技術開発リファレンス炭の工業分析値とマセラル分析値

項目	SS001	SS002	SS003	SS004	SS005	SS006	SS007	SS008	SS009	SS010
水分,% ad	2.8	6.2	7.5	8.3	5.4	3.4	2.6	2.9	11	4.1
灰分,% ad	15.4	13.7	7.4	9.8	11.8	12.4	15	12.2	4.6	5.8
揮発分,% ad	28	39	27.7	28.4	45.9	35.2	32.6	32.4	41.2	39.8
固定炭素,% ad	53.8	41.1	57.4	53.5	36.9	49	49.8	52.5	43.2	50.3
燃料比,-	1.92	1.05	2.07	1.88	0.80	1.39	1.53	1.62	1.05	1.26
ビトリナイト	46.0	91.7	37.1	47.8	89.6	69.4	53.0	67.8	86.6	89.8
エクジナイト	9.3	7.7	5.8	2.7	8.3	8.7	4.5	4.9	5.4	3.6
イナーチナイト	44.7	0.6	57.1	49.5	2.1	21.9	42.5	27.3	8.0	6.6
ビトリナイト平均反射率	0.79	0.54	0.57	0.58	0.45	0.64	0.62	0.64	0.47	0.57
イナーチナイト平均反射率	1.75	1.33	1.53	1.64	0.59	1.72	1.92	1.79	1.15	1.22

3. レーザーラマン分光分析の必要性

従来、石炭の諸特性を予測する場合、工業分析や元素分析等のマクロ（バルク）分析の値を用いて評価が行われてきた。これは、工業分析や元素分析がJIS法で規定されているため、一般的に得られやすいデータであること、実機で使用する炭質も現在に比較して幅が狭かったこと、種々の環境規制があまり厳しくなかったため厳密な評価が必要なかったこと等の要因により、実用的にはマクロ分析による評価で十分であった背景がある。

しかしながら、使用する炭種の幅が広がり、高効率・クリーン燃焼を高いレベルで実現しなければならない現在、従来のマクロ分析による評価では炭質の影響を的確に評価するためには不十分である。

石炭は不均質な物質であるため、マクロ分析の結果を代表として石炭を均一なものとして捉えるよりも、ミクロの観点からその不均質さを少しでも解明していくことが炭質の影響を本質的に理解することにつながるものと考えられる。

4. レーザーラマン分光分析装置

炭素構造の変化を追跡するために、図1に示す顕微レーザーラマン分光分析装置（RENISHAW System 2000）を用いた。レーザーラマン分光法は、アルゴンレーザービーム（ $>1\mu\text{m}$ ）を利用してラマンスペクトルを得るもので、石炭組織毎のミクロ測定が可能であり、かつ迅速・簡便な測定が可能であり測定者による誤差も少ない。従来、石炭という黒ものから発する微弱なラマン散乱光を検出するためには、分光性能の良い高価な分光器を用いる必要があったが、CCD技術の進歩により、現在では安価に測定が可能となっている。

分析用試料の前処理として、60meshの微粉炭を樹脂成型し表面を研磨した。

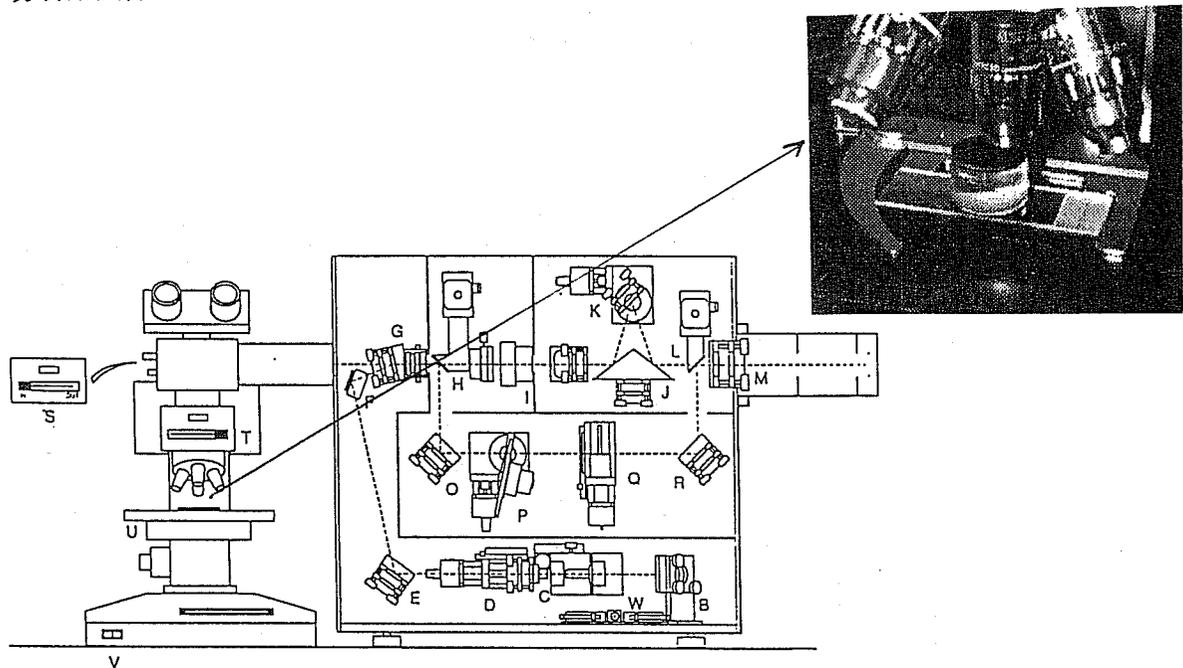


図1 顕微レーザーラマン分光分析装置の概要

5. 測定結果

5. 1 原炭の測定結果

図2にはSS001炭の測定部位の画像と測定スペクトルの例を示す。燃焼性に優れるビトリナイト部(VI)および燃焼性に劣るイナートナイト部(II)のスペクトルは明らかに異なることがわかる。ビトリナイトはアルゴンレーザーによって励起され蛍光を発し、スペクトルのベースラインは強度が高くかつ右上がりとなる。一方、イナートナイトのベースラインは水平に近い。また、 1580cm^{-1} 付近のピーク(グラファイトバンド:G band)の強度は、ビトリナイトの方が弱い。約100ポイントについてスペクトル測定を行えば、繰返し誤差を満足する結果が得られる。

図3には、レーザーラマン法で石炭をキャラクタリゼーションした例として、G-band強度とベースライン強度の比(R/F)の平均値とマセラル平均反射率の比較を示した。両者は概略一致していることは興味深い。ラマンスペクトルはマセラルをも反映したキャラクタリゼーション手法であることがわかる。

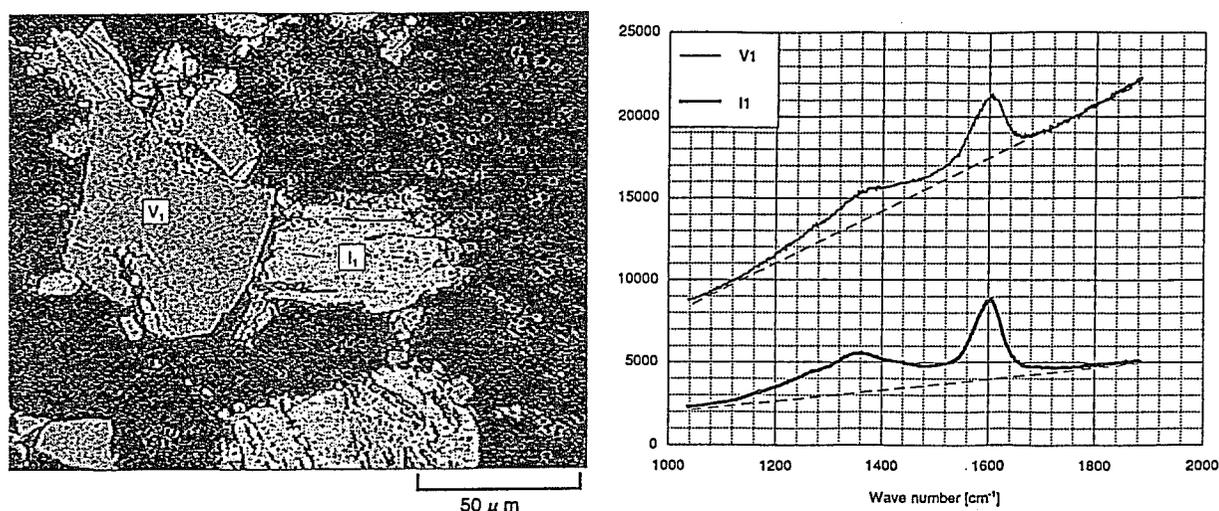


図2 レーザーラマンスペクトルの測定部位とそのスペクトル(SS001炭)

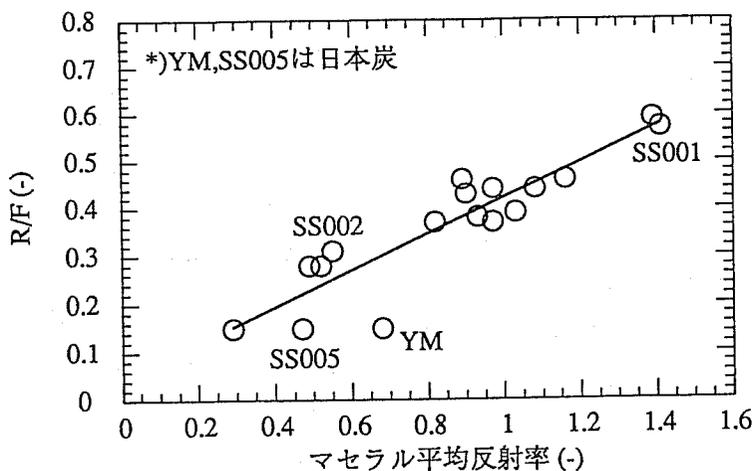


図3 マセラル反射率とレーザーラマンスペクトルから得られたパラメータR/Fの比較

5. 2 チャーの測定結果

レーザーラマン分光装置は、測定面積が極めて小さいため、粒径の小さい燃焼反応途中のチャーのキャラクタリゼーションも行える利点がある。石炭中炭素に関する反応メカニズムの解明にも有効であり、今後の展開が期待される。

図4および図5に、ラマンスペクトルを測定したチャーの例として、SS001とSS005の未燃炭素粒子の顕微鏡写真を示す。SS001の未燃炭素率は7.8%、SS005は1.9%である。

ラマンスペクトルの測定は、倍率100倍の顕微鏡を通して図4、図5に見られるような残存チャー50~100点を任意に選び測定した。レーザー源にAr(514.5nm)を使用し、レーザー出力20mW(チャー表面上では0.65mW)、レーザービーム径2 μm 、露出時間15sで測定した。得られたスペクトルすべてについて、後述するパラメータを算出し、統計解析を行った。

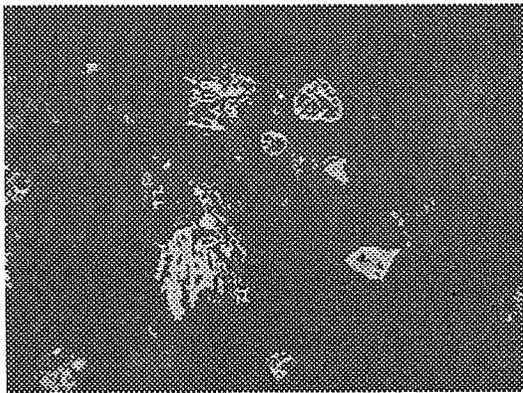


図4 SS001の残存チャー (S6,Uc=7.8)

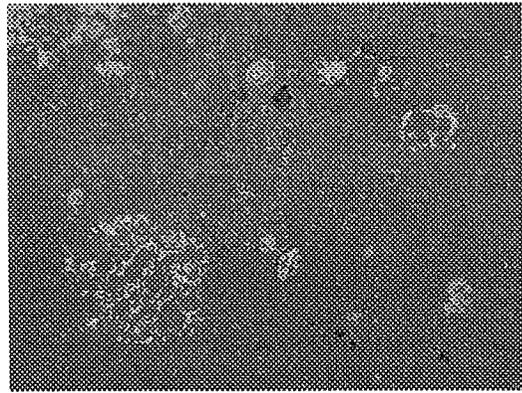


図5 SS005の残存チャー (S6,Uc=1.9)

図6には、燃焼過程における未燃炭素のラマンスペクトルの変化を示す。未燃炭素のチャーのスペクトルは、石炭のラマンスペクトルと同様に、1580 cm^{-1} (G-band)と1360 cm^{-1} (D-band)付近に2つのピークが顕著に見られる。この図より、燃焼が進行するにつれてこれらのピーク強度やピーク半値幅が変化することがわかる。今後、様々な炭種について本検討を進め、チャー燃焼における化学的影響度を明らかにする予定である。

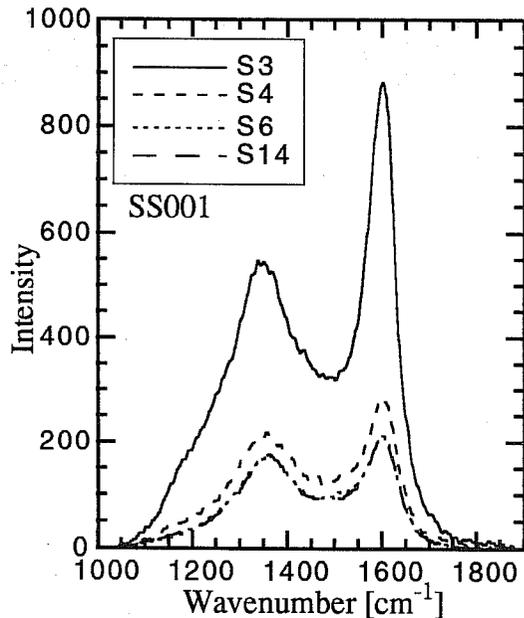


図6 SS001の燃焼中チャーのラマンスペクトル

参考文献 1)神原,日本エネルギー学会誌,76,320 (1997) 2)石炭利用基盤技術プロジェクト平成8年度成果報告書 3) Kambara, S. and Yamada, T., EPRI 4th Int. Conf. (1994) 4)中溝,燃料協会誌,64,929 (1985)