

コークス気孔形成メカニズムの解析とモデル化

坂西 欣也*・花岡 浩司*²・深田 喜代志*²・愛澤 禎典*³

Visualization and Modeling of Coke Pore Formation Mechanism

Kinya SAKANISHI, Koji HANAOKA, Kiyoshi FUKATA and Sadayoshi AIZAWA

Synopsis : Formation mechanism of coke pores is investigated based on the visualization and digital treatment of laser microscopic observation in order to estimate porosity of cokes prepared from coking and non-coking coals including their blended coals under various conditions. The estimated porosity of the cokes by multi-layered image analysis was well correlated with the coke properties including mechanical strengths previously evaluated, successfully revealing the influences of the different heating rate during carbonization and the different blending ratios on their changes, although the estimated values of the porosity by the multi-layered image analysis method were a little bit lower compared to their real values measured by JIS method. Modeling of coke pore formation in the relation to the mechanical strength is discussed based on the above results.

Key words : laser microscope; pore formation mechanism; coke porosity.

1. 緒言

コークスは、石炭の軟化・熔融過程を経た再固化後のセミコークスが1000°C前後で仮焼されることによって、塊強度を発現することが知られている。これまで、ドラム強度、ミクロ強度、気孔率、密度、引っ張り強度、CO₂ガス化反応性等の物性データからコークスの強度や品質が評価されてきた¹⁻⁶⁾。しかしながら、石炭の400°C前後への加熱によって開始する軟化熔融、最高流動・発泡を経て再固化し、セミコークスの炭化、仮焼反応が進行することから、石炭の軟化熔融と引き続き再固化過程におけるコークス組織、気孔生成メカニズムを明らかにすることは、上述したコークス強度等のマクロ物性の発現機構を理解する上で非常に重要である。このような目的の達成には、600°C程度までの熱処理で生成するセミコークスの粒子内、粒子間の熔融・融着状況、ならびに600~1000°Cでのセミコークスの化学構造変化ならびにコークスの微細組織変化を追跡する必要がある。

これまでに、著者らはセミコークス調製時の昇温速度、粘結炭/微粘結炭配合比のコークス強度に及ぼす影響を把握するため、石炭粒子界面、熔融/非熔融、等方性/異方性領域界面を高分解能電子顕微鏡等により観察し、セミコークスの亀裂生成の様相と気孔率、強度発現との相関関係を調べた結果、コークスの塊強度は、再固化後の炭化、仮焼反応に伴う収縮による亀裂形成だけでなく、軟化熔融後の流動・発泡状態を経由して再固化前後に生成する気孔

の形状や大きさ等によっても大きな影響を受けていることが示唆された⁷⁾。

また、原料石炭の炭化性とコークスの生産性および品質に影響する炭化条件のうち、昇温速度や石炭の充填密度は一定範囲で制御できるものの、同時に使用する石炭の種類、活性成分量、粒度、充填密度、あるいは乾燥度(水分調整)、脱灰、予熱処理等の前処理も、コークス物性に大きく影響することが知られている⁸⁻¹²⁾。石炭の軟化熔融、流動、発泡、再固化現象を伴う炭化反応において、加熱時の軟化・熔融により石炭粒子の粘結が促進され、ガス・揮発分の発生を伴いながら再固化して、さらに炭化・仮焼によりコークスが生成する。生成コークスは、原料石炭の性状(石炭化度、揮発分量、熔融性等)、粒度、充填密度だけでなく、熱履歴(予熱処理、昇温速度、雰囲気・圧力等)の影響を大きく受ける。従って、再固化直後のセミコークスの炭化反応における炭素ミクロ組織の形成メカニズムと気孔生成、亀裂進展の様相を的確に把握することが、コークスの塊強度等のマクロ物性の発現機構を解明する上で非常に重要である。

本研究では、石炭の凝集構造緩和、軟化熔融、及び最高流動、膨張・発泡状態を経た再固化過程におけるコークスの基質を形成するミクロ組織と気孔の形成メカニズムを明らかにし、凝集構造緩和と軟化熔融を表現した分子構造とミクロ組織成分の動的変化に基づいた新しいコークス化モデルを提案することを目指して、次のような研究を行った。

平成17年7月1日受付 平成17年9月6日受理 (Received on July 1, 2005; Accepted on Sep. 6, 2005)

* (独)産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2-2-2 Suehiro Kure Hiroshima 737-0197)

*² JFEスチール (株) (JFE Steel Co.)

*³ 住友金属工業 (株) (Sumitomo Metals Co.)

- 1) 石炭の再固化前後のコークス化における気孔形成、亀裂生成メカニズムの解明
- 2) 再固化過程のコークス気孔形成及び強度発現モデルの提案

2. 実験の方法

2.1 コークス試料調製

石炭試料として、粘結炭のグニエラ炭 (G炭)、及び非・微溶融炭のウィットバンク炭 (W炭)、エンシュウ炭 (E炭) を用いた。それらの分析データを Table 1 にまとめた。

単味炭及び非・微溶融炭リッチ配合炭 (G/W=3/7, G/E=3/7; 重量比) は、ペレット状に成型 (充填密度: 約 1.2, 試料粒度: 60メッシュ以下; 約 250 μm 以下) した後、粘弾性測定装置を用いて、3°C/min あるいは 80°C/min の昇温速度で 600°C まで加熱した。その熱処理炭を冷却後取り出し、80°C で真空乾燥した後、マッフル炉を用いて、アルゴン気流下、10°C/min の昇温速度で加熱し、1000°C で 1 時間保持してコークス試料を調製した。

G炭及びE炭から、試験炉 (住友金属工業) を用いて、炭中温度をコントロールした連続加熱コークスのクエンチ (急速冷却) 試料を調製した。

2.2 試料コークスのレーザー顕微鏡観察と気孔率の推算

上述したような種々の加熱条件で調製したコークス試料を、カラーレーザー顕微鏡により二次元および三次元画像観察を行い、100倍前後の比較的低倍の二次元画像を深さ方向の異なる条件で3点以上撮影し、各二次元画像の二値化画像解析によって得られる気孔率を平均することによって、各コークス試料の気孔率を推算した。その際、二値化処理で、白い部分 (石炭粒子) と黒い部分 (空隙) を判別して、黒い部分の割合を気孔率とした。また、三次元レーザー顕微鏡画像解析の際、深さ方向の分解能を 1 μm 単位で3点以上撮影し、各々の白黒二値化画像から上述したように気孔率を推算し、それらを平均することによって、気孔率を推算した。

3. 結果と考察

3.1 各種コークス試料のレーザー顕微鏡観察

種々の条件で調製したコークス試料の主なレーザー顕微鏡写真を Fig. 1~5 に示している。600°C までの昇温速度や劣質炭配合によって、石炭粒子間の溶融・融着性が大きく異なっている様子が明瞭に判る。一例として、Fig. 1 には、G単味炭から高速昇温炭化で調製したコークスのレーザー顕微鏡写真を示している。レーザー顕微鏡写真では、光学顕微鏡のように、試料を樹脂埋め・研磨していないので、石炭粒子の3次元的な溶融・融着の様子とともに、気孔が

Table 1. Some properties of coals used in the present study.

	C	H	N	S	O(diff)	H/C	Ash	VM	FC	MFT	MF
	[mass%, daf base]					(-)	[mass%, db]		[°C]	Log[ddpm]	
Goonyella(G)	88.0	5.0	1.9	0.5	4.7	0.68	8.5	24.4	67.1	457	3.0
Witbank(W)	82.5	5.0	2.0	0.7	9.8	0.72	7.5	32.7	59.8	431	0.85
Enshu(E)	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6	0.75	8.2	35.9	55.9	431	1.6



Fig. 1. Laser-micrograph of cokes derived from G coal.

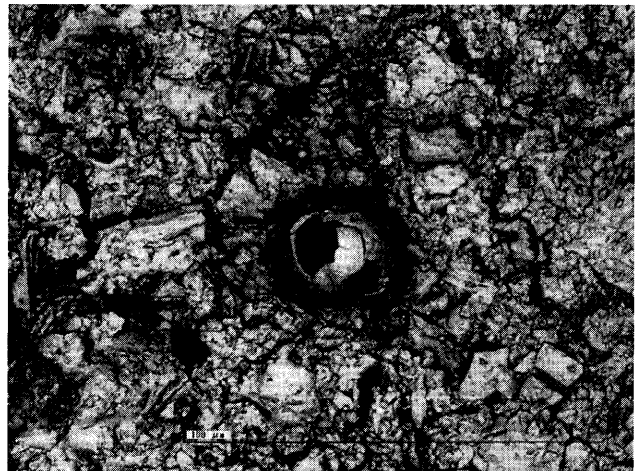


Fig. 2. Three-dimensional laser-micrograph image of cokes prepared from G coal by slow-heating carbonization.

発泡して破裂したような形跡が立体的に観察できる点が大々な特徴である。

Fig. 2 に示した 3°C/min の遅い昇温速度の場合は、劣質炭リッチ配合炭では、石炭粒子の溶融・融着が充分でないため、角張ったイナート粒子が残存している様子が明らかである。一方、80°C/min の高速昇温炭化処理したコークス (Fig. 3) では、600°C までの加熱過程で充分な石炭粒子間の溶融・融着が進行するため、角張ったイナート粒子は殆ど存在せず、劣質炭リッチ配合のため軟化溶融に伴う発泡も



Fig. 3. Laser-photograph and visualized image of cokes prepared from G coal by rapid-heating carbonization.

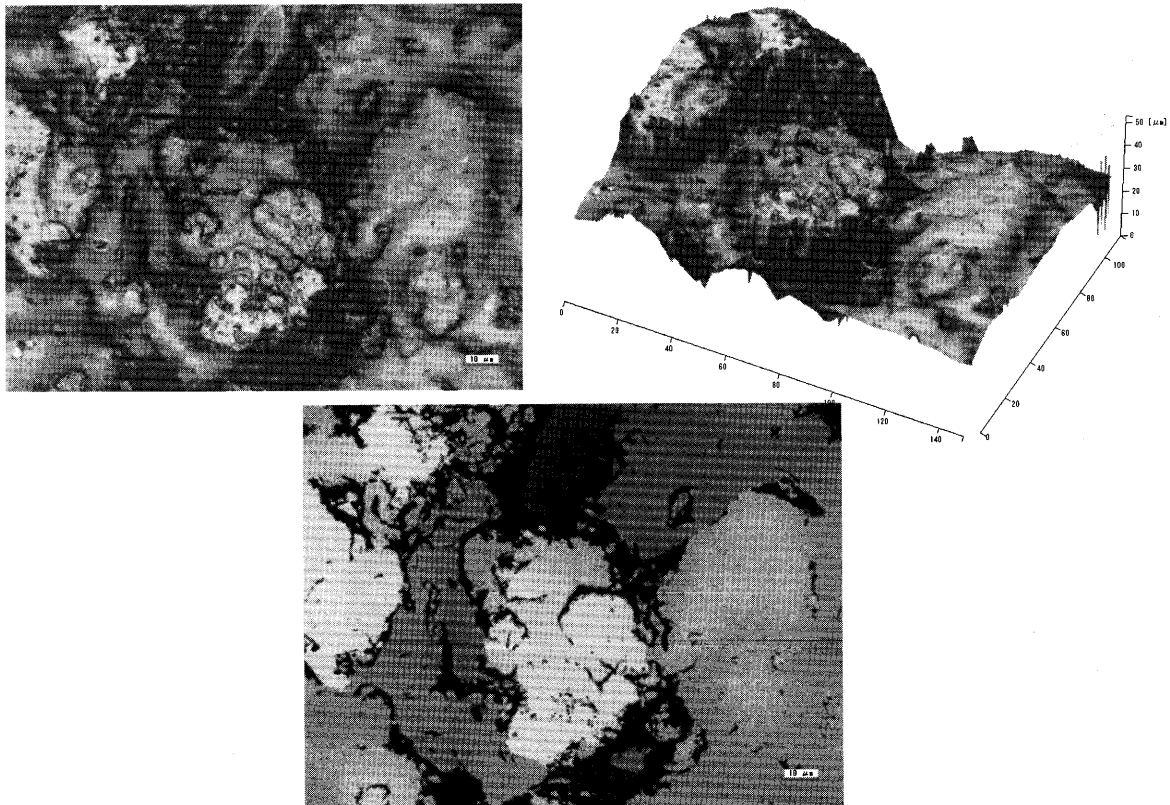


Fig. 4. Two- and three-dimensional laser-photographs of cokes prepared by rapid-heating rate carbonization of blended coal (G/W=3:7; 80°C/min to 600°C).

適度に抑制されて、比較的緻密なコークスが生成している様子が伺える。

Fig. 4には、さらに1000°Cで仮焼したコークス (G/W=30:70; 600°Cまで80°C/minの高速昇温) の3次元顕微鏡写真を示した。600°Cまでの高速昇温炭化の効果で、1000°C仮焼後も殆ど亀裂が進展していない様子が判る。一方、Fig. 5に示した3°C/minの遅い昇温速度で調製した劣質炭リッチ配合炭(G/W=30:70)では、軟化溶解していないイナータ成分が残存しており、その周辺に亀裂や気孔が発生し、残存している様子が伺える。

3.2 レーザー顕微鏡画像解析による気孔率の推算

Table 2及び3に、3次元レーザー顕微鏡写真(それぞれ500倍及び100倍)の2次元写真サンプリングによって推算した気孔率をまとめた。二値化画像によって評価した気孔率は、Fig. 6に比較して示したように、低倍率の100倍の方がやや大きめであったが、実測の気孔率(JIS法; 逆井先生ご提供)と比べるとまだ小さい気孔率に留まっていることが判った。レーザー顕微鏡の3次元画像では、その二次元化による二値化解析が試料の平面性に左右され易いため、数 μ 前後の比較的小さい気孔を有する箇所(各試料

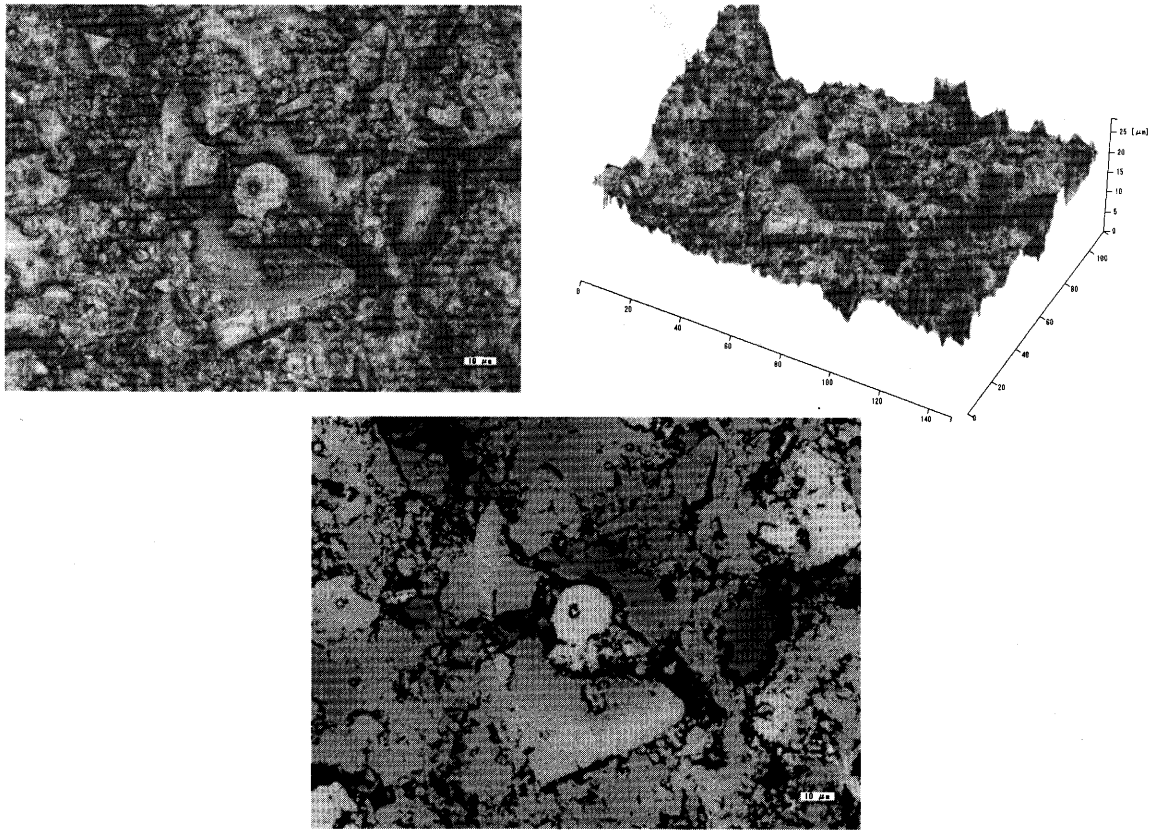


Fig. 5. Two- and three-dimensional laser-photographs of cokes prepared by slow-heating rate carbonization of blended coal (G/W=3:7; 3°C/min to 600°C).

Table 2. Estimated porosity of cokes from their multi-layered laser-photographs (500 magnification).

Coal ratio	Coke yield (mass%)	Heating rate (°C / min)	Estimated area (-)	Estimated porosity (-)
G 100	84	3	0.65	0.36
G 100	81	80	0.51	0.48
G30:W70	79	3	0.70	0.32
G30:W70	80	80	0.66	0.36
E 100	82	3	0.68	0.40
E 100	79	80	0.59	0.38
G30:E70	83	3	0.69	0.35
G30:E70	82	80	0.66	0.37

1) Calcination: 1000 °C, 10 °C/min, 1 h, Ar flow

Table 3. Estimated porosity of cokes from their multi-layered laser-photographs (100 magnification).

Coal ratio	Coke yield (mass%)	Heating rate (°C / min)	Estimated area (-)	Estimated porosity (-)
G 100	84	3	0.62	0.38
G 100	81	80	0.49	0.51
G30:W70	79	3	0.65	0.35
G30:W70	80	80	0.60	0.40
E 100	82	3	0.59	0.41
E 100	79	80	0.58	0.42
G30:E70	83	3	0.61	0.39
G30:E70	82	80	0.57	0.43

1) Calcination: 1000 °C, 10 °C/min, 1 h, Ar flow

の測定点数は6~10点で、気孔率の誤差は±5%程度であった)の写真撮影を行ったことが、その原因の一つと考えられる。

Fig. 7及び8に、各々昇温速度の異なる条件での600°C熱処理後に1000°Cで調製した仮焼コークスの気孔率変化に対する劣質炭配合の影響を示した。3°C/minの昇温速度で600°C熱処理した場合(Fig. 7)は、G単味炭では、600°Cのセミコークス化過程から1000°Cの炭化・仮焼過程に大きく気孔率が減少している傾向が見られるのに対して、E単

味炭では、炭化・仮焼前後による気孔率の変化はかなり小さくなっている。また、劣質炭リッチ配合炭(G30/W70あるいはG30/E70)では、前者の組み合わせではより大きく気孔率が減少しており、同じ配合割合でも劣質炭の種類によって生成コークスの性状が異なることを示唆している。一方、80°C/minの昇温速度で600°C熱処理した場合(Fig. 8)は、単味炭でも劣質炭リッチ配合炭でも同様の傾向が見られたが、気孔率の減少度合いが大きく異なっており、特に、コークス成型体がより緻密で、強固であった

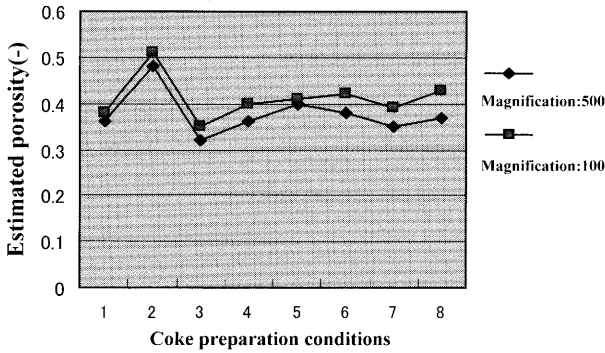


Fig. 6. Comparison of estimated porosity of cokes by multi-layered laser-photographs of different magnifications.

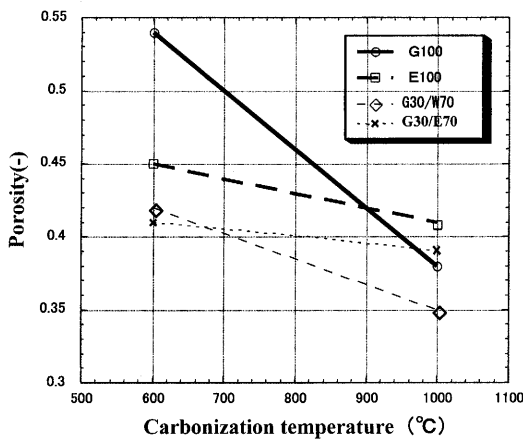


Fig. 7. Influences of coal blending on the change in the estimated porosity of cokes prepared by slow-heating rate carbonization.

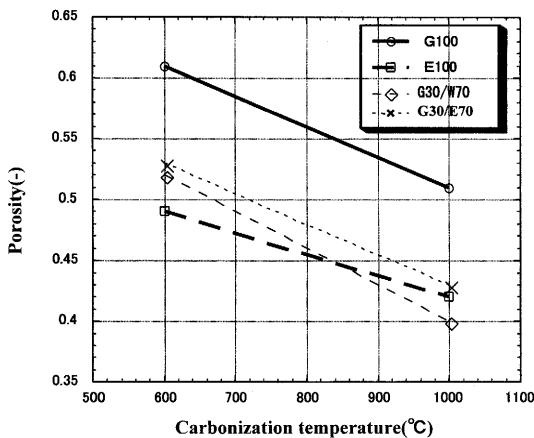


Fig. 8. Influences of coal blending on the change in the estimated porosity of cokes prepared by rapid-heating rate carbonization.

G30/W70, G30/E70の配合炭やE単味炭では、気孔率が0.4~0.42程度に集約している傾向が見られた。

3.3 G炭及びE炭コークスのクエンチ試料のレーザー顕微鏡観察

住友金属・総研の試験炉で調製したG炭及びE炭コークスのクエンチ試料の概観と各切断部位の温度範囲、ならび

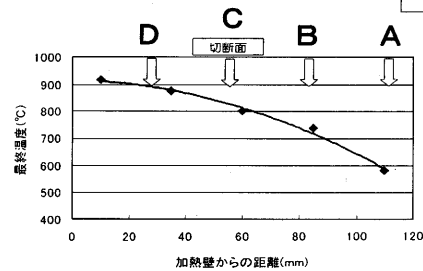
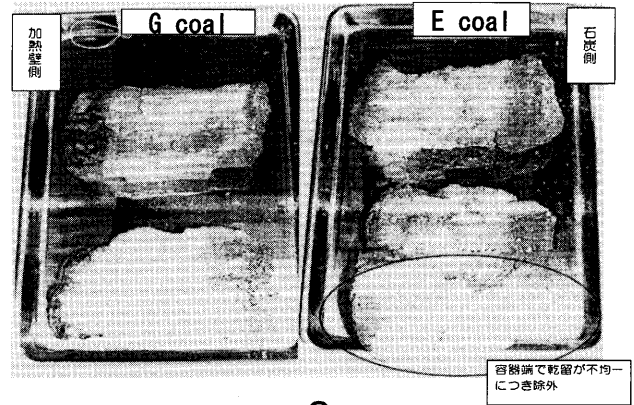


Fig. 9. Sampling sites of cokes prepared from G and E coal by quick quenching method using a test oven.

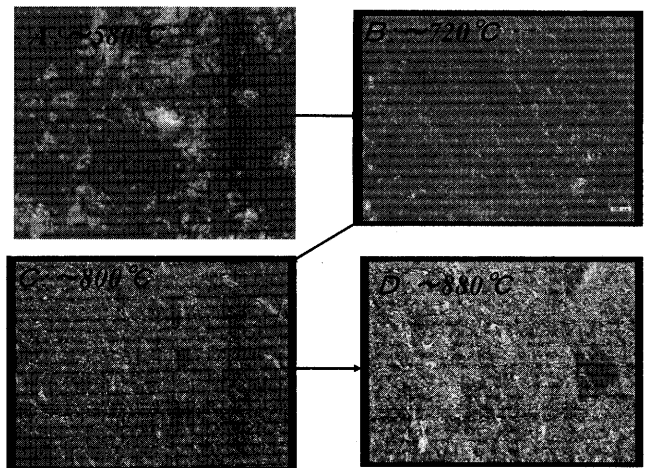


Fig. 10. Laser-photographs of coke prepared from carbonization of G coal followed by quick quench method.

に顕微鏡観察面をFig. 9に示した。A, B, C, 及びDの顕微鏡観察面は、それぞれ580°C, 720°C, 800°C, 及び880°C付近のコークス断面である。

Fig.10に、G単味炭コークスのクエンチ試料のレーザー顕微鏡写真(A~D)を示した。一般的な傾向として、A: 580°C付近は再固化直後、B: 720°C付近は炭化反応の進行、C: 800°C付近は脱水素縮合の進行、D: 880°C付近は仮焼反応の進行する温度域であり、それぞれAでは気孔発生が活発に起こっている、Bでは気孔が残留している状況、Cでは収縮、さらにDではコークス組織の緻密化が起こっている様相が伺える。このことから、気孔と基質の面積比が熱処理温度によって変化していると推定される。

Fig.11には、E単味炭コークスのクエンチ試料のレー

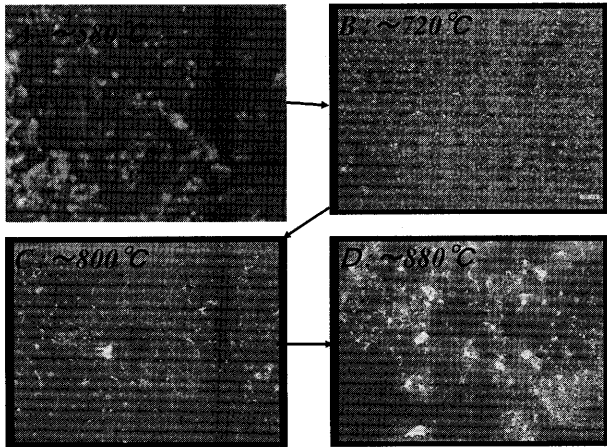


Fig. 11. Laser-photographs of coke prepared from carbonization of E coal followed by quick quench method.

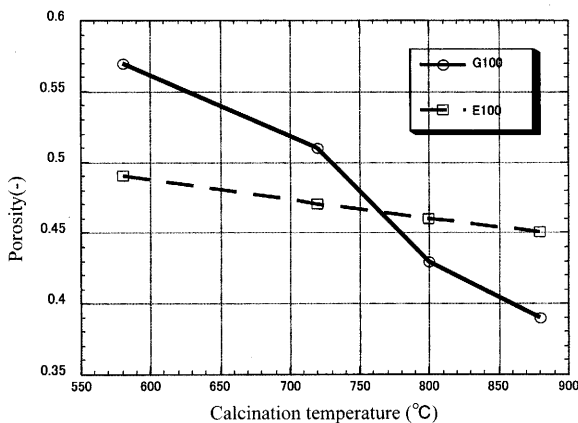


Fig. 12. Influences of heating temperatures on the porosity of cokes prepared by carbonization and quick quench method from G coal and E coal.

ザー顕微鏡写真(A~D)を示した。E炭のような非微熔融炭の場合は、Aの再固化直後では気孔が溶融していない石炭の一次粒子間で分散して発生しており、Bの炭化反応時では気孔の残留と亀裂生成が認められ、Cの脱水素縮合過程では収縮があまり進行せず、さらにDの仮焼過程ではコークス組織の緻密化が殆ど進行していない様子が伺える。

Fig.12に、E炭及びG炭コークスのクエンチ試料の気孔率に対する熱処理温度の影響を示した。G炭コークスでは、再固化直後に大きく発泡し、さらに熱処理温度を上げると徐々に収縮し、気孔率0.4程度まで緻密化している傾向が見られている。一方、E炭コークスの場合は、再固化後から加熱温度の上昇とともに徐々に気孔率が減少し、若干収縮するものの、900°C付近での気孔率は0.45程度にとどまっている。実測の気孔率の変化は、Fig.11ほど大きくはないことが逆井教授より報告されているが、レーザー顕微鏡による画像解析で推算した気孔率変化の傾向は同様であることから、コークスの気孔率推算法としては妥当な方法であるといえる。ただし、熱処理温度の影響は、今回のクエンチ試料では明確ではなかったが、レーザー顕微鏡画像

$$\ln(TS) = \ln(TS)_0 - K \cdot P$$

TS: Tensile Strength, P: Porosity, K: coefficient

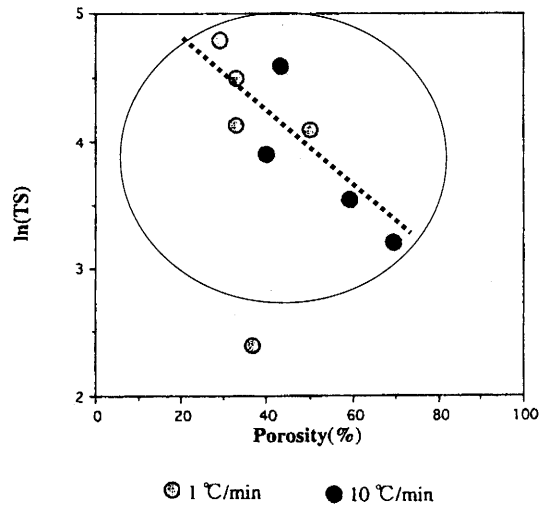


Fig. 13. Relationship between the tensile strength and the porosity of cokes prepared from blended G and W coal at different heating rates.

による気孔率の相対変化は、粘結炭と非粘結炭で明らかな差異が見られた。

また、レーザー顕微鏡によるコークス気孔率の推算では、観察断面の平面性が確保されていれば、コークス試料の表面を研磨することなく、そのまま写真撮影と画像解析が行える点で、簡便な方法であるといえる。

3.4 石炭配合比・昇温速度と推算気孔率に基づいた相対強度の推算法

配合炭におけるコークス強度と気孔率の関係について以前報告した例(Fig.13)では、粘結炭/非粘結炭配合比が0~100、600°Cまでの加熱過程での昇温速度が1~10°C/minの条件で、非粘結炭単独系で、1°C/minの低速昇温の場合を除いて、引っ張り強度と気孔率の間に良好な比例関係があることを示している。基本的には、ある石炭(配合炭を含む)の炭化・仮焼後の基質強度(TS)が気孔率が大きくなるに従って低下していく傾向を示すが、その度合いが石炭の配合比や炭化反応時の昇温速度によって大きく異なっていることが注目される⁷⁾。つまり、劣質炭リッチ配合であっても昇温速度が速いと相殺される傾向が見られている。

このような傾向を考慮した石炭配合比・昇温速度と推算気孔率に基づく相対強度の推算法として、次のような仮定に従って、コークスの相対的な推算強度の比較を試みた。

- 1) 標準値; G炭: 100%, 3°C/min, 気孔率: 0.38のコークス強度を100とする。
- 2) 非粘結炭配合: 20%当り, 気孔率: 約0.01増加, 強度約10%低下
- 3) 昇温速度: 10倍増加で, 気孔率: 約0.03増大, 強度約10%増加, ただし粘結炭100の場合は, 10%低下

Table 4. Examples of relative intensity of cokes estimated based on the relationship between the porosity and the tensile strength.

Coal ratio	Coke yield (mass%)	Heating rate (°C/min)	Estimated porosity(-)	Estimated relative strength
G 100	84	3	0.38	100(base)
G 100	81	80	0.51	~70
G30:W70	79	3	0.35	~60
G30:W70	80	80	0.40	~90
E 100	82	3	0.41	~50
E 100	79	80	0.42	~80
G30:E70	83	3	0.39	~60
G30:E70	82	80	0.43	~90

1) Calcination: 1000 °C, 10 °C/min, 1 h, Ar flow

4) 相対強度は、推算した標準気孔率：0.38からの変動幅によって増減する。

例；G30/W70; 3°C/min, P=0.35の場合、相対強度(RS)は、
2)により、 $100-40 \div 60$

G30/W70; 80°C/min, P=0.40の場合、相対強度(RS)は、
 $100-40+30 \div 90$

このような推算法に従って、種々のコークスの推算気孔率と強度の相対比較を行った例を Table 4 に示した。基本的な傾向として、炭化反応時の急速加熱処理は劣質炭リッチ配合炭や非・微熔融炭単独系で、より緻密で、かつ相対的に高い強度を発現する条件として有望であることが示唆された。

4. まとめ

以上の結果をまとめると、以下のような点が明らかになった。

(1) 固化直後(~600°C)で配合比と昇温速度の影響が顕著で、非・微粘結炭リッチ配合で急速加熱の効果が大き

い。

(2) 粘結炭では、軟化溶融・流動に伴って発生するガスが気孔発生を促進し、その気孔が再固化後の炭化過程でコーク微細組織の形成や収縮による亀裂発生や緻密化に影響する。

(3) 非微粘炭では、再固化前後の気孔生成は少なく、炭化に伴う組織の収縮が不十分で、亀裂形成は見られないが、緻密化しない脆弱なコークスが生成する。

(4) 低倍率レーザー顕微鏡3次元画像の深さ方向への段階的二値化処理によって、コークス気孔率の推算が可能である。

(5) 3次元画像解析による推算気孔率は実際の気孔率より小さめであるが、炭化温度や劣質炭配合の影響は観測できる。

(6) 推算気孔率に基づいた劣質炭配合コークスの機械的強度の予測法を提案した。

本研究は日本鉄鋼協会劣質炭対応型コークス化技術研究会(平成14年~16年、主査：三浦孝一京都大学教授)における研究成果をまとめたものである。研究会からのご支援に対して、心より謝意を表する。

文 献

- 1) J.N.Rouzaud, D.Vogt and A.Oberlin: *Fuel Process. Technol.*, **20** (1988), 143.
- 2) T.Gruber, T.W.Zerda and M.Gerspacher: *Carbon*, **32** (1994), 1377.
- 3) N.Iwashita and M.Inagaki: *Carbon*, **31** (1993), 1107.
- 4) F.Fortin and J.N.Rouzaud: *Fuel*, **72** (1993), 245.
- 5) F.Fortin and J.N.Rouzaud: *Fuel*, **73** (1994), 795.
- 6) J.W.Patrick and A.Walker: *Carbon*, **27** (1989), 117.
- 7) K.Sakanishi, S.Ishida, I.Mochida, T.Kamijo, J.Kiguchi and M.Honma: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 75.
- 8) I.Mochida, A.Shiraki, Y.Korai and T.Okuhara: *Fuel*, **64** (1985), 45.
- 9) I.Mochida, K.Nagayama, Y.Korai and H.Fujitsu: *Coke Circular*, **33** (1984), 99.
- 10) I.Mochida, K.Itoh, Y.Korai and T.Shimohara: *Fuel*, **65** (1986), 429.
- 11) I.Mochida, M.Tasaki, Y.Korai and T.Okuhara: *Fuel Process. Technol.*, **20** (1988), 357.
- 12) 持田 勲, 中川原 寿, 富高賢仁, 光来要三: 第88回コークス特別会要旨集, (1990), 14.