

マイクロX線CTを用いたコークス組織の三次元解析

山本 雄一郎*・柏谷 悦章*²・西村 勝*³・窪田 征弘*⁴

3D Analysis of Coke Microstructure Using μ -X-ray CT

Yuichiro YAMAMOTO, Yoshiaki KASHIWAYA, Masaru NISHIMURA and Masahiro KUBOTA

Synopsis : The performance of coke in blast furnace (BF) used to prefer a high strength and low reactivity, generally. One of the reasons is in the importance of the gas and liquid permeability in BF, which are related to the stable operation of BF. On the other hand, the energy saving on the BF will contribute the decrease of CO₂ emission, because the proportion of CO₂ emission in the iron making field is quite large. To decrease the reducing agent ratio the reaction efficiency in the BF should increase more and more. It is recognized that the reactivity and the strength of coke contradict each other. The high reactivity coke generally has a low strength. To overcome the contradiction, we are going to use the catalytic effect on the coke gasification. Therefore, it is important to clarify the mechanism of coke gasification concerning to the coke microstructure and porosity. In this study, the coke gasification were analyzed using μ -X-ray CT. The optimum conditions for the image processing of the data from the μ -X-ray CT were obtained through the comparison with the cross section of the coke embedded in the resin. Nondestructive observation became possible. It was found that the relatively larger structure (carbon and pore: ~0.5 mm) were almost the same between the μ -X-ray CT and the cross section of the sample embedded in resin, but smaller structure could not observed appropriately. The problems (ex.: existence of iron catalysts, difference of thickness for X-ray absorption, etc.) to get a proper image by μ -X-ray CT still remained.

Key words: coke gasification; μ -X-ray CT; nondestructive analysis.

1. 緒言

高炉内におけるコークスの役割は、熱源・還元材・浸炭源・通気・通液媒体など非常に重要な役割を担っている。

これまで高炉において使用されているコークスは、高強度・低反応性のコークスが一般的に志向されてきた。その理由として、反応性より炉内の通気・通液性を確保する材料としての位置づけが主だったためである。しかしながら近年、製鉄プロセスにおける省エネルギーが重要視される中でコークスの反応性は、リザーブゾーンの温度低下に伴う還元材比低下の重要な因子であることが認識され、その重要性が明確になってきた。このような背景を基に、高強度・高反応性コークスの必要性が目ざされている。

本来、コークスの反応性はコークス中の炭素基質の反応性で決まる。また、コークスの強度も炭素基質の強度によるところが大きい。炭素基質の強度は、その黒鉛化度とほぼ比例して増加するが、反対にその反応性は低下する。したがって、「高強度＝低反応性」はコークスの自然の性質といっても過言でない。その自然の法則を克服する可能性があるのが種々の触媒である。コークスの触媒としては、アルカリ触媒¹⁻⁵⁾が一般的であるが、鉄触媒については柏

谷ら⁶⁾の報告があり、本研究は、鉄触媒による反応性向上を主眼とし、高強度との両立を目指そうとするものである。コークスの反応機構および鉄の触媒効果に関しては、柏谷らが比較的ミクロな反応メカニズムについて考察している^{6,7)}。しかし、高炉内における粉化機構に関しては、マクロ気孔(>0.1 mm)におけるガスの拡散と内壁での化学反応速度との比で表される。Thiele Modulusの大小によって決まるため⁸⁾、比較的マクロな反応促進メカニズムを解明し、粉の発生を抑えるとともに高炉の省エネルギーに寄与するコークスを開発することが重要であると考えられる。そのためにはまず反応前後のコークスの組織・気孔構造を明らかにし、コークスの反応挙動においてどのような気孔および組織が重要な因子であるかを知る必要がある。

これまでに組織・気孔を解析する手法として、齋藤らによるNMRガスイメージング法⁹⁾や柏谷らによる紫外線照射下での顕微鏡観察法^{8,10,11)}が挙げられる。NMRガスイメージング法は、非破壊観察であり、新しい観点から斬新なデータを提出したが、その解像度は装置上の問題から、まだ発展段階である。また、紫外線照射下での顕微鏡観察法は非常に鮮明に組織・気孔構造を捉えることができるが、破壊観察のために、反応前後において同一の試料を観

平成20年6月23日受付 平成20年9月5日受理 (Received on June 23, 2008; Accepted on Sep. 5, 2008)

* 北海道大学大学院工学研究科修士課程 (Student of Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Kita 13-jo, Nishi 3-chome Sapporo 060-8628)

* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

* 3 関西熱化学 (株) 研究開発センター (Kansai Coke and Chemicals, Co. Ltd.)

* 4 新日本製鐵 (株) 環境・プロセス研究開発センター (Nippon Steel Corporation Environment & Process Technology Center)

察できないという問題がある。

近年、従来に比べて高解像度のマイクロX線CT¹²⁾が普及してきた。マイクロX線CTによって反応前後において同一試料で観察することが可能となった。そこで本報告では、このマイクロX線CTを用いて、反応前後のコークスの気孔構造を非破壊で解析する手法を確立し、その手法を用いてコークスの反応挙動の解析を行った。

2. 実験

2.1 試料および作成方法

Fig. 1に本研究で使用したコークスの乾留装置を示す。側面加熱の箱型電気炉にレトルト内に入った石炭を入れて乾留した。石炭試料は、左右二面の加熱壁を除いた、底と側面および上面の四面にあらかじめ断熱ボード(10~50mm)を入れた後にレトルトに充填した。また、石炭が充填されている部分のサイズは、390W×400L×350Hである。乾留手順は以下に示す。

乾留用レトルトに水分調整(6.5% H₂O)した試料石炭を所定の充填密度で充填し、ガス排出管のついた上蓋を閉じた。石炭が充填されたレトルトを、加熱面が1000°Cに保持された電気炉に挿入し、石炭を乾留した。炉の側面から加熱

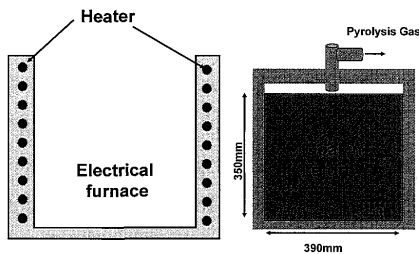


Fig. 1. Laboratory scale coking furnace and Retort.

していき、石炭は軟化溶融を経て、コークスへと変化して行く。その際に、中心を境に鏡面对称な構造をとり、テール側では平均して密度は低く、一方、加熱壁に近いヘッド部側では密度が高くなっている。乾留温度950°Cで1時間経過後レトルトを加熱炉から取り出し、そのまま室温まで冷却した。冷却後、上蓋を取り外し、レトルト内のコークスを取り出し試料とした。

Table 1に使用した原料炭の化学組成を示す。原料炭は、元素分析結果より炭素分は75%、揮発分(VM) 36%の微粘結炭である。Table 2に実験条件および本実験の結果の一部であるガス化率(GD: gasification degree)を示す。

2.2 マイクロX線CTおよび画像解析

本研究で使用した装置は高い空間分解能を持ち、非破壊で試料内部を観察できるコンパクト、デスクトップタイプのマイクロX線CTスキャナー (Sky Scan社製1172)である。X線透過像を各々の断層で撮り、それらを3Dに組み替えることによって任意の断層画像や完全な三次元内部の構造が再構築できる。

マイクロX線装置の原理をFig. 2に模式図で示す。X線管とX線検出器は固定され、試料を回転させてX線を透過してCT撮影を行った。装置の特徴および仕様は以下のようである。

X線管電圧20~100kV、電流0~250μA。位相コントラスト増幅技術により、最高1μmの細部検出能力を持つ。高速なデータ収集・再構成が可能である。大気中測定が可能

Table 1. Ultimate analysis of coal (d.a.f.).

VM (%)	Ash (%)	Total S (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
36.1	8.5	0.48	75.13	4.95	1.87	9.07

Ash: Dry base

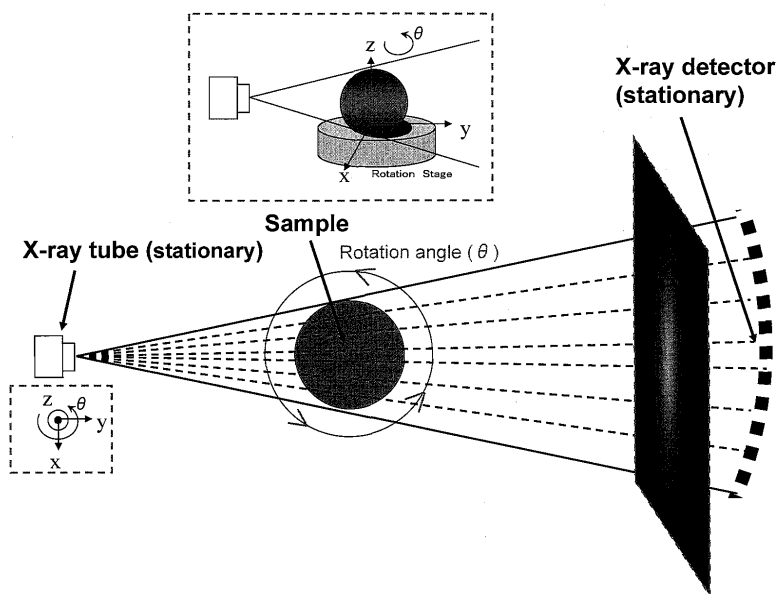


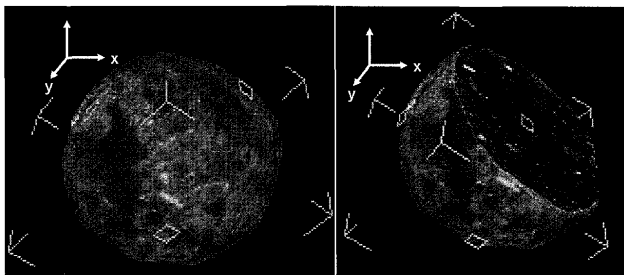
Fig. 2. Schematics of μ-X-ray CT.

能で、メンテナンスフリーの密閉型X線源を採用している。三次元による内部構造透視が可能である。検出空間分解能9~35 μm （試料・測定条件に依存）で、X線検出器は4000 \times 2300-12ビットカラーCCDカメラを採用している。直接試料観察用CCDカメラは、倍率 $\times 10\sim\times 120$ である。

本研究における測定条件は、電圧60kV、電流100 μA 、測定間隔17.77 μm である。

組織・気孔構造の解析には医療用に開発されたソフトをPC上で利用し、データの解析を行った。測定間隔17.77 μm で撮影したX線CT画像を取り込んで、Non Linear Diffusionフィルター（輪郭を保ちながら選択したデータセット内のノイズを取り除くのに有効）をかけて、ノイズを取り除いた後に手で輝度の調節を行った。輝度の調節方法は以下に示した。

取り込んだ後にはFig. 3(a)に示すような球状に3D構築される。PC上で立体から断面を切り出すと(b)のようになる。切り出した断面を二次元にあらわしたものをFig. 4(a)に示した。輝度分布は0~255の範囲で計測され、試料によってその頻度はそれぞれ異なった分布をとる。今回の試料の輝度調節を行うと、後述のFig. 9(a)に示す樹脂埋め試料と比較することによって1の領域(0~15)は気孔、2の領域(15~45)は炭素基質であることが分かり、樹脂埋め試料



(a) Spherical coke in 3D constructed by PC. (b) Virtually cut cross sectional image of coke.

Fig. 3. Coke image in 3D.

およびアルミナ管マーカから3の領域(45~255)は緻密なイナータ組織を示していることが分かった。(b)に炭素基質のみを抽出したもの、(c)にイナータ組織のみを抽出したものを示している。Fig. 5(a)に輝度調節後の輝度分布表を示した。(b)は輝度調節後の断面図であり、Fig. 4(a)に示す断面図(Original image)よりも気孔・組織などの各領域が明確になった。

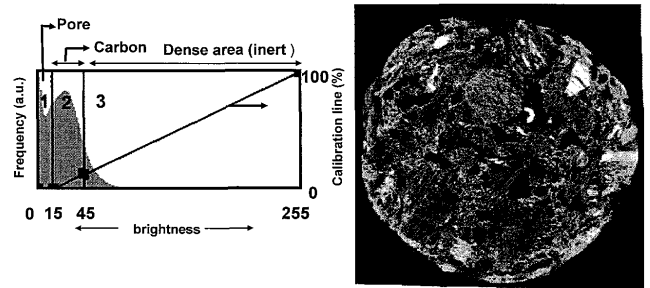
2.3 樹脂埋め試料によるCT画像の検証

本研究では、マイクロX線CTによって得られたが画像がどこまで正しいか検証するため、蛍光塗料含有樹脂埋め試料の断面観察結果と比較することによって、その正確性を調査した。

蛍光塗料含有樹脂埋め試料の作成方法は、前報^{8,10,11})と同様である。

2.4 触媒および添加方法

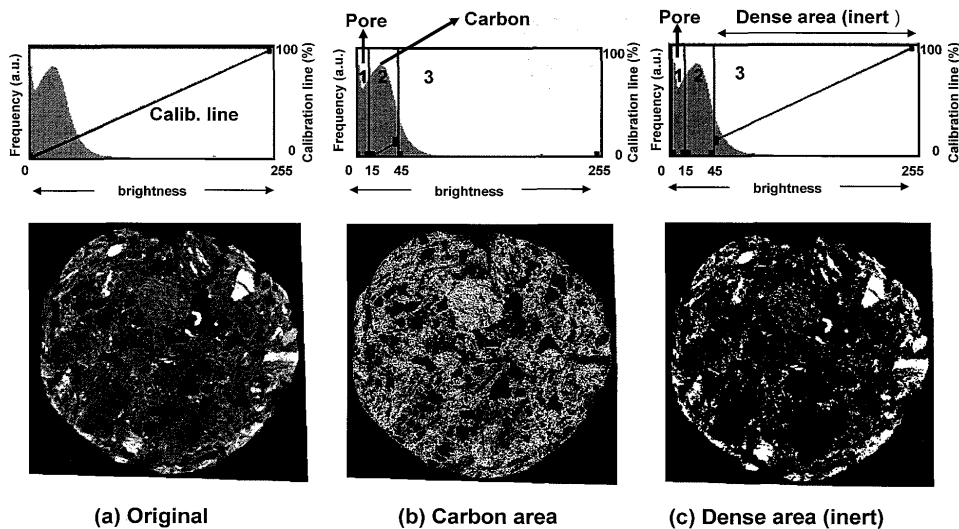
本研究で使用した触媒は、製鉄所内で発生するミルスケールである。その理由として、鉄の触媒能が比較的高いだけでなく、多量にコークスに添加しても高炉操業において害は無いと考えたからである。Fig. 6は本実験で使用した触媒のXRDの結果である。主成分はFe₂O₃ (W: Wustite)で



(a) Classification of brightness.

(b) CT image obtained.

Fig. 5. Procedure of adjustment of μ -X-ray CT image through brightness classification (1: pore, 2: carbon, 3: dense (inert)).



(a) Original

(b) Carbon area

(c) Dense area (inert)

Fig. 4. Image processing of coke cross section.

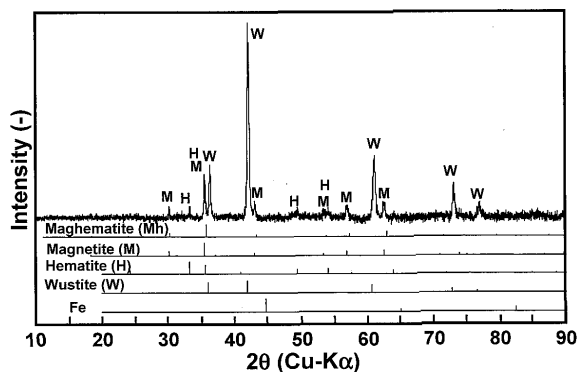


Fig. 6. Result of XRD analysis of iron oxide as catalyst.

Table 2. Experimental conditions and gasification degree obtained in the present experiment.

Name	Catalyst (%)	Diameter (mm)	Reaction time (s)	GD* (%)
Sample 1	-	20.1	4200	25.4
Sample 2	2.61	20.1	4200	31.0
Sample 3	11.1	19.6	4200	31.7

GD*: Gasification Degree (d.a.f)

あることが分かる。微量成分としてヘマタイト (H: Hematite), マグネタイト (M: Magnetite) が存在し, マグヘマタイト (Mh) や金属鉄 (Fe) は存在しないことが分かる。

触媒の添加方法は, 球形に削りだしたコークス試料と粉末触媒 (約 30 g, -100 μm) をスチロール棒瓶に入れ, 50 回手で振り, コークスの気孔中に粉末の触媒を添加した。その後, 球形コークス表面に残留付着した粉末を取り除き (振動を与えることで除去), 酸化鉄触媒添加コークスを作成した。添加量は, 0% (無添加) 以外に 2 段階 (2.6%, 11%) に変えその効果を調査した (Table 2)。

2.5 実験装置および方法

Fig. 7 に本研究に用いた実験装置の模式図を示す。また, Fig. 8 は, Fig. 7 の反応管内部の試料保持用兼ガス導入管を模式的に示している。

コークスが試料の場合, 直接コークスを高周波によって加熱可能であるが, 試料の表面と内部で大きな温度勾配が生じる可能性があるため, 発熱部には円筒形のグラファイトを用いた。この場合, グラファイト発熱体を反応ガスから保護するため, 内側と外側にアルミナ管を配置し, さらに上部の間隙にはアルミナ製のふたを置いて反応ガスの進入を防いだ。

コークス試料を直径 20 mm の球形に削りだした。マイクロ X 線 CT 測定の際に場所の特定を容易にするために外径 1 mm のアルミナ管をマーカーとして埋め込んだ (Fig. 8)。

反応前測定として試料のマイクロ X 線 CT 測定を行った。その後, 試料を装置の反応管にセットし, 真空ポンプを用いて管内を真空に引き, ガス漏れが無いことを確認した。次に高純度の Ar で置換した。置換後, Ar ガス気流中で所定の温度まで昇温し一定に保った。

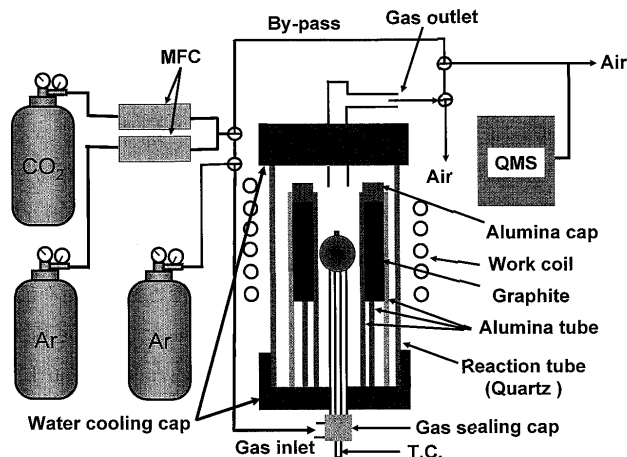


Fig. 7. Experimental apparatus.

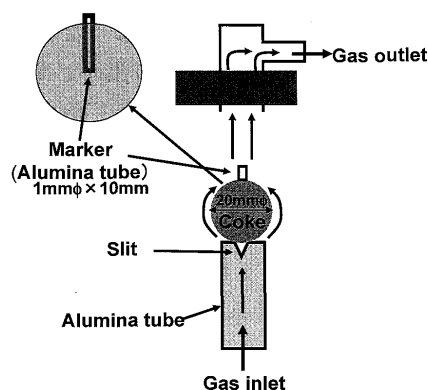


Fig. 8. Illustration of reactor and spherical coke on the alumina tube.

一方, 反応ガス (Ar-30%CO₂) はバイパスにおいてガス流量調整器 (MFC) を用いて (2000 Ncm³/min) に一定した。同時に四重極質量分析計 (QMS) の較正を行った。温度が安定してからバイパス中に流していた反応ガスを反応管内に導入し, ガス化反応を開始させた。反応ガスは反応管下部から導入し, 上部より排出した。

実験時間は反応率が 15~20% になるように予備実験結果を参考に決定した。所定の時間経過後に反応ガスはバイパスに戻し, Ar ガスを反応管に流して, 反応を停止させて冷却した。バイパスに戻された反応ガスは, 再度ガス流量, ガス組成が検定される。冷却後, 試料の反応後測定としてマイクロ X 線 CT 測定, 試料の樹脂埋め, 紫外線下における光学顕微鏡撮影を行った。質量測定等を行い, ガス化率, 気孔率等を求めた。また, QMS によるガス分析結果からガス化反応速度 (RCS, %/min), ガス化率 (TCS, %) を求めた。

3. 結果と考察

3.1 樹脂埋め試料の断面画像とマイクロX線CT画像の比較

(1) CT画像における問題点

Fig. 9(a)は反応後の樹脂埋め写真であり、白または灰色の領域が気孔で、黒い領域が炭素組織を示している。(b)は反応後のマイクロX線CT画像で、黒い領域が気孔で、白い領域が組織を示している。(a), (b)とも同じ試料(Sample 1)の反応後試料で触媒無しのものである。反応率は25.4%であった(Table 2)。樹脂埋め試料の断面に合わせてマイクロX線CT画像を得た。コークスの外周を“1”で示された曲線で囲み、同様に緻密な組織を“2”，気孔を“3”で示された曲線で囲んで、両組織の比較用のマーカーとした。(なお、アルミナのマーカーの位置が、囲み線“3”の中で異なって見えるのは、最後に行った樹脂埋め操作において、樹脂の注入によってアルミナ管が回転ズレを生じたためであると思われる。このことは、後述する反応前のCT画像との比較において、反応前後でほとんど同じ状態で撮影されたことから判断された。)比較してみると、CT画像において大きな組織・気孔(≧1mm)は、樹脂埋め組織とほぼ同じ配置および形状で観察出来た。Fig.10, Fig.11にFig. 9の一部の拡大図を示す。Fig.10, Fig.11ともに(b)のマイクロX線CT画像の拡大図は元の画像の白黒を反転させている。Fig.10を見ると太線で囲った領域では、大小に関わらず、組織・気孔は樹脂埋め写真とマイクロX線CT画像とで同配置、同形状で観察された。しかし、太線で囲んでいない領域の小さな組織・気孔に関しては一致しなかった。また、緻密な組織の中にある小さな気孔は、約0.1mm程度まで一致していた。しかしながら、もともと輝度の薄い組織(発泡して固化したりアクティブ組織で気孔壁が比較的薄い所)は、全く一致していない。Fig.11に関しても同様に観察出来る組織・気孔、観察出来ない組織・気孔が存在した。これらの場所は、Fig.10と比較すると緻密な組織がほとんど無く、全体的に解像度は低い。

試料全体で見ると、一般的に約0.5mm以下の小さな組織・気孔は観察出来るものと出来ないものに分かれてしまうが、約0.5mm以上の大きな組織・気孔に関してはマイクロX線CTにおいて平均的に観察されることが分かった。これらの原因は、X線の透過に対して密度の高い組織と低い組織で大きく異なるためであると考えられる。前報⁹⁾では、緻密組織と発泡組織に分けて解析し、緻密組織には灰分が多いことを示した。これらのことから緻密組織は透過X線に対して気孔との差が明瞭に検出されるのに対して、発泡組織は密度も低く気孔との差が小さくノイズとの区別が難しいためであると思われる。

つぎに、問題となるのがCT画像においてコークスの周辺部が全く検出出来ていないことである。これは、球状試

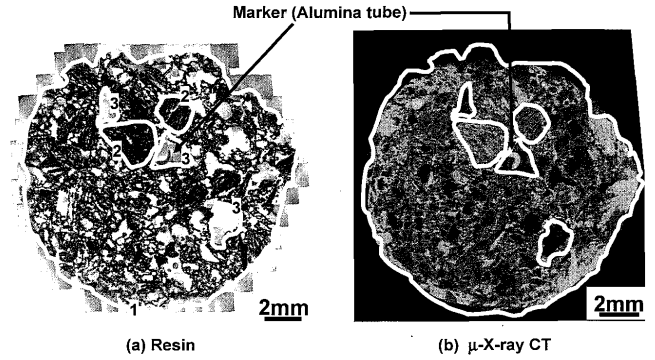


Fig. 9. Comparison of cross section of sample between resin and μ -X-ray CT after reaction.

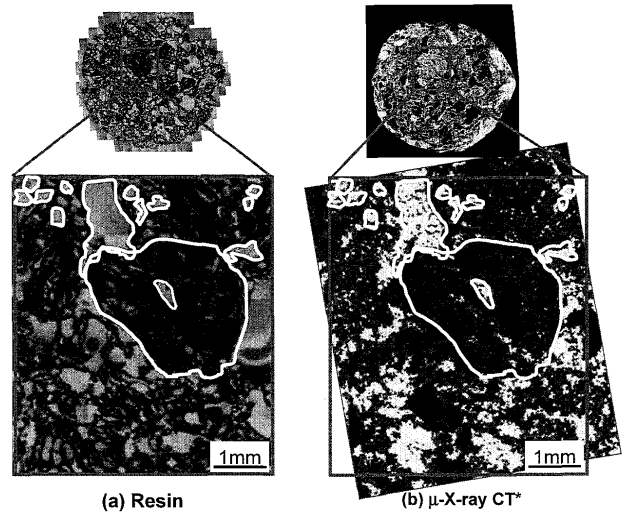


Fig. 10. Comparison of cross section of sample after reaction (*: black-white inverted for comparison).

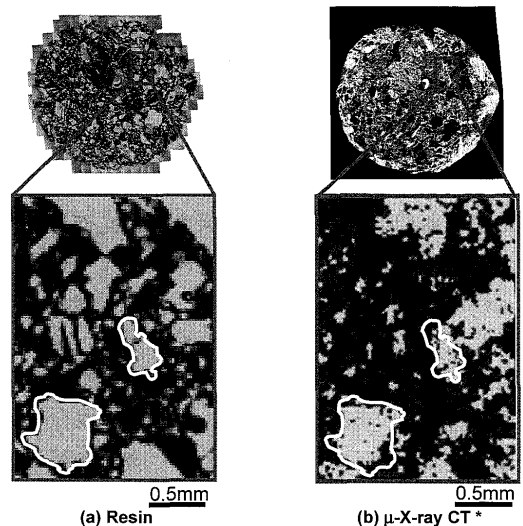


Fig. 11. Comparison of cross section of sample 1 after reaction (*: black-white inverted for comparison).

料を使用したため、X線吸収に対して中心部で大きく、周辺部では小さく空気との差が小さくなっているためであると考えられる。

これらのことはX線の透過厚さが大きく異なる試料に対して精度良く測定することは非常に難しいということを示している。また、Fig.11で示すような発泡組織の解像度をさらに低下させる原因でもありと考えられる。

(2) 樹脂埋め試料の不確定性

X線CTの断面像は、試料の最大直径に対してミクロンオーダー（装置の分解能の範囲内）でその平坦さは保証されている。しかしながら、樹脂埋め試料の研磨面は、狭い領域ではその平坦さはある程度保証されているが、長範囲になるとその平坦さは低下する（研磨の方法によって、試料毎に微妙に異なる）ものと思われる。Fig.12はその概略を模式的に示したものである。Fig.10およびFig.11に示されるような画像範囲では、研磨のゆがみはほとんど問題にならない。しかし、直径20mmのコークス断面の範囲では、周辺部と中心などの長範囲ではやはり数十ミクロン程度の高低差がつくのではないかと考えられる。

これらCT画像評価の上での誤差をまとめると以下のようになる。

X線CT側の問題として緻密組織と空気（気孔）および発泡組織と空気（気孔）では後者の差は非常に小さく、両者を同時に精度良く検出することは難しい。また、球形試料の中心部と周辺部では、X線吸収に大きな開きがあり、同時に精度良く検出するのは難しい。次に樹脂埋め試料の問題として樹脂埋め試料の断面研磨において、長範囲（約数十ミクロン）の高低差が生じる可能性があり、CT画像の基準とする場合には不確実性があり、試料を準備する際に注意を要する（付録参照）。

3・2 反応前後のCT画像の比較によるコークスのガス化挙動

反応後のマイクロX線CT画像に合わせて、反応前のマイクロX線CT画像を抽出し、Fig.13に示した。また、コークスの外周を囲み線“1”，緻密な組織を“2”，気孔を“3”として示した。両者を比較してみると、反応前にも大きく緻密な組織やほぼ同じ形状の大きな気孔が存在していたことが確認できた。ここでも上記に示すようにある程度の不確定性は残るが、重要なことは、反応前後の比較で反応が進行しているのは、発泡組織と思われるX線で気孔と区別しにくいところで、それは気孔周辺・内部関係が無いということである。本研究に使用したコークスは、部分的に大きな気孔が不均一に繋がっており、ガスの拡散にとって有利な場所である。それと反応性の高い組織が一緒になった場合は、コークスの中心部でさえも反応が進み大きな劣化の原因になるものと思われる。

次にFig.13の気孔部分の一部を拡大し、Fig.14に示した。

反応前のCT画像に対して、反応後はCT画像においても樹脂埋め試料においても気孔が大きくなっていることが確認できる。これはコークスの組織が反応ガスCO₂と反応し、気孔内の突起状の一部が消失し気孔が拡大したものと

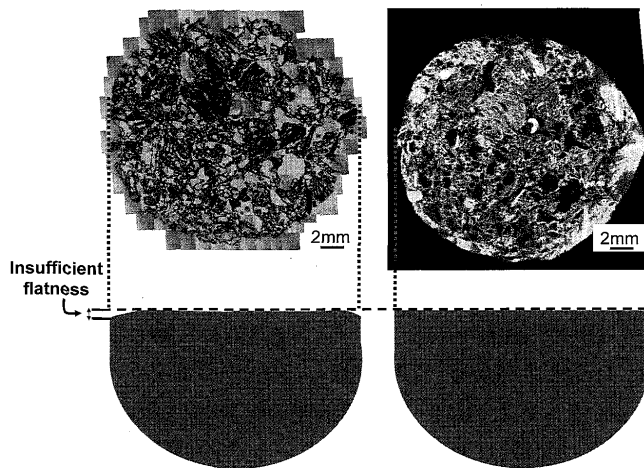


Fig. 12. Edge effect of polishing.

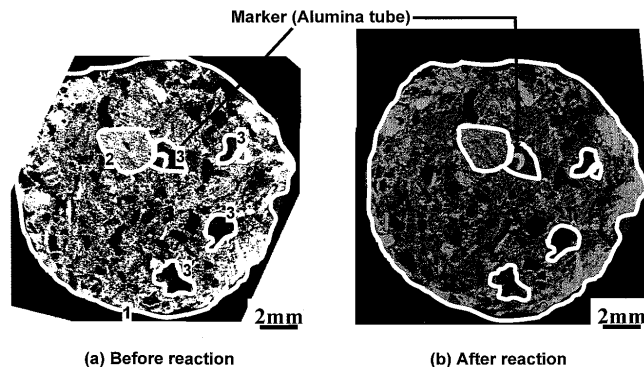


Fig. 13. Comparison of cross section of sample 1 before and after reaction obtained by μ -X-ray CT.

考えられる。

従来、反応後の断面図に関しては樹脂埋めを行って気孔の形状については確認出来ていたが、反応前のコークスに関しては確認することが出来ていなかった。本研究によって初めて非破壊で内部の観察が可能となり、これらの変化を確認することに成功した。さらに解析の精度を上げる改良を種々行い、ミクロンオーダーの気孔を持つ組織の反応挙動を明らかにする必要があると思われる。

3・3 気孔率測定における各画像の評価

Fig.15に樹脂埋め写真およびマイクロX線CT画像に対して、気孔率の測定方法を示した。試料の中心を0として、一定の大きさで写真を切り出したものを画像処理により二階調化を行い、空隙率を求めた。

この方法を用いてSample 1に関して、(a)縦、(b)横、二つの方向の気孔率を求め、縦方向(a)をFig.16に、横方向(b)の気孔率を求めたものをFig.17に示す。

Fig.16について、(1)を反応前のマイクロX線CTの気孔率、(2)を反応後のマイクロX線CTの気孔率、(3)を反応後の樹脂埋め画像の気孔率を示している。このとき反応後の樹脂埋め画像(3)の気孔率と反応後のマイクロX線CT画像(2)の気孔率は等しくなり、反応後のマイクロX線

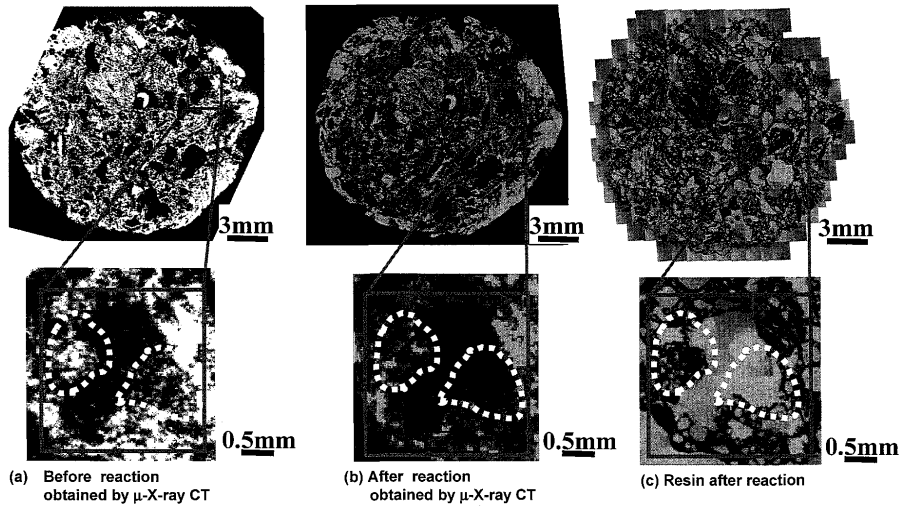


Fig. 14. Comparison of cross section of sample 1 before and after reaction.

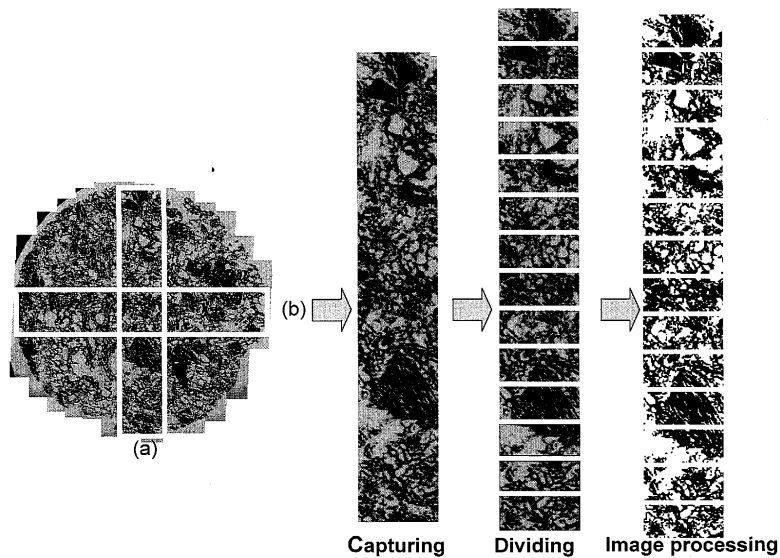


Fig. 15. Measuring method of porosity in the image of coke microstructure .

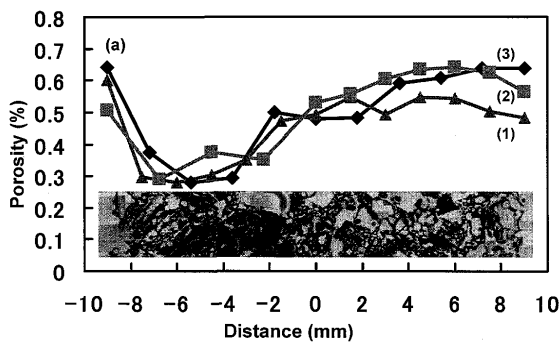


Fig. 16. Variation of porosity. (1) Before reaction using μ -X-ray CT, (2) after reaction using μ -X-ray CT, (3) after reaction using optical microscope.

CT画像(3)の気孔率は反応前のマイクロX線CT画像(1)の気孔率よりも大きくなっているのが理想状態であり、反応率が高いほどその差は顕著になるはずである。結果は、ほぼ理想的な状態となった。X軸が-6, -4の領域におい

て、密度が高くなっていることから、導入ガスが気孔内部まで到達出来ず、反応率は低いと考えられ、反応前後において気孔率の変化が非常に少ない。+2~+8の密度が元々低い領域においては、導入ガスが気孔内部まで到達出来たと考えられ、反応後の気孔率である(2), (3)は反応前の(1)よりも上昇していることが確認された。また、+9の領域に関して(2)の気孔率が減少しているのはマイクロX線CT画像の側面が白く潰れてしまったためと考えられる。

Fig.17についても、同様に(1)を反応前のマイクロX線CTの気孔率、(2)を反応後のマイクロX線CTの気孔率、(3)を反応後の樹脂埋め画像の気孔率を示している。比較をしてみると全体的に反応後の気孔率(2), (3)は反応前の(1)よりも高くなっているが、バラつきが大きく、理想状態からは大きくかけ離れていた。切り出した領域は、発泡組織で、気孔壁が薄い部分であったため、マイクロX線CTにおいて誤差が大きかったためと考えられる。

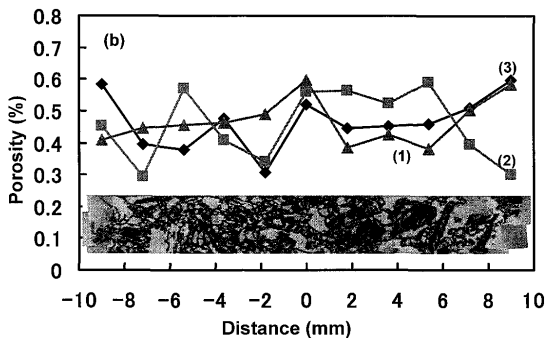


Fig. 17. Variation of porosity. (1) Before reaction using μ -X-ray CT, (2) after reaction using μ -X-ray CT, (3) after reaction using optical microscope.

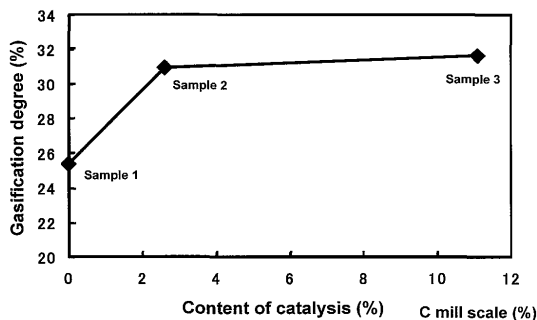


Fig. 18. Variation of gasification degree with catalyst addition.

3.4 触媒添加コークスの解析

Fig.18に触媒の添加率に対する反応率の変化をプロットした。触媒を添加すると、反応率は上昇したが、触媒添加率2.6%→11%に対して、反応率は31.0%→31.7%程度の上昇であった。また、触媒を2.6%以上添加してもそれほど大きな効果は生まれない。これは、触媒の添加方法そのものが簡便な方法をとったため、上述のように試料の表面から粉末試料を機械的に添加しただけのものであったためと考えられる。柏谷ら⁸⁾は、鉄の触媒効果の研究で、ペンタカルボニル鉄($\text{Fe}(\text{CO})_5$)を用いた。これは、常温で液体であるため、コークス中の気孔内へ含浸させやすい。さらに、ペンタカルボニル鉄を含浸させたコークスを昇温し、分解することで金属鉄だけを微細にコークス気孔内壁に付着させた。この時の反応促進効果は、約70倍にも達した。したがって、同じ鉄でもその状態、形状、分布の違いが反応挙動に与える影響は大きく異なる。このように実際には効果的な鉄触媒とその添加法は存在するが、実プロセスへの添加を視野に入れた場合には、本研究の方法がより現実的であるとも言える。

上述のように2.6%以上の触媒量の増加では、反応率には顕著な変化は確認されなかった。また、マイクロX線CT解析において、触媒の添加率が増加するとX線CT撮影に対しても悪影響を与えるため、触媒の添加率は、2.6~3%の設定とするのが望ましいことが分かった。

Fig.19はSample 2の触媒添加率が2.6%の試料の反応後の樹脂埋め写真(a)と、マイクロX線CT画像(b)の比較である。解像度は、前述のsample 1と比較して、かなり落ちており、周辺部に鉄が存在するため内部の解像度が非常に低いのが実情である。Fig.19では、樹脂埋め試料の画像にあるマーカー(アルミナ管)をもとに類似したマイクロX線CT画像を得ることは出来たが、Fig. 9に比べて、その精度は低く、約1mm以上の大きな組織・気孔に関しては確認に至ったが、それ以下のものに関しては観察するのが難しい状況であった。

Fig.20に反応後のSample 3(触媒添加率11.1%, 反応率

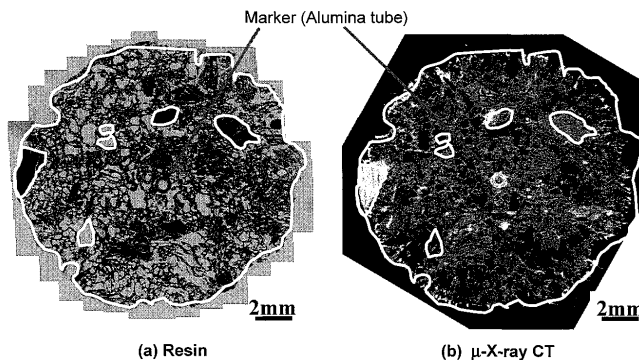


Fig. 19. Comparison of cross section of sample 2 after reaction.

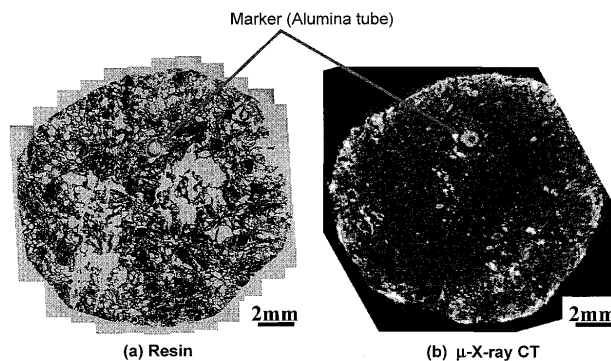


Fig. 20. Comparison of cross section of sample 3 after reaction.

31.7%)の断面図を示す。樹脂埋め写真の(a)とマイクロX線CT画像の(b)を比較してみると、組織・気孔に関してはほとんど確認が取れなかった。これは、触媒の鉄がX線を吸収してしまうため触媒未添加の時にはっきりと組織・気孔を検出できなかったものと考えられる。

今後、触媒添加時においても同様に内部観察が可能となるように、測定条件等の改善が望まれる。

4. 結言

本研究では、実験室的に作られたコークスを使用して、触媒未添加および2種類の触媒添加コークスを用いてガス化実験を行い、反応前後のコークス内部の気孔・組織構造

の変化を、マイクロX線CTを用いて非破壊観察を行うために基礎的な実験を行った。解析画像は反応後の樹脂埋め観察写真と比較、評価を行った。非破壊観察を行うことで反応前後の気孔・組織構造の変化を明らかにし、高精度化のための種々の条件を明らかにした。得られた結果は以下の通りである。

(1) これまでの樹脂埋め試料では反応前後の組織・気孔構造のどちらか一方の内部構造しか観察出来なかったが、マイクロX線CT観察により、反応前後の組織・気孔構造を非破壊で観察することが出来た。

(2) 反応後の樹脂埋め試料写真と反応後のマイクロX線CT画像との比較によりマイクロX線CTの精度が確認できた。マイクロX線CTの精度は、鉄触媒無添加に対して、約0.5mm以上の大きな組織・気孔構造に関しては、明確に確認できたが、それ以下の細かい組織・気孔構造の確認は比較的難しいことが分かった。また、球形試料の場合は、周辺部と中心部の試料厚さの違いから周辺部で観察が難しいことが分かった。

(3) 触媒添加コークスのマイクロX線CT画像は鮮明に得ることが出来なかった。また鉄の量が増加するに従ってその精度は低下する。鉄と炭素の質量吸収係数の違いが大きいことから、X線源としては、CuよりFeの方がより高精度に観察出来る可能性がある。

(4) 画像処理による気孔率の測定では約0.5mm以上の大きな組織が存在する所では比較的良い結果を得ることができ、樹脂埋め試料の切断面の気孔率の結果と一致した。

本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会 高温プロセス部会の「高強度・高反応性コークス製造技術研究会」のサポートにより行われたものです。主査の三浦孝一京都大学教授をはじめ、多くの委員、幹事の方々から貴重な御意見とアドバイスを頂いたことを心より感謝いたします。

文 献

1) K.Hashimoto, K.Miura, J.-J.Xu, A.Watanabe and H.Masukami: *Fuel*, **65** (1986), 489.
 2) T.Wigmans, R.Elfring and J.Moulijn: *Carbon*, **21** (1983), 1.
 3) R.J.Lang: *Fuel*, **65** (1986), 1324.
 4) K.Miura, M.Aimi, T.Naito and K.Hashimoto: *Fuel*, **65** (1986), 407.
 5) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1781.

6) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
 7) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 440.
 8) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M. Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
 9) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda, K.Kato and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 651.
 10) Y.Kashiwaya, H.Takamaru and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 819.
 11) H.Takamaru, Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 472.
 12) H.Fujimoto, K.Fukada, T.Anyashiki and I.Shimoyama: *CAMP-ISIJ*, **20** (2007).
 13) Y.Kashiwaya, K.Osasa, K.Fukuda, K.Kato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, 投稿中

付 録

Fig. A1 は中心の高さを0と置き、左右に1mm間隔でその高低差を計測したものである。(1)が手動の研磨による直径範囲内での高低差で、(2)は高精度の自動研磨機による直径範囲内での高低差である。(1)の手動による試料では研磨の際に周辺にダレが生じてしまい、高低差が最高で36 μ mになる箇所も見られた。(2)の研磨機による試料は $\pm 2\mu$ m以内となりその誤差は最小限に抑えることが可能であった。マイクロX線CTの測定間隔が17.77 μ mなので、35 μ mを超える高低差は比較に使用する際には注意が必要であると考えられる。

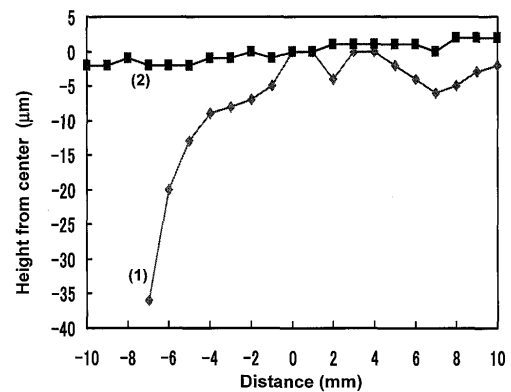


Fig. A1. Difference of height in the section of coke sample in comparison with the different polishing method. (1) Manual polishing, (2) polishing machine with high accuracy.