

### 3-1 A STANDARDIZATION OF COAL ANALYSIS

Keywords: Coal, Instruments analysis, carbon structure, NMR, XRD, XPS, FT-IR, Raman

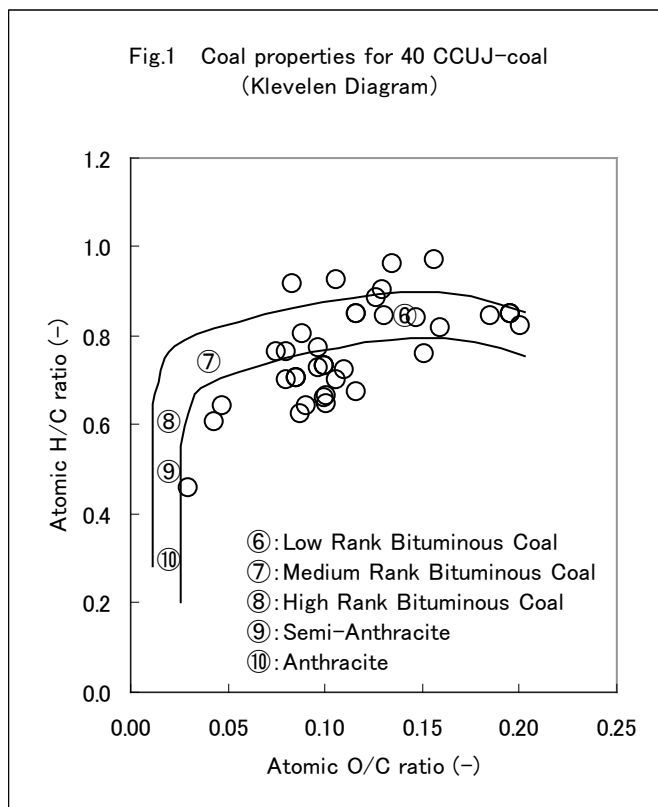
S.Kambara© Idemitsu Coal Research Laboratories  
T.Yoshida Hokkaido National Industrial Res. Inst.  
M.Harada Center for Coal Utilization, Japan

The physical properties data of coal are indispensable information to discuss the elucidation of the reaction mechanism and coal quality effects on coal utilization processes. In a coal research, a variety of analysis equipment is used. Recently, information on chemical structure of coals can be easily obtained by instrumental analysis. These data greatly contributes to the progress of the coal research, however, the reliability of data is put in question.

Quantitative analysis of coal is very difficult, because coal is a heterogeneous material. In the most instrumental analysis of coal, the analysis technique and their method is not established. Therefore, there is often differing the analysis result according to the researcher. This is one of barriers of the coal research. Therefore, the standardization examination of the analysis method is extremely important.

In this research, the general analysis data and the special analysis data are obtained for 40 coals as shown in Figure 1. The focus was appropriated to the carbon structure, and the standardization examination of the analysis method and data analysis was done. In the standardization examination, NMR, XRD, Laser-Raman, FT-IR, and XPS were used. The result was reported as a standardization manual.

The availability of these data should wait for the research in the future. However, it is very meaningful to obtained systematic data for 40 CCUJ-standard coals. We wish these data sets to contribute to the coal research.



## 3-1. 石炭利用品質影響評価手法等に関する研究：分析法の標準化

キーワード：石炭、機器分析、炭素構造、 $^{13}\text{C}$ -NMR、XRD、XPS、顕微レーザーラマン

出光興産(株)産業エネルギー部石炭研究所 神原 信志◎  
北海道工業技術研究所 吉田 忠  
(財)石炭利用総合センター・技術開発部 原田 道昭

### 1. まえがき

石炭の物性データは、反応メカニズムの解明や炭種の影響を論じる際には、欠かせない情報である。例えば、石炭の粒径、比表面積、細孔分布、密度等の物理的物性や炭素構造、官能基種類とその含有量、窒素・硫黄形態、鉍物種類とその含有割合といった化学的物性は、反応場における温度や流れに影響を及ぼすため、反応モデルの構築にはこれら物性の影響を十分考慮する必要がある。

石炭の研究では、今日様々な分析機器が活用されている。特に最近では分析機器の発展がめざましく、従来得られなかったようなマイクロな情報も比較的簡単に得られるようになってきた。これらの情報は、石炭研究の進展に大きく貢献している。しかしながら、石炭は不均質な固体であるがゆえ、その定量分析は難しい。石炭の機器分析は、必ずしもその分析手法は確立しておらず、研究者によって分析結果や解釈法が異なることもしばしばある。このことは、石炭研究発展の障壁の1つとなっている。このような背景から、反応に関与する重要な物性の分析法について標準化を図ること、また、その物性を系統的に取得しデータベース化することは極めて重要である。

本研究では、石炭利用プロセスにおける反応メカニズムを論じる際に、最も重要であろう炭素構造について焦点をあて、その分析法と解析法について検討した。 $^{13}\text{C}$ -固体 NMR法、X線回折法、顕微レーザーラマン法、FT-IR、XPSによる炭素構造解析を主として3つの研究機関で標準化試験を実施し、測定方法と解析手法の標準化を計った。また、CCUJ標準炭40炭種の物性データベースを作成した。

反応に関与する重要な物性を系統的に取得しデータベース化することは、石炭利用基盤技術開発における反応メカニズムの解明およびシミュレーションコードの構築に貢献し、ひいては「多炭種対応技術の開発」や「高効率・クリーン燃焼技術の開発」を支える基礎データとなると確信する。

### 2. 実施内容

本研究の実施内容は、物性取得と分析法標準化の2つに大別される。物性取得は、工業分析や元素分析に代表される「分析手法は既に JIS 等で規格化されている物性」(以下、

一般分析という)と「規格化されてはいないが特に重要な情報が得られる分析手法」(以下、特殊分析という)について実施した。

分析法標準化は、「反応に強く関与する物性で、多くの研究者が一般的に用いている分析手法でありながら、分析手法の統一化がなされていないもの」について実施した。

## 2.1 物性取得

取得した基礎物性の項目を以下に示す。平成7年度から平成11年度の5年間において、一般分析はCCUJ標準炭SS001~SS040の40炭種について、特殊分析はSS001~SS010の10炭種について行った。

### (1)一般分析

全水分、恒湿水分、発熱量、HGI、工業分析(水分、灰分、揮発分)、元素分析(炭素、水素、窒素、灰中硫黄、全硫黄)、塩素、フッ素、ボタン指数、灰熔融温度(酸化、還元雰囲気)、灰組成

### (2)特殊分析

マセラル組成、ビトリナイト反射率分布、イナーチナイト反射率分布、鉱物組成(X線回折法、CCSEM法)、灰熔融高温粘度

## 2.2 分析法標準化

分析手法の標準化は、反応に強く関与する物性である炭素構造の分析について主に検討した。分析手法は、 $^{13}\text{C}$ -固体NMR法、X線回折法、顕微レーザーラマン分光法、X線光電子分光分析法、フーリエ変換赤外分光分析法の5つの機器分析法を用いた。これらの分析法は、石炭利用プロセスにおける種々の反応過程に深く関連する石炭物性として認められている分析手法でありながら、研究者毎に測定ノウハウを持つため、必ずしも研究者間で結果の一致を見ない分析手法であり、その標準化が望まれているものである。

平成7年度から平成10年度の4年間において、各分析法の標準化にあたっての種々の課題を検討・解決し、平成11年度において最終的にそれらを取りまとめ、標準化マニュアルの作成を行った。サンプルは標準炭SS001~SS040の40炭種を使用した。分析法によっては必ずしもすべてのサンプルを測定できなかったが、標準化手法に従った分析および解釈によりデータを取得し、データベースを作成した。

## 3. 物性データの取得

### 3.1 一般分析

測定に用いた試料は、標準炭部会が作成した100メッシュアンダー調整品(窒素封入パック詰め)である。一般分析はJIS M8812、JIS M8813に準拠し、SS001~SS040の40炭種について行った。表1に一般分析結果を示す。表1には、SS001~SS040の工業分析値と元素分析値を示す。これらの石炭の産炭国は、オーストラリア炭13検体をはじめ、インドネシア8検体、米国5検体、中国4検体、南アフリカ4検体、日本3検体、コロンビア2検体、カナダ1検体となっている。

表 1 標準炭 40 炭種の工業分析値と元素分析値

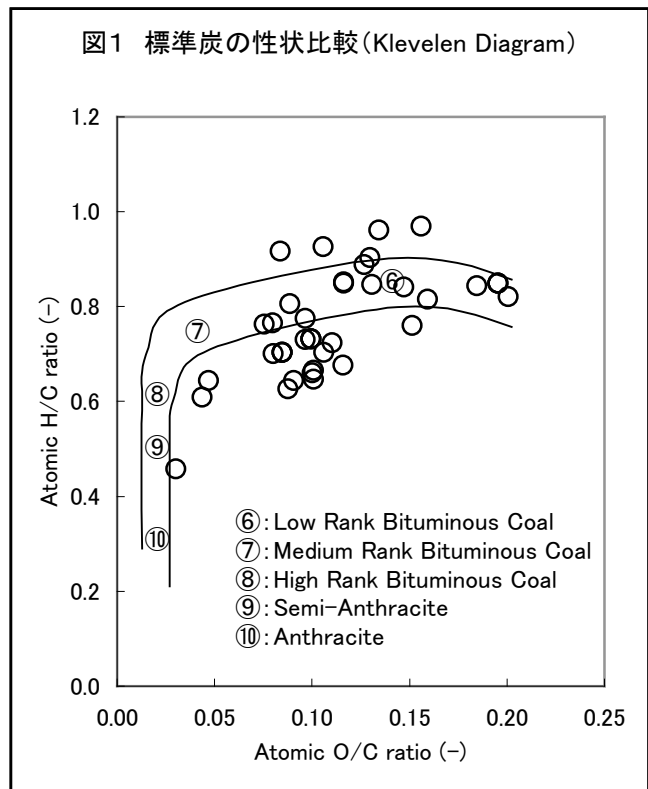
| 項目<br>基準 | 工業分析(%)  |          |           |            | 燃料比<br>— | 元素分析(%)   |           |           |           |           |           |
|----------|----------|----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|          | 水分<br>ad | 灰分<br>ad | 揮発分<br>ad | 固定炭素<br>ad |          | 炭素<br>daf | 水素<br>daf | 窒素<br>daf | 酸素<br>daf | 硫黄<br>daf | 全硫黄<br>db |
| SS001    | 3.1      | 14.6     | 27.7      | 54.6       | 1.97     | 84.07     | 4.91      | 1.79      | 8.98      | 0.26      | 0.47      |
| SS002    | 7.0      | 13.7     | 38.4      | 40.9       | 1.07     | 80.30     | 6.20      | 1.58      | 11.32     | 0.60      | 0.52      |
| SS003    | 7.4      | 7.7      | 27.4      | 57.5       | 2.10     | 82.32     | 4.43      | 1.90      | 11.08     | 0.27      | 0.25      |
| SS004    | 8.8      | 8.5      | 28.3      | 54.4       | 1.92     | 82.56     | 4.57      | 0.92      | 11.11     | 0.83      | 0.81      |
| SS005    | 5.6      | 11.5     | 43.9      | 39.0       | 0.89     | 78.40     | 6.28      | 1.15      | 14.06     | 0.11      | 0.26      |
| SS006    | 3.6      | 11.4     | 35.4      | 49.6       | 1.40     | 82.37     | 5.53      | 1.83      | 9.75      | 0.52      | 0.65      |
| SS007    | 2.8      | 14.6     | 32.4      | 50.2       | 1.55     | 83.53     | 5.30      | 2.03      | 8.41      | 0.72      | 0.61      |
| SS008    | 3.2      | 11.8     | 32.1      | 52.9       | 1.65     | 83.45     | 5.32      | 1.88      | 8.89      | 0.45      | 0.40      |
| SS009    | 11.5     | 4.6      | 40.8      | 43.1       | 1.06     | 74.78     | 5.26      | 1.29      | 18.42     | 0.25      | 0.26      |
| SS010    | 4.7      | 5.3      | 40.2      | 49.8       | 1.24     | 79.55     | 5.64      | 1.75      | 12.35     | 0.71      | 0.69      |
| SS011    | 13.2     | 1.5      | 40.5      | 44.8       | 1.11     | 73.96     | 5.06      | 1.16      | 19.80     | 0.02      | 0.15      |
| SS012    | 19.4     | 3.2      | 37.5      | 39.9       | 1.06     | 73.19     | 5.18      | 1.78      | 19.07     | 0.78      | 0.95      |
| SS013    | 2.9      | 13.8     | 29.6      | 53.7       | 1.81     | 83.54     | 4.90      | 1.77      | 9.46      | 0.34      | 0.36      |
| SS014    | 3.8      | 13.9     | 31.4      | 50.9       | 1.62     | 81.91     | 4.99      | 2.09      | 10.87     | 0.14      | 0.37      |
| SS015    | 3.9      | 14.1     | 31.4      | 50.6       | 1.61     | 81.66     | 4.78      | 1.89      | 11.56     | 0.10      | 0.36      |
| SS016    | 4.6      | 8.9      | 42.6      | 43.9       | 1.03     | 79.97     | 5.66      | 1.47      | 12.40     | 0.51      | 0.59      |
| SS017    | 4.2      | 11.0     | 42.2      | 42.6       | 1.01     | 78.66     | 5.82      | 1.32      | 13.31     | 0.89      | 0.85      |
| SS018    | 3.1      | 9.0      | 34.4      | 53.5       | 1.56     | 82.37     | 5.01      | 1.56      | 10.61     | 0.44      | 0.53      |
| SS019    | 3.9      | 13.8     | 27.1      | 55.2       | 2.04     | 83.43     | 4.36      | 1.98      | 9.77      | 0.46      | 0.67      |
| SS020    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 80.50     | 4.85      | 2.09      | 11.84     | 0.72      | 0.97      |
| SS021    | 2.7      | 14.4     | 25.2      | 57.7       | 2.29     | 83.11     | 4.46      | 2.02      | 10.06     | 0.35      | 0.50      |
| SS022    | 19.4     | 3.2      | 37.5      | 39.9       | 1.06     | 73.19     | 5.18      | 1.78      | 19.07     | 0.78      | 0.95      |
| SS023    | 2.9      | 13.8     | 29.6      | 53.7       | 1.81     | 83.54     | 4.90      | 1.77      | 9.46      | 0.34      | 0.36      |
| SS024    | 3.8      | 13.9     | 31.4      | 50.9       | 1.62     | 81.91     | 4.99      | 2.09      | 10.87     | 0.14      | 0.37      |
| SS025    | 6.2      | 7.7      | 37.4      | 48.7       | 1.30     | 78.51     | 5.54      | 1.64      | 13.70     | 0.61      | 0.62      |
| SS026    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 77.61     | 5.44      | 1.32      | 15.23     | 0.40      | 0.43      |
| SS027    | 4.1      | 8.9      | 29.2      | 57.8       | 1.98     | 81.25     | 4.58      | 1.05      | 12.57     | 0.55      | 0.64      |
| SS028    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 82.33     | 4.53      | 1.87      | 11.00     | 0.27      | 0.25      |
| SS029    | 6.0      | 11.0     | 43.7      | 39.3       | 0.90     | 76.57     | 6.18      | 1.22      | 15.94     | 0.09      | 0.23      |
| SS030    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 81.22     | 6.20      | 1.27      | 9.06      | 2.25      | 2.42      |
| SS031    | 6.6      | 11.2     | 32.4      | 49.8       | 1.54     | 78.09     | 4.95      | 1.05      | 15.78     | 0.15      | 0.25      |
| SS032    | 19.4     | 3.2      | 37.5      | 39.9       | 1.06     | 73.19     | 5.18      | 1.78      | 19.07     | 0.78      | 0.95      |
| SS033    | 2.9      | 13.8     | 29.6      | 53.7       | 1.81     | 83.54     | 4.90      | 1.77      | 9.46      | 0.34      | 0.36      |
| SS034    | 3.8      | 13.9     | 31.4      | 50.9       | 1.62     | 81.91     | 4.99      | 2.09      | 10.87     | 0.14      | 0.37      |
| SS035    | 1.2      | 14.9     | 19.3      | 64.6       | 3.35     | 88.34     | 4.48      | 1.53      | 5.15      | 0.50      | 0.43      |
| SS036    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 87.62     | 4.70      | 1.72      | 5.50      | 0.46      | 0.38      |
| SS037    | 1.4      | 15.8     | 9.2       | 73.6       | 8.00     | 91.21     | 3.47      | 1.33      | 3.66      | 0.33      | 0.44      |
| SS038    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 82.00     | 5.30      | 1.66      | 10.56     | 0.48      | 0.47      |
| SS039    | 8.2      | 12.5     | 35.4      | 43.9       | 1.24     | 76.61     | 5.21      | 1.56      | 16.26     | 0.36      | 0.47      |
| SS040    | 3.0      | 13.2     | 31.6      | 52.2       | 1.65     | 78.47     | 5.91      | 1.30      | 13.58     | 0.74      | 0.69      |

標準炭 40 炭種の一般性状を比較、概観するために、図 1 に O/C 原子数比と H/C 原子数比の関係 (Klevelen Diagram) で 40 炭種を比較した。標準炭 40 炭種は Klevelen の Coal Band に沿って分布しており、炭化度は低ランク瀝青炭から半無煙炭の間にあることがわかる。また、低ランク瀝青炭から中ランク瀝青炭の間には、31 検体が集中しているが、この理由は、現在、微粉炭焚き発電に使用されている炭種を中心に標準炭を選定したためである。標準炭 40 炭種の性状は様々であり、炭種の影響研究を行うサンプルとして最適である。

### 3.2 特殊分析

#### (1)マセラル組成

マセラル（石炭微細組織成分）は、石炭の不均質さを表わし、また石炭を分類する上でも有用な物性である。マセラルは、通常、ビトリナイト、エクジナイト、イナーチナイトの3つに大きく分類され、これらの含有比をマセラル組成として表示する。ビトリナイトは一般に石炭中に最も多く存在し、植物の木質部を由来とし、化学構造的には酸素を多く含んでいる。エクジナイトは葉、小枝などの角皮、孢子、花粉、種子、水藻及び樹脂質に由来し、揮発分が多く、水素含有率が高いと言われている。イナーチナイトは木質部及び菌類に由来するが、強い酸化を受けたものであり、炭素を相対的に多く含むと言われている。



マセラルグループは、さらに植物組織によって細分類され、例えば、イナーチナイトでは、木部組織由来で輝度が高く観察されるフジナイト、植物組織が崩壊し微粒子で存在するミクリナイト、菌類由来のスクレロチナイト等々に分類されている。したがって、マセラル分析は植物の各特徴を十分に把握した上で、かつ測定点を十分多くとらないと精度の良い測定ができない。

本試験では SS001～SS010 の 10 炭種についてマセラル組成とその反射率分布を測定した。表 2 にマセラル組成の測定結果を示す。

表2 標準炭10炭種のマセラル組成

| 項 目        |          | SS001 | SS002 | SS003 | SS004 | SS005 | SS006 | SS007 | SS008 | SS009 | SS010 |
|------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| マセラル構成比    | 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   |
| イナーチナイト構成比 | セミフジナイト  | 35.3  | 0.6   | 47.7  | 39.3  | 0.4   | 14.1  | 32.1  | 22.2  | 5.9   | 4.2   |
|            | フジナイト    | 6.5   | 0.0   | 4.0   | 6.2   | 0.0   | 5.6   | 7.9   | 3.9   | 1.0   | 1.3   |
|            | ミクリナイト   | 2.0   | 0.0   | 3.6   | 1.2   | 0.0   | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 0.6   | 0.8   |
|            | マクリナイト   | 0.9   | 0.0   | 1.8   | 2.8   | 0.0   | 0.7   | 1.0   | 0.2   | 0.0   | 0.2   |
|            | スクレロチナイト | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 1.7   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.5   | 0.1   |
| 平均反射率      | ビトリナイト   | 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  | 1.75  | 1.33  | 1.53  | 1.64  | 0.59  | 1.72  | 1.92  | 1.79  | 1.15  | 1.22  |
| 総括反射率      |          | 1.26  | 0.55  | 1.15  | 1.12  | 0.45  | 0.90  | 1.20  | 0.97  | 0.53  | 0.61  |
| 標準偏差       | ビトリナイト   | 0.007 | 0.005 | 0.005 | 0.016 | 0.005 | 0.009 | 0.011 | 0.007 | 0.010 | 0.005 |
|            | イナーチナイト  | 0.536 | 0.523 | 0.504 | 0.693 | 0.049 | 0.701 | 0.875 | 0.858 | 0.505 | 0.537 |

## (2)反射率分布

ビトリナイトやイナーチナイトといったマセラルグループは、非常に単純化された分類である。例えば、顕微鏡観察ではっきりわかるように、同じビトリナイトグループであっても様々な輝度のものが存在し、やはり不均質である。すなわち、同一銘柄においても多様な質のビトリナイトが分布するのである。反射率分布は、このような同じマセラルグループの中での質の分布あるいは不均質さを反映するものである。

前出表 2 には、ビトリナイトとイナーチナイトの平均反射率、総括反射率、反射率分布の標準偏差を示している。尚、総括反射率  $R_0$  は本試験において次式のように新たに定義したものである。

$$R_0 = R_V \frac{f_v}{f_v + f_I} + R_I \frac{f_I}{f_v + f_I} \quad (1)$$

ここで、 $R_V$ 、 $R_I$  はそれぞれビトリナイトとイナーチナイトの平均反射率、 $f_v$  と  $f_I$  はそれぞれビトリナイトとイナーチナイトの構成比である。

一般的には、 $R_0$  が小さいほど反応性に富む石炭であると推測されるが、詳細には  $R_0$  と反応データとの比較をしなければならない。

表 2 に示した反射率の標準偏差は、炭質のばらつきを反映しているものであるが、この 10 炭種においては、SS004、SS007、SS008 が比較的不均質であることがわかる。

## 3.3 灰中鉱物組成

気体燃料や液体燃料を用いるプロセスと石炭利用プロセスが決定的に異なるのは、「灰」の発生である。この「灰」は反応過程に影響を及ぼすだけでなく、伝熱面への灰付着・溶融によって伝熱阻害を引き起こしたり、反応炉内への灰の堆積により運転に支障を与えたりする。これらのメカニズムの解明は不十分であり、積極的に研究が行われている分野である。本試験で灰の物性を的確に評価できれば、灰付着・溶融・成長メカニズムの解明研究進展の一助となるであろう。従来手法 (XRF) から得られる灰組成データは、灰生成・溶融・付着メカニズムを検討するには巨視的であることが指摘されている。

そこで本試験では、鉱物組成定量と CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscopy) を用いた灰中元素多点分析による鉱物の同定と定量を行った。

### (1) X線回折による灰中鉱物組成分析

石英 ( $\text{SiO}_2$ )、カオリナイト ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )、方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、バッサナイト ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )、苦灰石 ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )、菱鉄鉱 ( $\text{FeCO}_3$ ) を X 線回折法で測定した。モンモリロナイトと黄鉄鉱は X 線回折強度不安定と試料変質により X 線回折分析では求められないため、各々固有の方法で求める。モンモリロナイト ( $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の定量は、モンモリロナイトがメチレンブルーを吸着する性質を利用し、自記分光光度計で測定する。黄鉄鉱 (Pyrite:  $\text{FeS}_2$ ) の定量は、JIS M 8817 (石炭中の形態別硫黄定量方法) に準拠し定量する。

SS001～SS010 の 10 炭種について鉱物組成の定量結果を表 3 に示す。

表3 標準炭10炭種の鉱物組成(XRD)

| 項目       | SS001 | SS002 | SS003 | SS004 | SS005 | SS006 | SS007 | SS008 | SS009 | SS010 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 水分       | 2.82  | 6.18  | 7.47  | 8.30  | 5.36  | 3.38  | 2.58  | 2.88  | 4.00  | 4.10  |
| 低温灰化灰分   | 18.35 | 15.76 | 8.29  | 11.24 | 15.30 | 14.17 | 15.94 | 12.90 | 11.00 | 7.00  |
| 石英       | 8.10  | 32.22 | 18.19 | 26.86 | 23.54 | 35.58 | 38.82 | 36.72 | 37.79 | 43.90 |
| カオリナイト   | 78.51 | 53.41 | 77.98 | 50.16 | 50.49 | 55.80 | 54.60 | 57.65 | 54.06 | 45.04 |
| 方解石      | 5.88  | 1.83  | —     | —     | —     | 1.94  | —     | 0.20  | —     | —     |
| バッサナイト   | —     | —     | —     | —     | 18.90 | —     | —     | —     | —     | —     |
| 苦灰石      | 1.13  | —     | —     | —     | —     | 1.04  | —     | —     | —     | 0.47  |
| 菱鉄鉱      | 0.10  | —     | —     | 0.90  | 0.80  | 0.40  | —     | 0.32  | —     | —     |
| モンモリロナイト | 3.49  | 12.24 | 0.41  | 1.82  | 5.71  | 3.63  | 6.40  | 4.05  | 7.66  | 6.01  |
| 黄鉄鉱      | 2.79  | 0.30  | 2.53  | 20.26 | 0.55  | 1.60  | 0.18  | 1.05  | 0.49  | 4.58  |
| 方沸石      | —     | —     | 0.89  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |

## (2)CCSEM 法による定量

原炭中に存在する数多くの灰粒子個々について、粒径や形状、元素組成を自動測定する装置が CCSEM である。CCSEM による鉱物の組成分析方法は確立してはいないが、測定が簡便であること、得られる情報量が多いことから、今後の鉱物組成分析方法として極めて有用と考えられる。

コンピューターによって制御された SEM/EDX によって、石炭の灰成分に関し、視野内の位置、大きさ及び元素組成が自動測定される。石炭と灰は SEM 反射電子像上では輝度が異なって観察される。この輝度の差を利用して、灰成分の位置（中心座標）を特定し、画像解析により面積、周長が測定され形状係数が計算される。その後、灰の中心位置における EDX スペクトルを測定する。ここで注目する元素は、Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe 及び Ba である。測定ポイント数は約 3000 点である。CCSEM の測定結果（SS001～SS010 の 10 炭種）は、膨大なデータなのでここでは割愛するが、表 4 には、CCSEM による粒子個々の組成分析の積算から求めた組成割合と Bulk の灰組成分析（XRF 法）による組成割合の比較を示す。この表より、一部 SS003AUS 炭灰の Al のように差はみられものもあるが、両者は概ね一致する傾向にある。両測定では、検体が原炭と灰という違いがあるので両者に完全な一致を求める必要はないが、この比較から CCSEM 法によっても Bulk の組成を定量できる可能性を知ることができる。

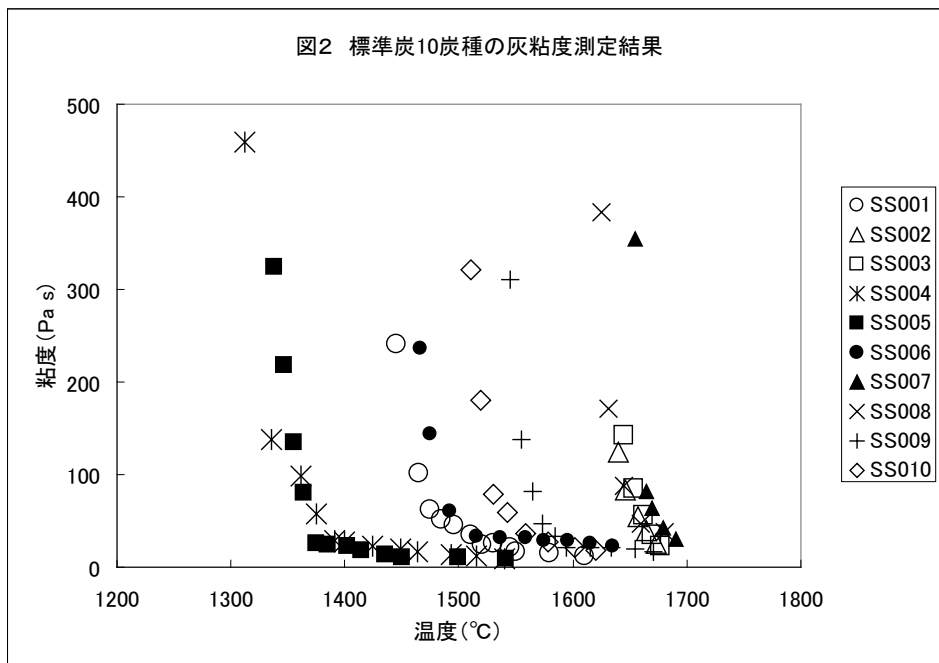
今後、CCSEM 分析結果と反応途中の灰生成挙動（灰生成割合、灰粒径等）を比較することにより、灰生成メカニズム解明研究が進歩すると考えられる。

## 3.4 灰溶融粘度

灰の溶融メカニズムの解明あるいはガス化炉からのスラグ排出性評価には、灰が溶融した状態での粘度データが必要とされるが、この情報は極めて乏しい。本試験では、Haake RV-2 Rotoviscon unit DMK500 高温粘度測定装置を用いて、実際の反応場に少しでも近い条件で灰の溶融粘度を得る。



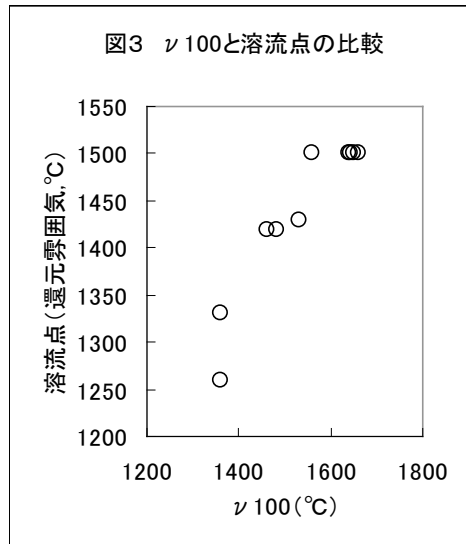
図2にはSS001～SS010の10炭種の高温粘度測定結果をまとめた。また、図3には、粘度が100Pa・sを示す温度 $\nu_{100}$ と還元雰囲気における溶流点の関係を示すが、両者はある程度の傾向をもつものの、溶流点から高温粘度を評価できるものではないことがわかる。



#### 4. 分析法標準化

分析法標準化では、前述したように、特に「反応に強く関与する物性」である炭素構造の分析法について主に検討した。分析手法は、 $^{13}\text{C}$ -固体 NMR 法、X 線回折法、顕微レーザーラマン分光法、X 線光電子分光分析法、フーリエ変換赤外分光分析法の5つの機器分析法である。

ここでは、詳細を述べる紙面がないので、各々の分析法で明らかとなった問題点を挙げ、最終的に標準化測定法で得られたデータを示すにとどめる。これらの問題点に対する詳細な検討経過は、「石炭利用基盤技術開発（石炭評価技術の開発）」報告書を参照されたい。また、標準化された分析手法および解析手順は、別途「標準化マニュアル」としてまとめている。今後、製本し配布する計画である。石炭研究者諸氏のご意見を賜りたい。



#### 4.1 $^{13}\text{C}$ -固体 NMR

$^{13}\text{C}$ -固体 NMR 分光法は、石炭研究に多く用いられている分析手法の一つである。これまで多くの研究者によって、様々な石炭の芳香族性 (fa 値) の評価や官能基評価の検討が



なされてきた。しかし、その測定法や解析法は統一されておらず、例えばある同一の石炭について  $^{13}\text{C}$ -固体 NMR 測定を行っても、測定機器や測定者の違いにより得られる値が異なるという問題が存在する。

本研究は、測定機器や測定者間のデータのバラツキ原因を明らかにし、 $^{13}\text{C}$ -固体 NMR の測定法と解析法を標準化することにより、石炭の構造評価に利用できる分析手法にすることを目的としている。

$^{13}\text{C}$ -固体 NMR 標準化検討では、3 研究機関（北工研、東レリサーチセンター、出光興産）における測定結果を比較・考察し、標準化において次の 4 つの課題を解決すべきであることを明らかにし、詳細な検討を通して標準化を図った。

- (1) 測定機種によっては問題となるバックグラウンドおよびスピニングサイドバンドの影響把握とその除去方法
- (2) 炭素核および水素核の緩和時間の評価による測定条件の妥当性と構造評価
- (3) CP/MAS スペクトルのピーク分割に関する解析手法
- (4) 高出力プロトンデカップリング/MAS スペクトルのピーク分割に関する解析手法と芳香族指数 (fa 値) の算出および酸素量の評価

表 6 標準炭 25 炭種の  $^{13}\text{C}$ -固体 NMR データ

| Coals | C=O | COOH | Ar-O | Ar-C | Ar-H | C-O-C | -OCH | -CH <sub>2</sub> - | -CH <sub>3</sub> | fa   |
|-------|-----|------|------|------|------|-------|------|--------------------|------------------|------|
| SS001 | 0.1 | 1.2  | 10.9 | 35.1 | 34.5 | 0.9   | 3.3  | 12.1               | 1.9              | 0.81 |
| SS002 | 0.2 | 1.8  | 11.2 | 28.5 | 26.3 | 2.1   | 3.1  | 20.1               | 6.9              | 0.66 |
| SS003 | 0.0 | 0.9  | 10.1 | 27.2 | 47.8 | 2.7   | 0.7  | 7.0                | 3.6              | 0.85 |
| SS004 | 1.1 | 3.9  | 13.2 | 28.9 | 29.7 | 3.2   | 3.0  | 11.8               | 5.1              | 0.72 |
| SS005 | 0.5 | 3.9  | 12.8 | 25.3 | 22.8 | 1.7   | 4.4  | 24.7               | 3.9              | 0.61 |
| SS006 | 0.5 | 2.9  | 10.5 | 24.2 | 32.1 | 2.8   | 2.4  | 18.0               | 6.7              | 0.67 |
| SS007 | 0.0 | 0.7  | 6.1  | 25.5 | 48.3 | 1.3   | 1.3  | 14.2               | 2.6              | 0.80 |
| SS008 | 0.0 | 0.9  | 8.7  | 27.9 | 43.5 | 2.3   | 1.6  | 11.9               | 3.2              | 0.80 |
| SS009 | 0.7 | 4.0  | 14.8 | 21.6 | 38.8 | 1.2   | 0.4  | 12.5               | 6.0              | 0.75 |
| SS010 | 0.3 | 2.6  | 11.0 | 20.4 | 32.5 | 3.6   | 2.6  | 18.2               | 8.8              | 0.64 |
| SS011 | 1.5 | 5.3  | 14.2 | 19.6 | 26.9 | 3.8   | 3.0  | 19.5               | 6.4              | 0.61 |
| SS012 | 1.4 | 6.3  | 15.9 | 20.5 | 24.3 | 3.2   | 2.7  | 19.8               | 5.9              | 0.61 |
| SS013 | 0.5 | 2.8  | 11.8 | 29.2 | 32.8 | 2.4   | 1.9  | 14.0               | 4.7              | 0.74 |
| SS014 | 0.4 | 1.9  | 8.8  | 24.4 | 36.9 | 3.4   | 3.2  | 14.8               | 6.3              | 0.70 |
| SS015 | 1.0 | 3.4  | 11.5 | 25.0 | 33.0 | 2.5   | 2.7  | 14.7               | 6.3              | 0.70 |
| SS016 | 0.7 | 2.9  | 10.7 | 20.7 | 29.2 | 3.1   | 2.9  | 21.1               | 8.8              | 0.61 |
| SS017 | 0.9 | 3.8  | 12.7 | 17.9 | 26.0 | 3.0   | 3.3  | 24.3               | 8.3              | 0.57 |
| SS018 | 0.6 | 2.5  | 10.0 | 24.0 | 36.3 | 2.4   | 2.4  | 16.0               | 6.1              | 0.70 |
| SS019 | 0.7 | 2.9  | 9.7  | 26.9 | 38.7 | 3.1   | 1.8  | 11.5               | 4.7              | 0.75 |
| SS020 | 0.9 | 2.9  | 10.5 | 24.6 | 35.9 | 2.4   | 2.3  | 14.9               | 5.8              | 0.71 |
| SS023 | 1.1 | 4.3  | 13.0 | 22.7 | 26.8 | 3.9   | 2.8  | 18.6               | 6.9              | 0.62 |
| SS030 | 0.6 | 2.1  | 9.7  | 25.6 | 27.5 | 3.5   | 2.4  | 20.1               | 8.8              | 0.63 |
| SS033 | 1.1 | 5.0  | 14.6 | 19.1 | 27.1 | 5.4   | 3.1  | 17.9               | 6.7              | 0.61 |
| SS036 | 1.0 | 4.0  | 8.6  | 27.5 | 37.4 | 4.1   | 2.3  | 9.8                | 5.2              | 0.73 |
| SS037 | 1.2 | 2.6  | 6.3  | 28.7 | 49.0 | 3.1   | 2.1  | 4.6                | 2.4              | 0.84 |

上記 4 つの課題の中で、特に研究者間でデータのばらつきの原因となるのは、バックグラウンド補正に関わる誤差であった。この解決法としては、NMR スペクトルから得られる O/C 比と石炭の元素分析値から得られる O/C 比を比較することで、バックグラウンド補

正の妥当性を判断できることを見出した。

表 6 には、標準化された手法で得られた 21 炭種の  $^{13}\text{C}$ -固体 NMR データを示す。

## 4.2 XRD

X線回折法は、グラファイトの炭素網面からの回折線に相当する散漫な散乱を解析することにより、石炭の炭素積層構造に関する情報を得ることができる。この中で積層構造の構造パラメータとして、積層数、層面間隔、試料中の積層構造の割合の3つに着目し、これらを算出するためのX線回折測定・解析手法の標準化を行い、XRDによる炭素構造評価の有効性を示すことを目的とした。

3つの分析機関（資環研、東レリサーチセンター、出光興産）で検討した結果、測定法に関しては、スリット条件、サンプリング間隔を統一すれば装置の違いによる影響はないことがわかったが、解析法において、鉍物分除去やバックグラウンド処理に関する処理パラメータ値を統一しないと、結果に違いが生じることがわかった。標準化においては、種々の検討を通して、適切な処理パラメータを決定した。

表 7 には、標準炭 25 炭種の測定結果を示す。

表 7 XRDによる炭素構造評価パラメータ測定結果

| 標準炭   | 平均積層数<br>( $n_{\text{ave}}$ /枚) | 層面間隔<br>( $d/\text{\AA}$ ) | Stacking<br>Index<br>(SI(高さ)) | Stacking<br>Index<br>(SI(面積)) |
|-------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| SS001 | 2.41                            | 3.53                       | 0.621                         | 0.349                         |
| SS002 | 2.28                            | 3.61                       | 0.533                         | 0.342                         |
| SS003 | 2.38                            | 3.53                       | 0.619                         | 0.364                         |
| SS004 | 2.36                            | 3.57                       | 0.574                         | 0.338                         |
| SS005 | 2.22                            | 3.93                       | 0.431                         | 0.274                         |
| SS006 | 2.29                            | 3.61                       | 0.554                         | 0.338                         |
| SS007 | 2.33                            | 3.59                       | 0.586                         | 0.356                         |
| SS008 | 2.38                            | 3.59                       | 0.554                         | 0.305                         |
| SS009 | 2.28                            | 3.62                       | 0.443                         | 0.266                         |
| SS010 | 2.29                            | 3.61                       | 0.522                         | 0.319                         |
| SS011 | 2.24                            | 3.72                       | 0.441                         | 0.283                         |
| SS012 | 2.21                            | 3.78                       | 0.445                         | 0.285                         |
| SS013 | 2.41                            | 3.58                       | 0.588                         | 0.341                         |
| SS014 | 2.35                            | 3.57                       | 0.591                         | 0.348                         |
| SS015 | 2.32                            | 3.57                       | 0.585                         | 0.348                         |
| SS016 | 2.28                            | 3.62                       | 0.506                         | 0.318                         |
| SS017 | 2.23                            | 3.60                       | 0.541                         | 0.343                         |
| SS018 | 2.33                            | 3.53                       | 0.588                         | 0.349                         |
| SS019 | 2.38                            | 3.53                       | 0.620                         | 0.343                         |
| SS020 | 2.34                            | 3.57                       | 0.588                         | 0.344                         |
| SS025 | 2.29                            | 3.64                       | 0.498                         | 0.289                         |
| SS033 | 2.14                            | 3.84                       | 0.461                         | 0.304                         |
| SS038 | 2.31                            | 3.65                       | 0.527                         | 0.305                         |
| SS039 | 2.23                            | 3.61                       | 0.454                         | 0.271                         |
| SS041 | 2.29                            | 3.68                       | 0.477                         | 0.272                         |

### 4.3 顕微レーザーラマン分光

顕微レーザーラマン分光法は、最高  $1\mu\text{m}$  程度のレーザー光を用いて炭素の状態に関するスペクトルを得ることができる。したがって、石炭 1 個 1 個の粒子について測定可能であり、不均質性を評価できることを特長とする。また、反応後のチャーも容易に測定できる。また、測定は非常に簡便でかつ迅速であることも特長の 1 つである。

このように、顕微レーザーラマン分光法は石炭やチャーの炭素構造をキャラクタライズすることができ、燃焼、ガス化メカニズムの解明に有効な分析手法の一つである。しかしながら、石炭やチャーのラマンスペクトルはあまり測定例がなく、測定法の統一化とスペクトルの解釈についての検討が望まれている。

2 つの分析機関（東レリサーチセンター）で検討した結果、測定スペクトルは装置特性に強く依存し、装置間で絶対値をあわせることは不可能であることが明らかとなった。これは、装置個々の分光器特性およびディテクター特性に強く依存するもので、解析的に処理することはできない。しかしながら、相対的には両機関の結果は良い一致を示し、同一の装置で測定したものであれば、評価パラメータとして採用できることがわかった。

本試験では、原炭の炭素構造を評価するパラメータ G/F、チャーの炭素構造を評価するパラメータ D/V を新たに決定した。

表 8 には、標準炭 40 炭種の炭素構造評価パラメータ G/F の測定結果とその変動係数 CV 値を示す。変動係数は炭素の不均質性を示す。

表 8 顕微レーザーラマン法による原炭の炭素構造評価パラメータ

| Coals | R/F  | CV    | Coals | R/F  | CV    |
|-------|------|-------|-------|------|-------|
| SS001 | 0.61 | 1.022 | SS021 | 0.95 | 0.823 |
| SS002 | 0.22 | 0.292 | SS022 | 0.68 | 0.844 |
| SS003 | 0.58 | 0.723 | SS023 | 0.24 | 0.221 |
| SS004 | 0.69 | 0.895 | SS024 | 0.34 | 0.477 |
| SS005 | 0.18 | 0.347 | SS025 | 0.31 | 0.241 |
| SS006 | 0.31 | 1.306 | SS026 | 0.27 | 0.429 |
| SS007 | 0.40 | 0.956 | SS027 | 0.76 | 1.207 |
| SS008 | 0.51 | 1.149 | SS028 | 0.56 | 0.776 |
| SS009 | 0.25 | 0.532 | SS029 | 0.24 | 0.323 |
| SS010 | 0.26 | 0.336 | SS030 | 0.22 | 0.139 |
| SS011 | 0.23 | 0.587 | SS031 | 0.51 | 2.153 |
| SS012 | 0.34 | 1.475 | SS032 | 0.48 | 1.113 |
| SS013 | 0.58 | 1.014 | SS033 | 0.26 | 0.457 |
| SS014 | 0.47 | 1.090 | SS034 | 0.22 | 0.273 |
| SS015 | 0.51 | 1.237 | SS035 | 1.39 | 1.030 |
| SS016 | 0.26 | 0.553 | SS036 | 0.92 | 1.144 |
| SS017 | 0.21 | 0.227 | SS037 | 5.32 | 0.555 |
| SS018 | 0.47 | 0.952 | SS038 | 0.35 | 1.864 |
| SS019 | 1.00 | 0.944 | SS039 | 0.38 | 0.567 |
| SS020 | 0.48 | 0.923 | SS040 | 0.22 | 0.233 |

#### 4.4 FT-IR

フーリエ変換赤外分光分析装置は、比較的安価であり、固体である石炭でも測定が簡便であるため、多くの研究機関で所有している装置である。FT-IR のスペクトルにより種々の反応性の比較やメカニズムの説明が多くの研究者によって試みられているが、その解釈法は必ずしも統一化されていない。本試験では、主に以下の項目の検討を行い、2機関（東レリサーチセンター、出光興産）によりIRによるfa算出の標準化を図った。

- (1) KBr錠剤透過法における標準測定法の決定
- (2) 含酸素官能基領域の波形分離条件の決定
- (3) IRによるfa算出検討

測定法に関しては、適切な前処理を行えば、再現性あるスペクトルが得られることがわかった。

表9には、各含酸素官能基の含酸素領域に対する割合として測定結果を示した。IRのピーク面積比から含酸素官能基のおおまかな存在比を求めることができると考えられる。含酸素官能基の存在比について、精度を高めるには、化学分析などの異なる手法との整合をとる必要がある。

また、同表には、IRによるfaの算出結果をNMRによるfa測定結果と比較した。NMRは高価なため、安価なFT-IRでfaを算出することには大いに意義があると思われる。

表9 FT-IRによる含酸素官能基面積とfaの測定結果

| 標準炭   | エステル基 | カルボン酸 | ケトン  | 共役カルボニル | カルボキシル | fa   | fa(NMR) |
|-------|-------|-------|------|---------|--------|------|---------|
| SS001 | 2.0   | 4.9   | 3.2  | 28.6    | 61.4   | 0.83 | 0.81    |
| SS002 | 1.7   | 11.1  | 11.6 | 30.9    | 44.6   | 0.65 | 0.66    |
| SS003 | 3.6   | 11.6  | 12.1 | 27.4    | 45.3   | 0.85 | 0.85    |
| SS004 | 6.7   | 10.8  | 16.2 | 22.1    | 39.6   | 0.85 | 0.72    |
| SS005 | 5.8   | 16.5  | 19.0 | 26.6    | 32.1   | 0.64 | 0.61    |
| SS006 | 1.6   | 8.2   | 9.5  | 28.8    | 51.8   | 0.76 | 0.67    |
| SS007 | 2.2   | 7.3   | 7.6  | 30.2    | 52.6   | 0.71 | 0.80    |
| SS008 | 1.1   | 6.8   | 8.1  | 28.1    | 55.9   | 0.73 | 0.80    |
| SS009 | 13.2  | 16.8  | 16.3 | 26.5    | 27.2   | 0.77 | 0.75    |
| SS010 | 2.9   | 10.3  | 10.7 | 32.5    | 43.7   | 0.69 | 0.64    |
| SS011 | 11.6  | 18.6  | 18.2 | 25.6    | 26.1   | 0.78 | 0.61    |
| SS012 | 10.9  | 15.9  | 17.5 | 29.9    | 25.8   | 0.80 | 0.61    |
| SS013 | 0.3   | 8.9   | 6.1  | 24.6    | 60.0   | 0.76 | 0.74    |
| SS014 | 3.6   | 6.5   | 7.1  | 29.6    | 53.2   | 0.76 | 0.70    |
| SS015 | 2.8   | 7.5   | 10.4 | 30.0    | 49.3   | 0.78 | 0.70    |
| SS016 | 3.6   | 13.1  | 13.1 | 30.3    | 39.9   | 0.61 | 0.61    |
| SS017 | 6.5   | 12.8  | 14.5 | 29.5    | 36.6   | 0.64 | 0.57    |
| SS018 | 5.9   | 11.1  | 12.4 | 28.2    | 42.5   | 0.79 | 0.70    |
| SS019 | 4.5   | 9.2   | 9.0  | 29.1    | 48.2   | 0.84 | 0.75    |
| SS020 | 3.7   | 8.3   | 6.3  | 26.2    | 55.5   | 0.78 | 0.71    |
| SS023 | 3.1   | 13.7  | 13.4 | 29.2    | 40.5   | 0.67 | 0.62    |
| SS030 | 0.0   | 5.1   | 1.9  | 21.7    | 71.3   | 0.61 | 0.63    |
| SS033 | 12.4  | 17.1  | 17.2 | 26.5    | 26.8   | 0.70 | 0.61    |
| SS036 | 4.6   | 0.0   | 0.0  | 30.6    | 64.8   | 0.77 | 0.73    |
| SS037 | 14.9  | 0.1   | 3.5  | 30.2    | 51.3   | 0.89 | 0.84    |

しかしながら、図4に示すようにFT-IRで算出したfaはNMRの結果に対して+0.1~-0.2のばらつきが見られ、算出法に関してさらなる検討が必要である。

#### 4.5 XPS

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : X線光電子分光分析) は、石炭中に含まれる様々な元素の化学結合形態の分析に有効である。この分析法は、試料表面上に0.1%程度以上存在する元素の分析が可能であり、例えば、石炭中の炭素、窒素、酸素、硫黄や石炭灰中のけい素、アルミニウム等の主要元素の化学結合形態を定量的に分析できる。しかしながら、石炭の化学結合形態の測定方法と形態の決定については十分な検討が必要であり、その手法の標準化が必要とされている。

実際、各研究者によって測定方法に違いがあるばかりでなく、結合形態の解釈や存在割合の解析方法にも違いが生じているため、分析手法と解析手法の統一化が強く望まれている。

本試験では、主に以下の項目の検討を行い、2機関（東レリサーチセンター、出光興産）によりXPS測定法および解析法の標準化を図った。

- (1) 装置間誤差を最小にするための標準試料の決定
- (2) 石炭中炭素 (C1s) の最適な測定条件
- (3) 波形分離法

装置間誤差を最小にするには、カプトンを標準試料に用いて定数を決定すれば良いことがわかった。また、グラファイトを標準スペクトルとして波形分離に適用すれば、任意性の少ない波形分離が可能となることがわかった。

C1s スペクトルの波形分離では、C-C 成分，C-O（エーテル，水酸基）成分，C=O（カルボニル基）成分，COO（エステル，カルボキシル基）成分の定量を行うことができる。しかし、石炭の C1s ピークには、 $\pi-\pi^*$ シェイクアップに起因する発達したサテライトピークが存在する。このサテライトピークを考慮せずに波形分離を行うと、C-O，C=O，COO などの酸化成分が過剰に見積もられることになる。また、波形分離の際、導入するピークの数が多くなると任意性が増すため、ピーク位置や半値幅などの条件を決定しておく必要がある。そこで、グラファイトを用いて波形分離条件を検討した。

表10には、標準化された測定条件および解析条件における石炭の炭素の結合状態の評価結果を示す。

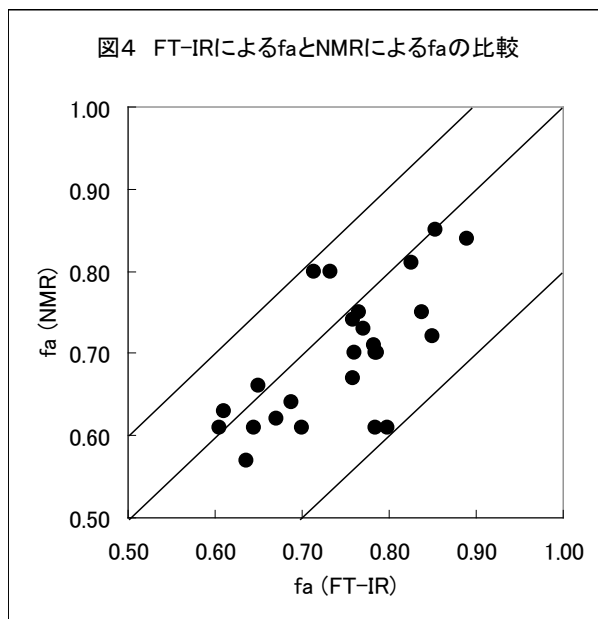


表 1 0 X P Sによる石炭中炭素結合形態評価結果

|       | peak C | COO | C=O | peak B | C-O  | peak A |       | peak C | COO | C=O | peak B | C-O  | peak A |
|-------|--------|-----|-----|--------|------|--------|-------|--------|-----|-----|--------|------|--------|
| SS001 | 4.0    | 3.3 | 3.2 | 6.9    | 10.7 | 71.9   | SS021 | 6.4    | 1.1 | 3.1 | 11.4   | 6.8  | 71.2   |
| SS002 | 3.1    | 3.8 | 4.7 | 5.4    | 14.8 | 68.2   | SS022 | 5.6    | 1.6 | 4.1 | 9.7    | 8.0  | 71.0   |
| SS003 | 4.2    | 3.3 | 3.6 | 7.3    | 9.1  | 72.5   | SS023 | 1.9    | 1.6 | 3.9 | 3.3    | 11.6 | 77.7   |
| SS004 | 4.0    | 3.1 | 4.2 | 7.0    | 9.0  | 72.6   | SS024 | 3.7    | 1.7 | 3.7 | 6.3    | 9.5  | 75.1   |
| SS005 | 1.2    | 3.0 | 2.3 | 2.1    | 11.5 | 80.0   | SS025 | 3.8    | 2.3 | 3.0 | 6.7    | 9.8  | 74.4   |
| SS006 | 2.5    | 2.7 | 3.1 | 4.4    | 11.6 | 75.7   | SS026 | 3.1    | 3.5 | 3.8 | 5.4    | 19.7 | 64.5   |
| SS007 | 2.3    | 3.2 | 4.4 | 4.1    | 15.2 | 70.8   | SS027 | 6.0    | 1.8 | 4.0 | 10.3   | 8.5  | 69.4   |
| SS008 | 3.7    | 2.5 | 4.2 | 6.5    | 14.4 | 68.6   | SS028 | 6.1    | 1.7 | 3.3 | 10.7   | 8.3  | 69.9   |
| SS009 | 2.1    | 2.5 | 4.0 | 3.7    | 11.7 | 76.1   | SS029 | 2.6    | 1.9 | 1.6 | 4.5    | 10.7 | 78.7   |
| SS010 | 1.3    | 3.5 | 3.5 | 2.3    | 14.2 | 75.3   | SS030 | 3.0    | 1.9 | 1.9 | 5.2    | 11.7 | 76.3   |
| SS011 | 4.0    | 3.3 | 3.2 | 6.9    | 10.7 | 71.9   | SS031 | 4.8    | 1.5 | 3.7 | 8.4    | 11.2 | 70.4   |
| SS012 | 3.1    | 3.8 | 4.7 | 5.4    | 14.8 | 68.2   | SS032 | 4.8    | 1.4 | 3.1 | 8.3    | 10.4 | 72.0   |
| SS013 | 4.2    | 3.3 | 3.6 | 7.3    | 9.1  | 72.5   | SS033 | 3.5    | 1.8 | 2.3 | 6.1    | 11.4 | 74.9   |
| SS014 | 4.0    | 3.1 | 4.2 | 7.0    | 9.0  | 72.6   | SS034 | 4.0    | 1.1 | 2.1 | 6.9    | 10.2 | 75.7   |
| SS015 | 1.2    | 3.0 | 2.3 | 2.1    | 11.5 | 80.0   | SS035 | 5.8    | 1.1 | 1.8 | 10.2   | 5.3  | 75.8   |
| SS016 | 2.5    | 2.7 | 3.1 | 4.4    | 11.6 | 75.7   | SS036 | 5.6    | 0.9 | 1.3 | 9.8    | 5.2  | 77.2   |
| SS017 | 2.3    | 3.2 | 4.4 | 4.1    | 15.2 | 70.8   | SS037 | 7.3    | 0.8 | 2.4 | 12.6   | 3.2  | 73.7   |
| SS018 | 3.7    | 2.5 | 4.2 | 6.5    | 14.4 | 68.6   | SS038 | 5.2    | 0.9 | 1.1 | 9.1    | 6.4  | 77.3   |
| SS019 | 2.1    | 2.5 | 4.0 | 3.7    | 11.7 | 76.1   | SS039 | 3.9    | 2.7 | 2.4 | 6.9    | 14.8 | 69.3   |
| SS020 | 1.3    | 3.5 | 3.5 | 2.3    | 14.2 | 75.3   | SS040 | 3.5    | 1.3 | 1.6 | 6.1    | 9.2  | 78.3   |

## 5. まとめ

本研究では、標準炭 40 炭種の一般分析データおよび特殊分析データを取得するとともに、炭種の影響を論じる際に最も重要であろう炭素構造について焦点をあて、その分析法と解析法について標準化を図った。<sup>13</sup>C-固体 NMR 法、X 線回折法、顕微レーザーラマン法、フーリエ変換赤外分光分析法、X 線光電子分光分析法の 5 つの機器により、主に 3 つの研究機関で標準化試験を実施し、測定方法と解析手法の標準化を図った。

これらのデータの有用性、あるいは反応性との関連については後の研究を待たねばならないが、40 炭種もの石炭を用いて系統的にデータを得たことは、非常に意義のあることである。また、今まで各研究者によるノウハウ的であった分析法や解析法について、標準化を行ったことは、今後の石炭の機器分析にひとつの道筋をつけたものと考えられる。

これらのデータセットが各種石炭利用プロセスにおける炭種の影響評価、反応メカニズムの解明に貢献することを願う。