

# NMR ガスイメージング法によるコークス気孔での 反応解析

齋藤 公児\*・国友 和也\*<sup>2</sup>・福田 耕一\*<sup>2</sup>・加藤 健次\*<sup>2</sup>・古牧 育男\*<sup>3</sup>

Analysis of Chemical Reaction in the Voids of Cokes Using NMR Gas Imaging

Koji SAITO, Kazuya KUNITOMO, Kouichi FUKUDA, Kenji KATOH and Ikuo KOMAKI

**Synopsis** : The pore structure is very critical and sensitive to react with CO<sub>2</sub> in the case of cokes. But it is very difficult to detect the pore structure of cokes with nondestructive and high resolution because conventional porosimeter method can't detect macro pore (over 400 μm), and at the same time with destructive. We are at first demonstrating 3D-SPRITE imaging to detect the pore structure using SF<sub>4</sub> gas, before and after CO<sub>2</sub> reaction, (over 1 μm) with non destructive and the same pores, and then clarify the reaction mechanism. We found that the reaction rate of the cokes with CO<sub>2</sub> depends on the pore size and the critical pore size is over 100 μm.

**Key words**: NMR imaging; cokes; pore structure.

## 1. はじめに

高炉におけるコークスは、還元剤、熱源、炉内の通気や通液性の確保など多くの役割を果たしており、とくにその反応性に関して多くの研究がなされてきている<sup>1-12)</sup>。近年の高炉への微粉炭吹込み量の増加に伴い、高炉下部にコークス粉が蓄積する現象<sup>13)</sup>が指摘されており、コークスの反応過程解析への興味はますます高まっている。コークスはいわゆる多孔質材料である。反応に重要な関わりをもつ気孔を多く含むため、その反応前後での気孔の解析をするために、従来は水銀ポロシメータ法やX線CT法や反射型の顕微鏡などが利用されている。しかし、水銀ポロシメータ法は気孔の間接的な観測法であり、また水銀を利用する破壊計測であり、かつ装置特性や測定条件によっては得られる結果が異なる場合が多い<sup>14)</sup>。また、水銀ポロシメータ法は数100 μm以上の気孔を正確に測定できないことを数多くの場で指摘<sup>15-17)</sup>されており、この程度の気孔の多いコークスには不適である。さらにCO<sub>2</sub>での反応後は基質が脆弱化しており、水銀ポロシメータ法で高い圧力をかけた際のコークス基質への悪影響が懸念される。対して通常の樹脂を用いた反射型顕微鏡法では、気孔を直接観測できる利点はあるが、基質である炭素そのものに組織が存在するため、得られる輝度の範囲が広くなり、画像処理で気孔面積を求めることが困難な場合が多い。また、最近、柏谷ら<sup>16)</sup>はこの問題点を克服するために、蛍光塗料を樹脂に添加し真空中でコークスに浸透させて、紫外線照射下で顕

微鏡観察する方法を提案している。この方法で非常に鮮明に気孔構造を捉え、コークス中に多くの数100 μm以上の気孔が存在していることを明らかにしているとともに、反応前後の気孔の変化を議論している。しかし、残念ながら破壊計測のため同一試料を観測できていないので、速度論的な解析がなされていない。

非破壊計測方法の代表としてX線CT法があるが、一般的利用可能な装置の分解能はせいぜい数100 μm程度と低く<sup>19,20)</sup>、また観測している対象は気孔を形成している基質であり、気孔情報を得るには基質情報を求めて計算する必要がある。同時に基質構造が3次元的存在しているため、CT法の原理として2次元的なデータの取り込みでは虚像を得る場合<sup>21)</sup>があり、正確に観測できない。

NMR イメージングは非破壊測定でかつ3次元的に情報をとり込むことができるため、多くの材料解析への応用が展開されつつあり<sup>22-24)</sup>、すでにわれわれはコークスと同様の多孔質体である耐火物レンガの気孔解析への適用に成功<sup>25,26)</sup>しており、この結果は日本鉄鋼協会耐火物の組織研究会の最終報告書にも気孔観察に有効な方法として記載されている<sup>15)</sup>。そこで、本研究では、「コークスの気孔」に着目し、耐火物観測の際に確立した手法をさらに工夫することで、全く同じ気孔の反応前後での構造変化を高分解能NMR ガスイメージング法で測定し、気孔サイズ、気孔存在位置ごとにおける解析およびコークスの3次元気孔構造解析を通して、気孔での反応メカニズムを検討し、興味深い結果を得たので報告する<sup>27)</sup>。

平成14年5月14日受付 平成14年6月26日受理 (Received on May 14, 2002; Accepted on June 26, 2002)

\* 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵 (株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 北九州市立大学国際環境工学部 (Faculty of Environmental Engineering, Kitakyushu University)

## 2. 実験

### 2.1 試料

石炭は粘結炭の代表種である NO. 2 炭 (ash; 9.7%, VM; 24%, total carbon; 79.8%, hydrogen; 4.4%, nitrogen; 1.8%, oxygen; 3.7%, sulfur; 0.6%, MF; 2.8 (log ddpm), 粒度: 3 mm 以下) を装入密度  $0.85 \text{ (t/m}^3\text{)}$  で小型試験炉にてコークス化し, Fig. 1 に示すように, 半径約 10 mm, 高さ 30 mm の円柱状にくりぬき成形し, 試料として用いた。その試料を Fig. 2 に示すように, 温度とガス濃度を可変できる炉を利用して, 反応履歴を与えながら全く同一試料を反応させた。以後, 本論文中では, 反応前試料について NO. 2-0,  $900^\circ\text{C}$  終了後の試料を NO. 2-1 (重量低下率 1.8%),  $1100^\circ\text{C}$  終了後の試料を NO. 2-2 (重量低下率 4.5%),  $1300^\circ\text{C}$  終了後の試料を NO. 2-3 (重量低下率 12.3%),  $1400^\circ\text{C}$  終了後の試料を NO. 2-4 (重量低下率 20.9%) とする。

### 2.2 NMR イメージング測定

前述した試料 (NO. 2-0~NO. 2-4) について, 下記の方法で気孔の 3次元測定を実施した。NMR イメージングによる気孔の測定は自作のイメージングユニットを付帯している日本電子製  $\alpha$ -400 で行った。材料中に存在する気孔は NMR では基本的には観測できないが, 観測対象媒体として  $\text{SF}_4$  ガスを選び, コークスの気孔中に適当 ( $5 \cdot 10^5 \sim 1 \cdot 10^6$

Pa) な圧力で封入することで, 観測対象核は F ( $376.4 \text{ MHz}$ ) で気孔観測が実現できる。試料を Wilmar (社) 製のテフロンシールバルブ付き試料管に入れ,  $\text{SF}_4$  ガスを圧力をかけて封入した後, テフロンシールバルブを閉めることで,  $\text{SF}_4$  ガスは試料中に入った状態となり, それをそのままイメージング測定用試料とした。 $\text{SF}_4$  ガスはその特性上, 安定でかつコークスとの反応性や吸着性も全くなく不活性で, かつ基本的にはコークス中に F 原子が存在しないため, NMR 中で観測された F 核はすべて  $\text{SF}_4$  ガス由来と考えることができ, 気孔の判定が容易となる。また  $T_1$  (スピン-格子緩和緩和時間) が 0.1 秒程度と非常に短いために, 繰り返し時間が短縮できるメリットもある。耐火物を観測する際には, 溶媒を観測対象として利用していた。しかし溶媒の場合は材料との濡れ性の問題があり, また細孔の奥まで浸透しにくいなどの欠点があったが, ガスを利用することでこの問題点を克服できた。試料サイズは, Fig. 1 に示すように  $\phi 20 \text{ mm} \cdot 30 \text{ mm}$  で, そのサイズに合わせて, F 核が検出できるようなサドル型検出コイルを設計・製作した。実験のスキームを Fig. 3 に示す。

コークスのような基質の材料が不均一でかつ Ash などを含む材料の場合, 通常のスピンエコー法では磁化率の差の影響を受けて正確なイメージ像が撮れないが, 今回 SPRITE 法<sup>24)</sup>を適用することでその問題点を克服できた。そのパルスシーケンスを Fig. 4 に示す。SPRITE 法 (Single-Point Ramped Imaging with  $T_1$  Enhancement) は従来のスピンエコー法のように帯域選択パルスに依存しておらず, RF (ラジオ波) パルスの励起域に依存している。よって励起に使用するパルス幅の逆数は試料の大きさ (cm) と磁場勾配量 (T/m) の積よりも大きくなくてはならない。同時に, SPRITE 法は純粋に位相エンコードのみでのイメージング技術で, 従来法の位相および周波数エンコードの混合型と

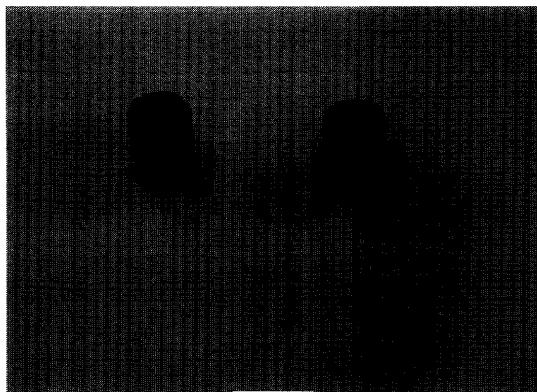


Fig. 1. Representative cokes sample.

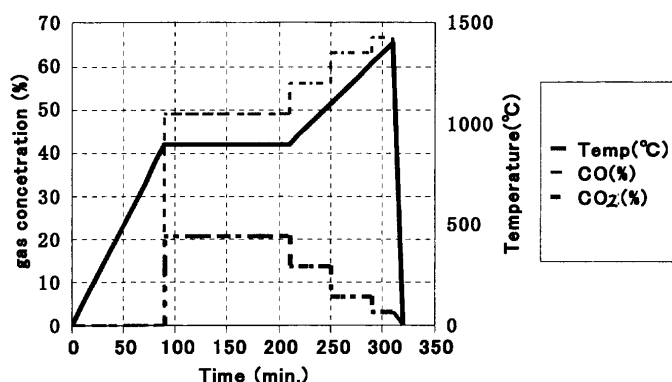
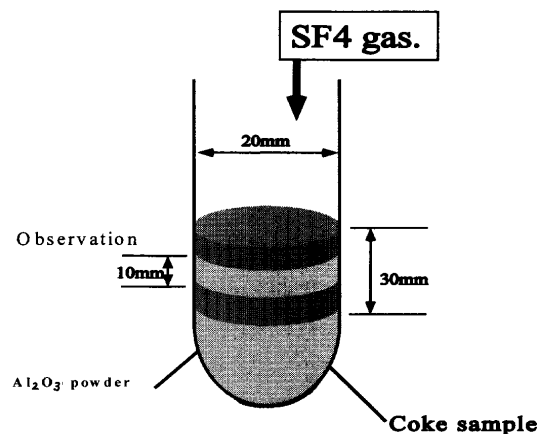


Fig. 2. Temperature and gas pattern of experiments.

### Sample Tube with vacuum seal



### Sample scheme for Imaging

Fig. 3. Experimental sample scheme.

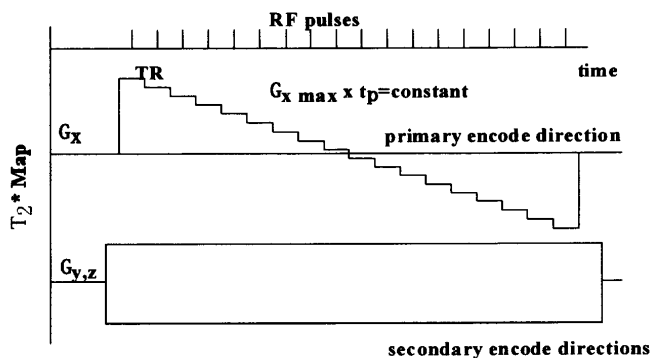


Fig. 4. Pulse sequence of SPRITE imaging.

は異なる。信号は磁場勾配が行われている間に、短い励起用RFパルスの後に  $t=tp$  のタイミングでとり込まれる。よって、周波数エンコードを用いた従来のスピンエコー法と異なり、 $B_0$  (静磁場) の不均一性や岩石に多く存在する磁化率の異なる物質の影響や化学シフトの差などから生じるイメージ像の歪みなどの影響を全く受けない。分解能は、 $SF_4$  ガスのような  $T_2^*$  (自由誘導減衰の時定数) の短い試料でさえも、単純に試料にかかる磁場勾配の強さだけで決まる。つまり、試料にかかる磁場勾配が強ければ強いほど分解能は高くなる。得られる信号強度  $S$  はその部分に存在するフッ素原子の存在密度  $\rho$  で記述でき、式(1)のように表せる

$$S = \rho \exp(-tp/T_2^*) \times R(x) \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $R(x) = (1 - \exp(-T_R/T_1)) / (1 - \cos \theta \exp(-T_R/T_1))$ .

式(1)での  $R(x)$  から、試料固有の最短の  $T_1$  に依存して繰り返し時間 ( $T_R$ ) を決定できる。この手法の欠点としては、磁場勾配を強く発生できる装置が必須であること、および化学シフト情報を失ってしまうことであるが、高磁場勾配発生装置と測定可能なプローブを準備し、測定条件を最適化することで、先の(1)式からわかるように、イメージ像における信号強度がコークス中の気孔に入った  $SF_4$  ガス成分の存在量として表せるので、磁化率の異なる試料が多く混在するコークスなどの定量的な解析には非常に適した測定法である。2048・2048・128のデータサイズの3次元イメージ像 (平面方向分解能;  $9 \mu m$ , 厚さ方向分解能  $100 \mu m$ ) を得る場合、約38時間の測定時間であった。最適化された主な測定条件は、励起パルスは  $5 \mu s$ , エコー時間は  $100 \mu s$ , 繰り返し時間は  $15 ms$  であった。同一面を観測できるように、試料中心をいつも観測コイル中心に合うよう設定した。使用した勾配磁場は、 $X$ 軸で  $1.46 T/m$ ,  $Y$ 軸で  $1.46 T/m$ ,  $Z$ 軸で  $1.09 T/m$  であった。気孔構造の解析にはPC上で、CTC (株) 製 Visilog を利用し、データの解析方法は以下の手順で行った。

①得られた結果をフーリエ変換し、デジタルな面分解能を  $1 \mu m$  以下になるように条件を設定。

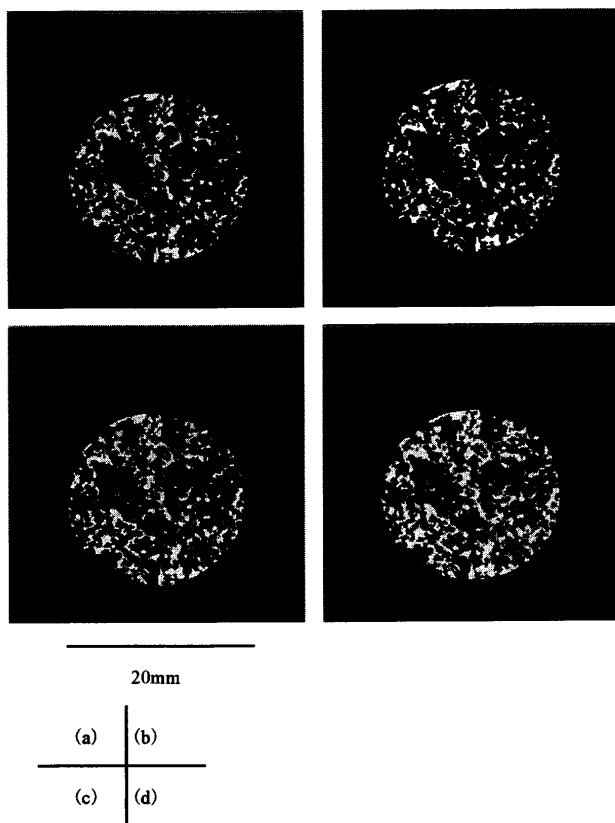


Fig. 5. Representative results of SPRITE images for cokes. (a) NO. 2-0, (b) NO. 2-2, (c) NO. -3, (d) NO. 2-4.

- ②全体の長さ 30 mm のうち、反応の不均一性を取り除くために、中間部の 10 mm のデータ (108 枚分) を解析。
- ③そのデータを Visilog 中にとり込み、画像解析を実施。気孔径は気孔を楕円と捉えて、その平均値を平均気孔径と設定した。

### 3. 結果

Fig. 5に試料の反応による気孔の全体的な変化を示す。白く鮮明に観測できているのが気孔で、コークス中に明らかに不均一に存在していることがわかる。かなり大きな気孔が存在していることがわかる。また反応が進行するにつれて気孔が増大および増加している現象が確認できる。部位ごとの気孔率の変化を明らかにするために、試料の中心から 2 mm ごとの同心円上に、最外周部 (半径 8~10 mm), 外周部 (半径 6~8 mm), 中間部 (半径 4~6 mm), 内周部 (半径 2~4 mm), 最内周部 (半径 0~2 mm) の 5 つに分割して、解析を実施した。Fig. 6に部位ごとの気孔率を算出した結果を示す。この試料では、反応が進むにつれて外周から気孔率が増加していくことが明らかで、内周部や最内周部は気孔率があまり変化していないことがわかった。この傾向は川上らの報告<sup>28)</sup>とよく合致している。この試料系では、コークスの表面反応が全体を支配していると推定できる。Fig. 7に最外周部 (半径 8~10 mm), 中間部 (半径

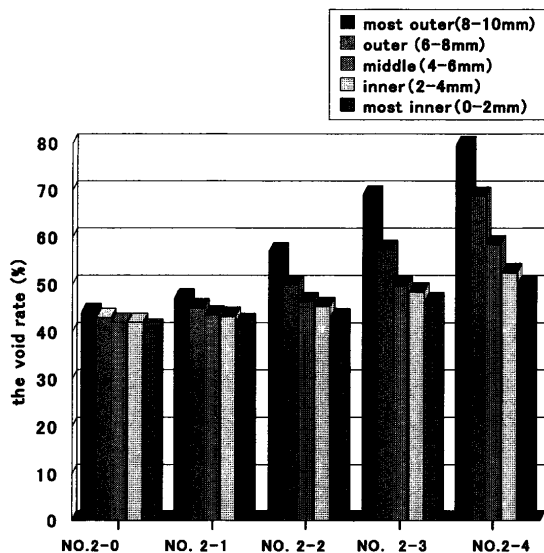


Fig. 6. The void rate at 5 parts of NO. 2-0, NO. 2-1, NO. 2-2, NO. 2-3, NO. 2-4 cokes.

4~6 mm), 最内周部 (半径0~2 mm) の3つの部位ごとに気孔を定点観測した結果を示す。観測面での気孔が不均一に存在しているので一義的な比較はできないが、例えば100 μm程度の気孔に着目すると、反応が進むにつれて最外周部は明らかに気孔径が増大している。また気孔径の増大は、反応が進むことで基質が消費され、近くにある気孔との合体でさらに拡大していることが明確である。気孔径の増大の傾向は同心円状に均一に拡大していないことから、基質での組織や化学構造などによって反応しやすさが異なる<sup>29,30)</sup>と推定できるが、本手法からは気孔構造のみの情報しか得られないので、推定の域を出ない。対して、最内周部ではほとんど気孔に変化がないことがわかる。反応前の試料No. 2-0と最終的な反応終了後の試料No. 2-4についての部位ごとにおける気孔径存在率をFig. 8に示す。反応前は、気孔径の存在率は部位ごとにはあまり差がない。

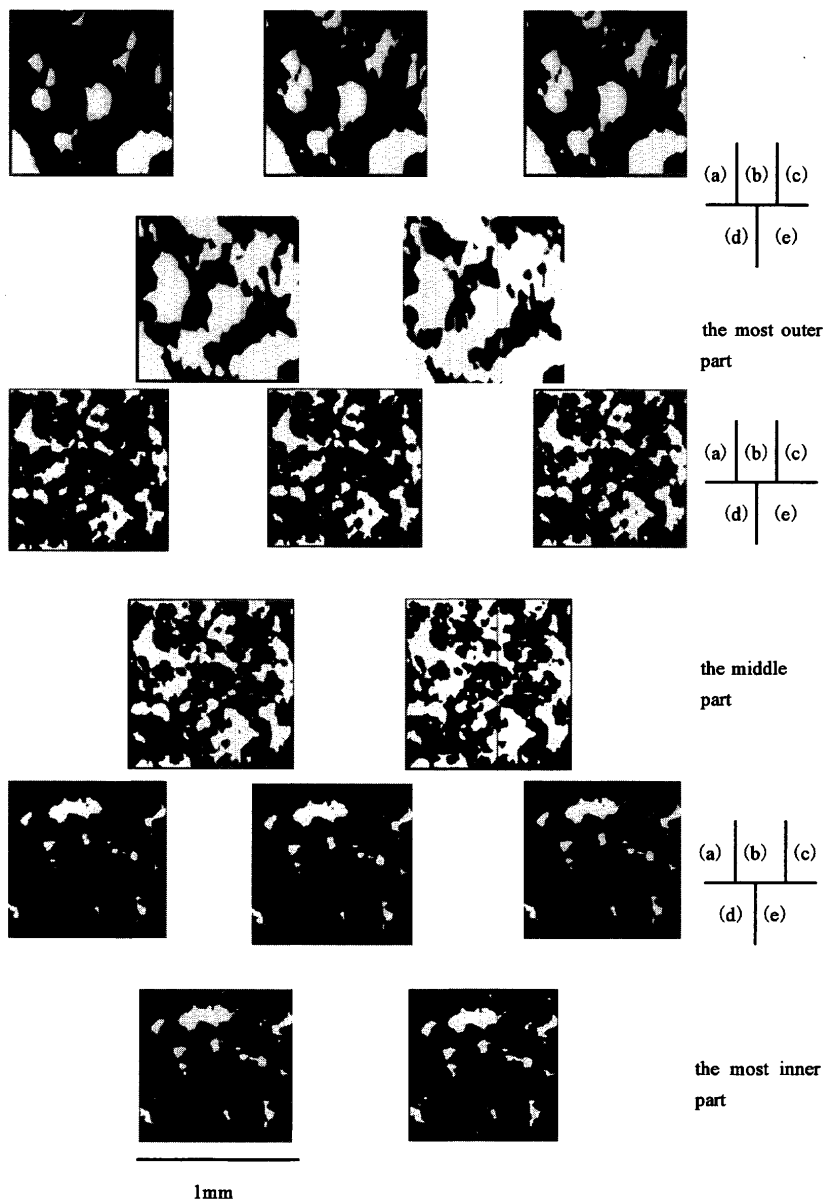


Fig. 7. Representative results of SPRITE expanded images for the most outer part and the middle part and the most inner part of cokes. (a) NO. 2-0, (b) NO. 2-1, (c) NO. 2-2, (d) NO. 2-3, (e) NO. 2-4.

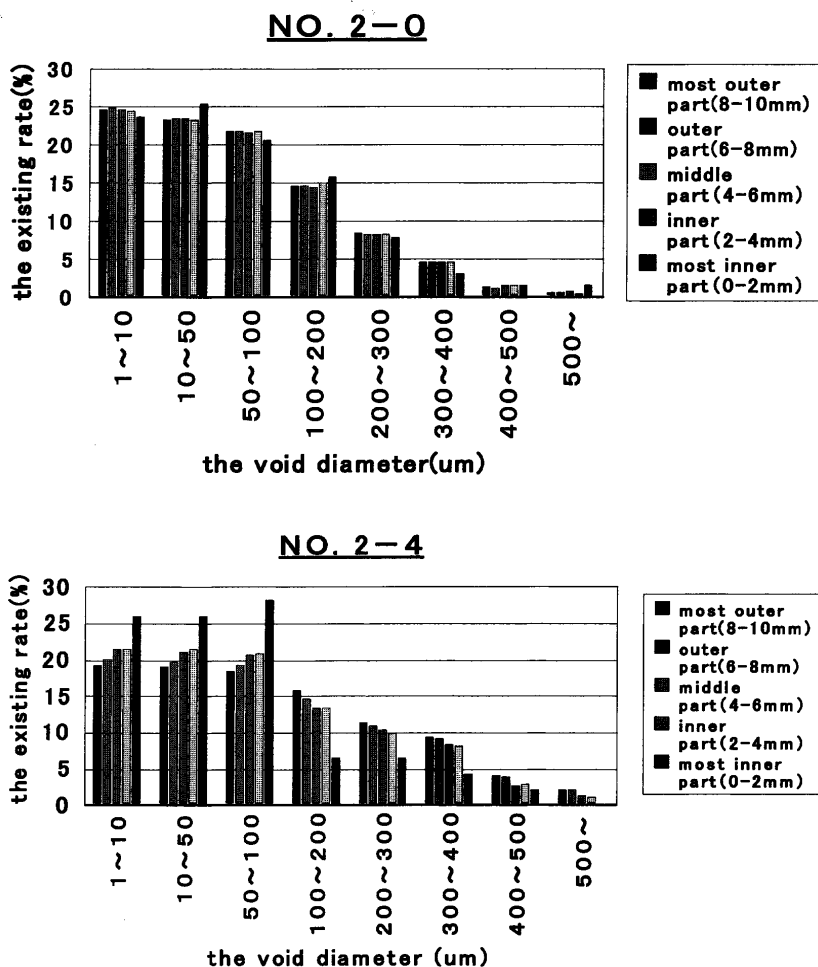


Fig. 8. The existing rate of pore size for NO. 2-0 and NO. 2-4 cokes.

反応終了後は、100 μm以上の気孔径の存在率が最外周部や外周部で向上している。先述したように、今回の試料および設定した反応条件ではコークスの反応は外周から優先的に起こっており、非破壊法であるNMRイメージング法による定点観測が気孔の反応前後の変化を捉えるのに非常に有効であることがわかる。

この反応変化をさらに詳細に解析するため、得られた結果を先に述べた5領域（最外周、外周、中間、内周、最内周）について、得られた気孔径に着目し、変化前の気孔径；R1，そして変化後の気孔径；R2とし、

$$(R2^3)-(R1^3)/(R1^2) \dots\dots\dots(2)$$

式(2)から見掛けの平均変化速度を、定点観察したすべての部位および気孔径に関して求めた。その結果をFig. 9に示す。中間、内周、最内周部の平均反応変化速度はほぼ同じであるのに対して、最外周、外周部で飛躍的に大きくなり、とくに最外周部では中間部の約8倍以上の平均平均変化速度であることがわかった。さらに気孔径ごとの平均変化速度をFig.10に示す。とくに変化の大きい最外周部では、気孔径ごとの変化を解析した結果、気孔径100~200 μm付近を境に平均変化速度が大きく異なることがわかった。

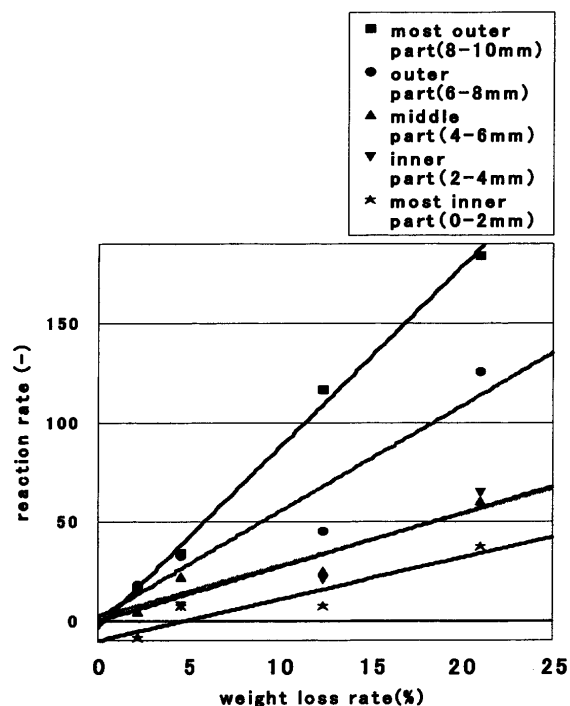


Fig. 9. The relationship between the weight loss rate and reaction rate at 5 parts of cokes.

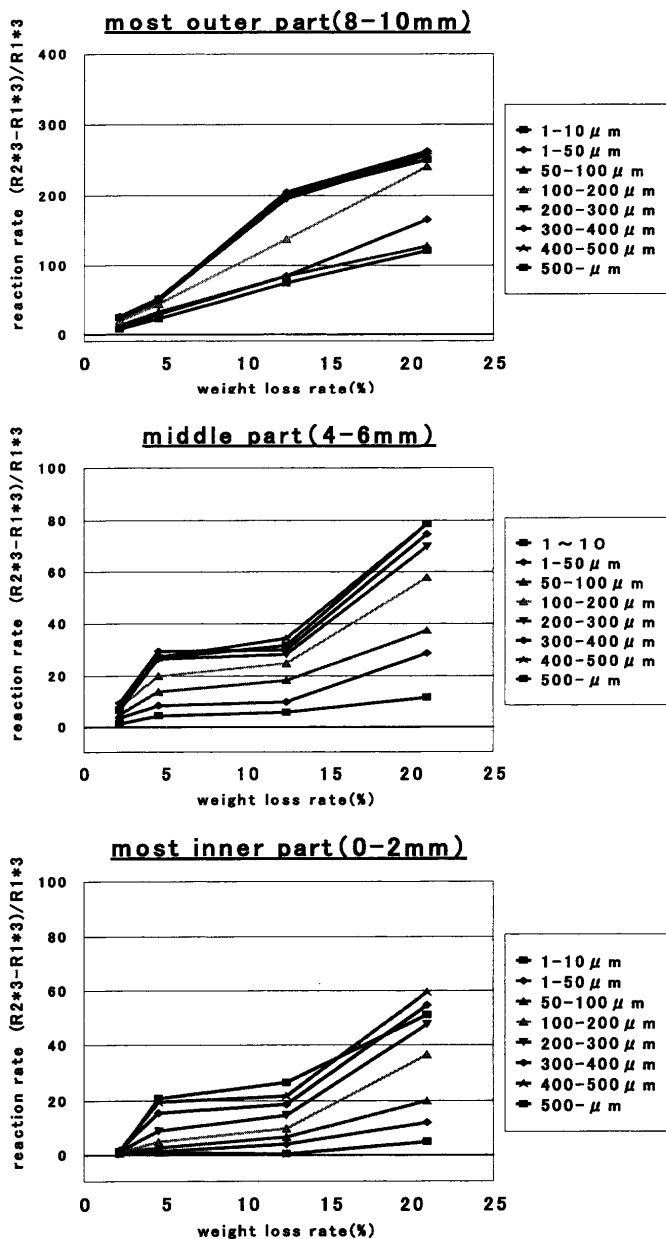


Fig. 10. The relationship between the weight loss rate and reaction rate at 3 parts of cokes with classification of pore size.

200 μm以上の気孔径ではその平均変化速度はあまり差がない。このことは、今回の試料と反応条件では基本的に表面から反応が進んでいるが、とくに最外周部での100 μm以上の気孔で優先的に反応が起きていることを示している。従来の炭素材料での拡散の平均自由行程の考え方<sup>31)</sup>では、0.1 μm以上の気孔ではその反応条件は一定であったが、今回の結果はそれとは異なっており、非常に興味深い。中間部や最内周部でも、気孔径が大きい方が多少平均変化速度は大きい、その差はあまり顕著ではない。

反応によって3次元的な気孔構造がどのように変化するかを検討するために、定点観測で得られた100~200 μm程度の気孔に着目し、イメージング像を連結させて構築した気孔3次元構造をFig.11に示す。反応前の3次元気孔構造

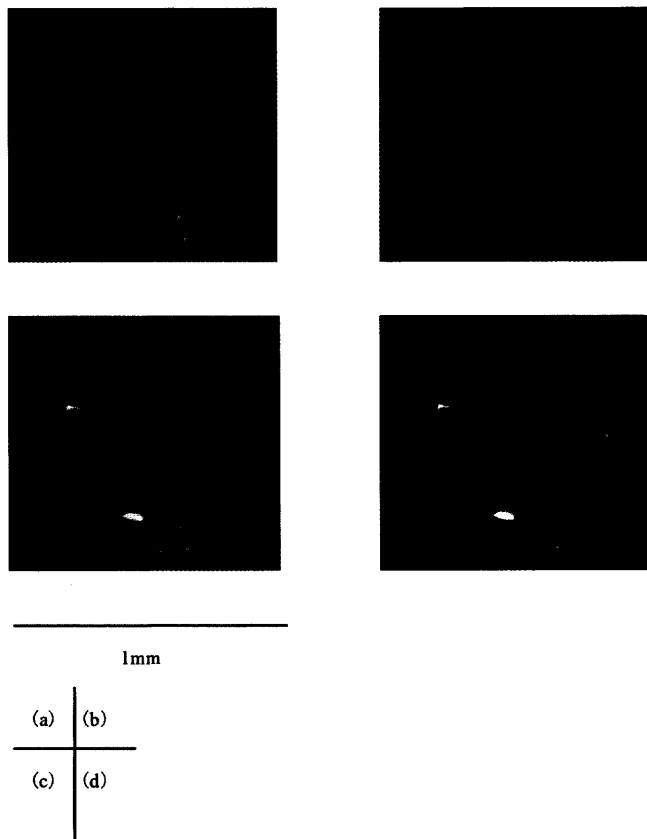


Fig. 11. Representative results of 3D pore structure for (a) NO. 2-0, (b) NO. 2-2, (c) NO. 2-3, (d) NO. 2-4 cokes.

は、筒状ではなく気孔の大きな部分と小さな部分が共存する鉄アレイのような構造をしていることがわかる。よって、例えば100 μm程度の気孔とさらに小さな気孔が連結しているような3次元構造をしている。反応が進むにつれて、飛躍的に複雑な3次元構造になって変化しているのがわかる。先に100 μm以上の気孔が優先的に反応が進行している理由は、気孔の3次元的な複雑な構造で、とくに気孔同士を連結させている部分が全体の反応を支配しているためと考えられる。よって、高炉内でのコークス反応やその機構を考えた場合、気孔構造を3次元的に捉えて議論する必要があると思われる。

#### 4. 結言

本研究を通して、以下のことが明らかとなった。

(1) NMRガスイメージング法は、数μm以上の気孔を非常に鮮明に捉えることができ、反応による気孔の変化を定点観察することも可能である。本手法は非破壊であり、高分解能であることから、今後コークスの反応粉化機構を検討する上で非常に有効な手法と考えられる。

(2) コークスの気孔は、従来の水銀ポロシメータで評価している数100 μm以下の気孔だけでなく、数100 μm以上の大きな気孔も多数存在する。

(3) 定点観察の結果から、明らかに周辺部から気孔率が上昇し、最周辺部(8~9 mm)での気孔の変化は、周辺部では比較的大きな気孔からその形状を拡大し、いくつかの気孔同士が結合し、することで、さらに大きな気孔が形成している。

(4) 反応が進むにつれて存在量が増加するのは200~500  $\mu\text{m}$ 程度の気孔である。これは、この試料およびこの反応条件では反応が優先的にこの程度の気孔径を中心として起こっているため、それを支配しているのは気孔の3次元的な連結構造のためと思われる。

## 文 献

- 1) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 2) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 675.
- 3) H.Haraguchi, T.Nishi, Y.Miura, M.Ushikubo and T.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2216.
- 4) Y.Iwanaga and K.Takatani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 624.
- 5) Y.Shigeno, M.Hong, S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 787.
- 6) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 7) Y.Okuyama, T.Shiode, S.Sato and A.Kurumada: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1877.
- 8) M.Isobe, K.Suzuki, M.Tate and H.Kitagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 307.
- 9) T.Chang and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 479.
- 10) T.Chang and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 488.
- 11) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Maki, A.Shimomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 717.
- 12) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 578.
- 13) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 11.
- 14) M.Nakamura, T.Ohnishi and M.Kamiya: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** (1991), 1114.
- 15) 耐火物の組織評価と使用特性評価への試み, 日本鉄鋼協会耐火物組織評価研究会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999).
- 16) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 55.
- 17) K.Saito, K.Kunitomo, I.Komaki and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 113.
- 18) Y.Nishi, T.Iwashita and M.Inagaki: *Tanso*, **201** (2002), 31.
- 19) H.Fujimoto, S.Itagaki, I.Shimoyama and K.Fukada: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 933.
- 20) H.Fujimoto, S.Itagaki, I.Shimoyama and K.Fukada: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 110.
- 21) B.Blumich: *NMR Imaging of Materials*, Oxford, London, (2001).
- 22) B.Blumich, P.Blumler and K.Saito: *Solid State NMR of Polymers*, ed. by I.Ando and T.Asakura, Elsevier, Amsterdam, (1998), 123.
- 23) K.Saito, I.Komaki and K.Katoh: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 111.
- 24) K.Saito, K.Kanehashi and I.Komaki: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **44** (2001), 44.
- 25) K.Saito, M.Shinohara, K.Hasegawa and H.Tsuno: *Bull. Magn. Reson.*, **18** (1996), 154.
- 26) K.Saito: *Kagaku-to-Kougyou*, **50** (1997), 730.
- 27) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 113.
- 28) M.Kawakami, K.Murayama, M.Shibata, T.Takenaka and H.Toda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 48.
- 29) M.Kawakami, Y.Mizutani, T.Ooyabu and T.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 6.
- 30) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 31) G.F.Hewitt: *Chem. Phys. Carbon*, **1** (1965), 74.