

ハンドピッキングを用いたコークスおよび セミコークスの局所構造解析

森下 佳代子*・安楽 太介*・朽原 健也*・村上 弘志*²・山本 哲也*³・宝田 恭之*

Investigation of Micro Carbon Structure of Coke and Semi-coke Using Hand-picking Method

Kayoko MORISHITA, Daisuke ANRAKU, Tatsuya TACHIHARA, Hiroshi MURAKAMI, Tetsuya YAMAMOTO and Takayuki TAKARADA

Synopsis : Coal is a complicated mixture, which consists of inorganic matters and organic matters. Therefore, coke formed through pyrolysis of coal is also a complicated mixture. On the other hand, there are many reports for the relation between carbon structure of coke and the strength, and the carbon structure of bulk coke is used experientially as one of index for evaluation of coke quality. It is important for an essential understanding to get information based on the each microstructure because of complexity of coke. In this study, the technique of sampling arbitrary tiny parts was developed, and the carbon structure of the tiny coke partial was analyzed. Consequently, it was revealed that high quality coke had uniform carbon structure, but the structures of inferior coke were heterogeneous. It was recognized that crystallinity of coke is influenced by the kind of mineral matter and its distribution in addition to the type of organic matter such as soft carbon and hard carbon.

Key words : coke; hand-picking method; micro carbon structure.

1. 緒言

石炭は植物が堆積し石炭化作用を受けることによって生成された有機質と鉱物質が複雑に混合されたものである。コークスはその石炭が加熱時に軟化溶融膨張後、再固化したものであり、種々の炭素質と無機物の複雑な混合物である。コークスの原料となる良質な瀝青炭は将来的には供給がタイトになることが予想され、また、大幅なコスト削減のためには、非微粘結炭から良質なコークスを製造することが重要な課題となる。種々のコークス特性はコークス構造と密接な関係があることから、コークスの気孔構造や組織構造、更には炭素質の結晶構造などに関してこれまで多くの研究がなされてきている¹⁻⁶⁾。しかしながら、従来の研究の多くは、コークスの平均的構造から種々の検討がなされている。先に述べたように、コークスは様々な炭素質と無機物が複雑に混合したものである。したがって、コークス構造を本質的に理解し、コークスの諸特性と関連付けるためには、コークスの局所構造を明らかにすることにより、コークスのマクロ構造との関係を吟味することが重要と考えられる。そこで本研究では、コークスから局所部をハンドピッキングにより任意にサンプリングし、その炭素構造を解析した。

2. 実験

2.1 試料

本研究に用いた試料は、Goonyella炭（粘結炭，以下Goと略記）およびEnshu炭（非微粘結炭，以下Enと略記）を出発原料とし、小型乾留炉（炭化室寸法132 mm×456 mm×655 mmH）を用いて乾留したセミコークスとコークスである。Table 1に、Go炭とEn炭の工業分析値および元素分析値を示す。また、乾留条件は以下の通りである；（昇温速度；10°C/min，装入重量；10 kg，装入炭密度；0.7 t/m³，装入炭粒度；<3 mm 85 wt%）。セミコークスは、炭中温度が600°Cになるように、また、コークスは炭中温度が900°Cになるように乾留炉温度を制御して作製した。塊状コークスから切り出したコークス片をエポキシ樹脂に包埋した後、表面を研磨し、ハンドピッキング用試料とした。

2.2 実験手順

ハンドピッキングによる微小コークス試料片の作製は以

Table 1. Analysis of coal.

coal	Ultimate analysis (wt% d.a.f.)					Proximate Analysis (wt% d.b.)		
	C	H	N	S	O	Ash	F.C.	V.M.
Goonyella (Go)	88.0	4.9	1.9	0.5	4.7	8.5	67.1	24.4
Enshu (En)	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6	8.2	55.9	35.9

F.C.; fixed carbon V.M.; volatile matter

平成17年7月1日受付 平成17年11月4日受理 (Received on July 1, 2005; Accepted on Nov. 4, 2005)

* 群馬大学工学部 (Department of Biological & Chemical Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu 376-8515)

* 2 三菱化学 (株) 炭素事業部 (Carbon Products Department, Mitsubishi Chemical Corporation)

* 3 JFEスチール (株) (JFE Steel Corporation)

下の通りである。まず、金属顕微鏡（Olympus社製；BX-51M）を用いて、コークス片の光学特性を観察した。次に、元素分析装置付き走査型電子顕微鏡SEM-EDS（島津製作所社製；SS-550およびEDAX社製；Phoenix）を用いて、先に金属顕微鏡で観察した視野と同一視野のコークス表面構造の観察と含有金属の元素分析を行い、サンプリングポイントを決した。金属顕微鏡下において、所定箇所をマニピュレーターによって操作されるカッターで削り取った。その際、コークス表面にグリセリン水溶液を滴下することによりコークス微粒子の飛散を防止した。削り取ったコークス微粒子をグリセリン水溶液と共に採取し、Si単結晶上に、マウントし、グリセリン水溶液を水またはメタノールで洗浄除去することにより、局所分析用試料片を作製した。コークス試料片は、コークス組織毎に25個以上採取した。

サンプリングしたコークス微粒子の炭素質構造は、主に、高感度な検出法（イメージングプレート）を採用した微小領域X線回折（理学社製；RINT RAPID）により検討した。

3. 結果および考察

3.1 微小領域X線回折に及ぼす粒子径の影響

従来、炭素の結晶性評価法の一つとして、粉末X線回折が用いられてきた¹⁻³⁾。粉末X線回折法では、試料が100 μm以下になるように、できるだけ細かく粉碎する必要があるが、ハンドピッキングで採取した試料では、粒子径の均一化を図ることができない。そこで、コークスの局所炭素質構造解析に先立ち、微小領域XRDにおよぼす粒子径の影響について、モデル物質として粗製黒鉛を用いて検証した。

ハンドピッキング法によりサンプリングしたコークス微粒子のサイズは、およそ100~300 μm程度であったので、粗製黒鉛をメノウ乳鉢で粉碎し、106~150 μm、150~250 μmおよび250 μm以上の粗製黒鉛粒子を一つずつ測定した。また、比較検討対象として、45 μm以下に微粉碎した試料を用いて粉末XRD法による測定を行った。コークス結晶性評価は、炭素質の結晶性評価に一般的に用いられる(002)格子の面間隔 $d_{(002)}$ 値とc軸方向の結晶子径Lc値の比較により行った。なお、結晶子径はシェラーの式により算出した。結果をTable 2に示す。

$d_{(002)}$ 値については、本実験範囲におけるいずれのサイズの粒子においても3.40~3.41と差異は小さい。また粉末XRD法による測定結果、 $d_{(002)}=3.40$ に一致しており、微小領域XRD測定でも評価可能であることがわかった。一方、Lc値については、粉末XRD法により測定した場合と、単一粒子とを測定した場合とでは著しく異なる。これは、単一粒子の場合、シグナル強度が極端に低くなることに起因

Table 2. Influence of particle size on cristallinity evaluation.

particle size [μm]	$d_{(002)}$ [Å]	Lc [Å]
<i>single particle measurement</i>		
106-150	3.40	31.2
150-250	3.40	32.1
> 250	3.41	32.6
<i>powder diffraction method</i>		
< 45	3.40	145.1

するものと考えられる。しかしながら、粗製黒鉛の場合、測定範囲内における差は約1.5 Å以内であるのに対し、実サンプルでは、後述するように試料によって平均値で3~数Å以上の差が認められることから、炭素網面の積層に関する何らかの情報が反映されているといえる。そこで、Lc値については次節以降、参考値として相対比較に使用する。

3.2 各種コークスにおける炭素質構造の違い

コークス原料となる石炭の粘結性や乾留温度によって、得られたコークス中の炭素の結晶性が大きく異なることはよく知られている⁷⁻⁹⁾。例えば、大谷ら⁸⁾は、19種類の石炭を、1000~2000°Cの範囲で乾留して得られたチャーの炭素質構造を粉末XRD法により評価し、炭素含有率が高い石炭ほど、また、高温で乾留するほど黒鉛化が発達することを報告している。しかしながら、これらは粉末XRD法により平均化された情報であり、様々な組織および鉱物質等が混在するコークスの局所構造を直接的に反映するものではない。

そこで本研究では、炭素含有率の高いGo炭と低いEn炭の高温乾留で得られたコークス及び低温乾留で得られたセミコークスからハンドピッキング法により微小粒子をサンプリングし、各種コークスにおける炭素質結晶性の分布の程度を検討した。Fig. 1にGo炭コークスおよびEn炭コークスの光学顕微鏡像の一例を示す。コークス片には、様々なコークス組織が混在している。これらの組織を種類別に認識しながら、任意にサンプリングした。図中の円が、サンプリングした箇所の例である。Fig. 2にGo炭コークスとEn炭コークスの微小粒子ごとの $d_{(002)}$ 値およびLc値の個数頻度分布を示す。粘結炭であるGo炭から焼成したコークスでは、非微粘結炭であるEn炭のものに比べ、 $d_{(002)}$ 値は小さい領域に、またLc値は大きい領域に分布する。Table 3に示すように、 $d_{(002)}$ 値およびLc値の平均値はそれぞれ $d_{(002)}$ 値；Go<En, Lc値；Go>Enであり、Go炭コークスの方がより結晶化していることを意味する。個数頻度分布からは、Go炭コークスにおいては、 d 値もLc値も狭い領域に分布しているのに対し、En炭コークスでは、広範囲に分布しているのがわかる。すなわち、粘結炭ではいずれの部位もほぼ一様に結晶化し、非微粘結炭では場所によって結晶化の程度が異なることが、炭素質の局所構造解析により明らかになった。

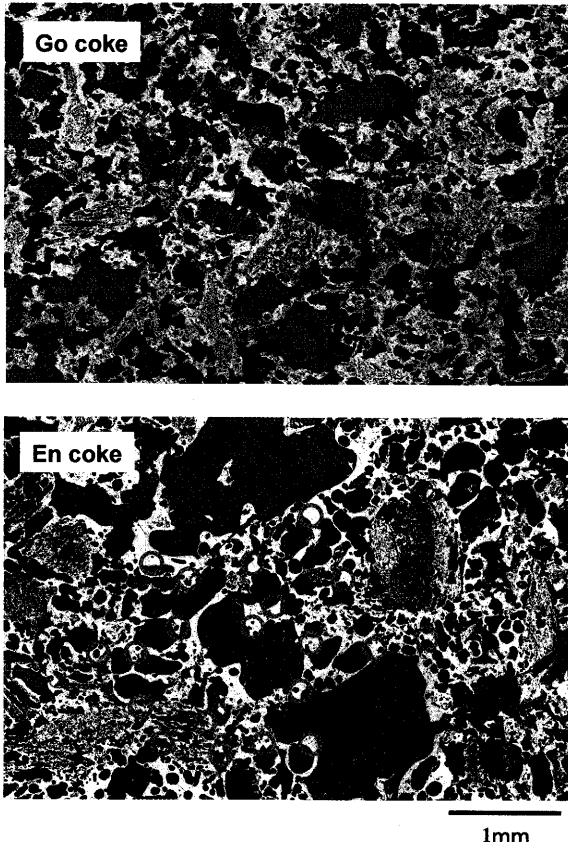


Fig. 1. Optical microscope images.

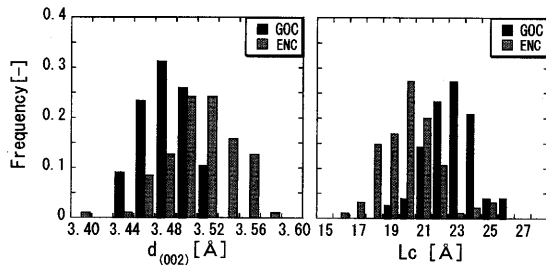


Fig. 2. The effect of coal type on crystallinity.

Table 3. The difference of crystallinity between various samples.

	$d_{(002)}$ [Å] average (dev.)	Lc [Å] average (dev.)
Go coke	3.47 (0.0238)	22.06 (1.57)
Go semi-coke	3.53 (0.0640)	16.31 (2.31)
En coke	3.50 (0.0313)	19.82 (2.68)
En semi-coke	3.67 (0.198)	16.45 (4.10)

*Kyotani et al.*¹⁰⁾

Go coke*	3.43	-	18	-
En coke*	3.48	-	13	-

*heat treated at 1000°C

Table 4. The porosity and mean wall thickness of various samples.

	porosity (%)	wall thickness (mm)
Go coke	46.6	0.101
Go semi-coke	54.1	0.117
En coke	49.9	0.112
En semi-coke	51.0	0.121

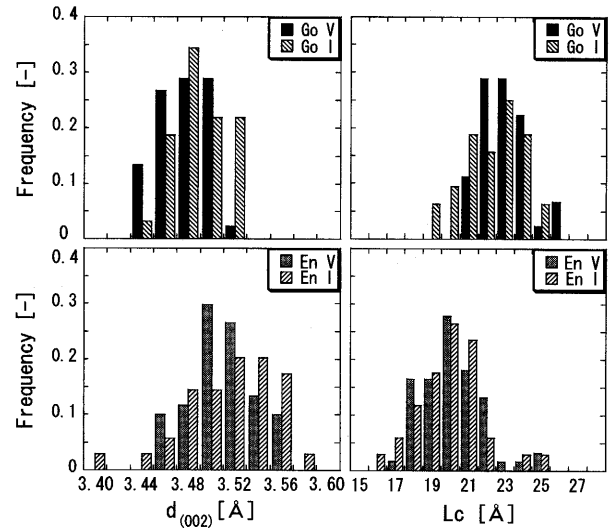
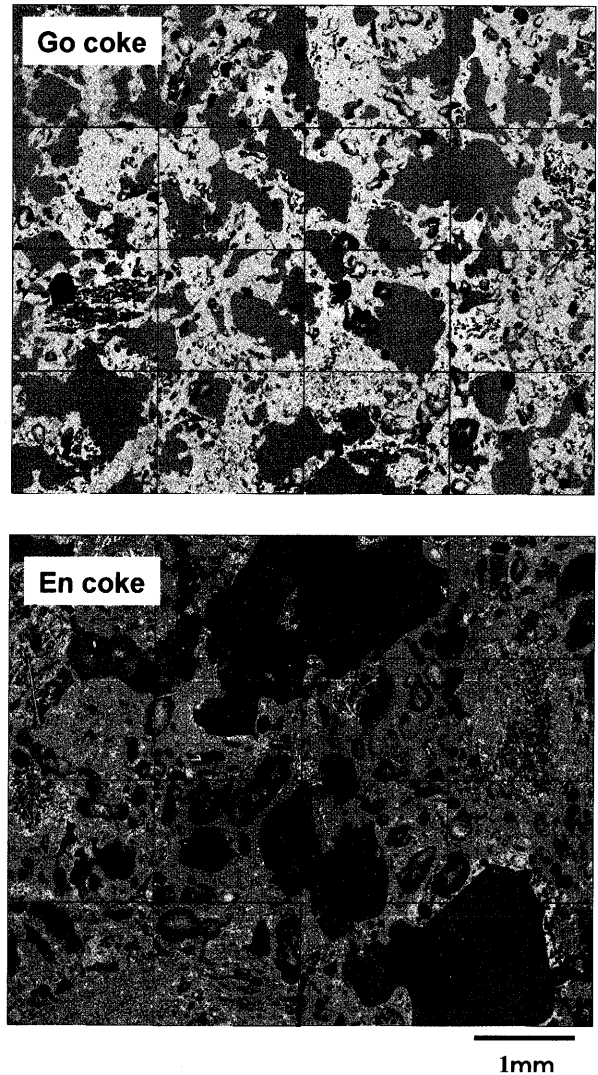


Fig. 3. The effect of maceral type on crystallinity.



Initial-setting color

■ C ■ Si, Al ■ Na, K, Fe, Ti etc.

Fig. 4. SEM-EDS mapping images.

セミコークスは、いずれの炭種においてもコークスに比べて結晶化の程度は低く、乾留温度が600°Cから900°Cへと上昇するのに伴い、面間隔が狭くなり、積層数が増えることがわかる。また、 $d_{(002)}$ 値やLc値の変化の程度や標準偏差から、Go炭コークスにおいては、軟化溶融後、再固化段階に入る600°C程度で比較的均一な積層構造が形成されるのに対し、En炭コークスにおいては、さらに高温の領域で結晶化が進行するものと推測される。

また各試料において、気孔の大小に着目し、気孔周りの炭素質の結晶性を比較検討したが、本実験条件範囲内では顕著な違いは認められなかった。顕微鏡写真の画像解析より気孔率及び気孔壁厚みを算出した結果、炭種及び乾留温度によってわずかながら差異があることがTable 4からわかる。コークス塊の強度には、気孔率や気孔・亀裂の分布などの物理的要因と、炭素質の結晶性およびその分布などの化学的物理的要因が密接に関与することが予想され、今後より詳細な検討が必要である。

3.3 光学組織別に見た炭素質構造

コークス化性には、原料である石炭中のマセラル分布が重要であること、また、原炭中のマセラルはコークス化過程において、等方性組織やモザイク、リーフレットなどのコークス組織になることが知られている。本実験で用いた手法によれば、コークス組織毎に結晶性を評価することが可能である。そこで、Go炭コークスとEn炭コークスから、ビトリニット由来（添え字Vで表記）およびイナーチニット由来（添え字Iで表記）の組織を区別してサンプリングし、結晶性を評価した。結果をFig. 3に示す。 $d_{(002)}$ 値とLc値のいずれも、石炭種による差ほど、ビトリニット由来とイナーチニット由来とで差異は無い。Go炭コークスにおいては、わずかにビトリニット由来組織のほうが $d_{(002)}$ 値が低くLc値が高い、すなわち、結晶性が高いことがわかる。また、En炭コークスにおいては、イナーチニット由来の部分に比べ、ビトリニット由来組織の方がわずかに分布範囲が狭く、結晶性がやや均質であることがわかる。また、同じグループに分類されたマセラル間でも、粘結炭と非微粘結炭とでは $d_{(002)}$ 値とLc値の分布範囲が異なり、本質的に結晶性が異なることがわかった。

3.4 石炭含有無機物とコークス中炭素質構造の関係

石炭には、 SiO_2 や Al_2O_3 の他、FeやCaの化合物など無機物が含有されている。これまでに、炭素の黒鉛化に対する無機物の影響について、多数報告されている。大谷ら¹¹⁾は、無機物による触媒黒鉛化作用について系統的に調査し、特にFeやCo、Niなど遷移金属の触媒黒鉛化作用が高いこと、また、金属の化合物形態によって黒鉛化作用の程度が異なることを明らかにしている。そこでSEM-EDSを用いて、Go炭コークスおよびEn炭コークス中の鉱物質をマッピング分析してサンプリング箇所を特定し、その炭素質構造を微小領域XRDで測定した。結果をFig. 4およびFig. 5に示

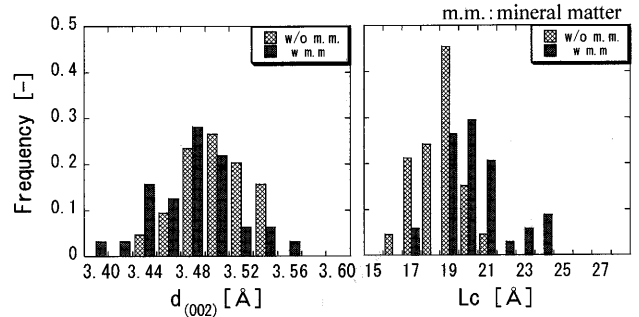


Fig. 5. The effect of coexistence of mineral matter on crystallinity (En coke).

Table 5. The relation between inorganic compounds included and crystallinity.

	Go coke		En coke	
	$d_{(002)}$ [Å]	Lc [Å]	$d_{(002)}$ [Å]	Lc [Å]
Si/Al/O-rich	3.46	24.3	3.54	17.5
Fe/S-rich	3.43	27.2	3.52	24.1
Ti/O-rich	3.42	26.4	3.51	22.3

す。Fig. 4中、赤や紺、茶色などで彩られている部分が鉱物質を多く含有する部分である。AlとSiを含む部分およびNa、K、Fe、Tiなどを含む部分の初期設定色を、それぞれ赤色および青色とした。表示されている色は各成分の割合に応じた合成色であり、赤の色調が強い部分はSiやAlを多く含み、青味が強いほどKやFe、Tiなどの金属を多く含むコークス組織であることを示す。Go炭コークスでは鉱物質に由来する組織が満遍なく微分散しているのに対し、En炭コークスでは鉱物質が偏在している。En炭コークスについて、鉱物質を含有する組織と含まない組織を採取し、鉱物質の共存の有無による炭素質の結晶性を比較したところ、鉱物質が共存する組織では、 $d_{(002)}$ は比較的小さい範囲に、またLc値は比較的大きい範囲に集中している(Fig. 5)。そこで、SEM-EDS分析により検出された主な無機物3種(Si/Al/O-rich、Fe/S-rich、Ti/O-rich)に着目し、それらを含むコークス組織の $d_{(002)}$ 値とLc値を求めた(Table 5)。その結果、遷移金属を含むFe/S-richやTi/O-richの部分では、Lc値がGo炭コークス、En炭コークス共に高い。これらの箇所における透過型電子顕微鏡観察においても、高度に配向した黒鉛層が認められ、黒鉛化が促進されることがわかった。

以上のことより、コークスの結晶性は有機質そのものの結晶化のしやすさに加え、鉱物質の種類や分散の程度に影響されることが確認された。

4. 結論

(1) 金属顕微鏡-マニピュレーターを用いたハンドピッキング法を開発し、コークス表面から任意の局所部分のコークス微粒子をサンプリングすることができた。

(2) 微小領域X線回折装置の特性をモデル物質により検証することで、従来の粉末X線法で評価するようにコークスの局所炭素構造を評価することが出来た。

(3) コークスの局所炭素質構造解析により、粘結炭と比微粘結炭では、平均的な結晶化度が異なるだけでなく、その分布の程度が異なることが明らかになった。

(4) コークスの結晶性は、有機質そのものの結晶化のしやすさに加え、鉱物質の種類や分散の程度に影響されることが確認された。

本研究は、劣質炭対応型コークス化技術研究会における成果によるものである。ここに記して、謝意を表す。

文 献

- 1) H.E.Blaiden, J.Gibson, H.L.Riley: Proc. Conf. on Ultrafine Structure of Coals and Cokes, BCURA, London, (1943), 176.
- 2) J.B.Nelson: *Fuel*, **33** (1954), 381.
- 3) P.B.Hirsh: *Proc. R. Soc.*, **A226** (1954), 143.
- 4) J.N.Rouzand: *Fuel*, **173** (1994), 795.
- 5) J.N.Rouzand: *Fuel Process Technol.*, **20** (1988), 143.
- 6) X.Bourrat and A.Oberlin: *Fuel*, **165** (1985), 1490.
- 7) A.Oya and H.Marsh: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 309.
- 8) A.Oya, T.Fukatsu, S.Otani and H.Marsh: *Fuel*, **62** (1983), 502.
- 9) G.A.Pitt: *Coal and Modern Coal Processing*, ed. by G.I.Pitt *et al.*, Academic Press, London, (1979), 69.
- 10) T.Kyotani, Q.-H.Yang, K.Matsuoka, K.Matsui, K.Fukada and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 748.
- 11) A.Oya and S.Otani: *Carbon*, **17** (1979), 131.