磨砕したコークスを用いた炭素材製造における原料コークスの前処理温度の影響

小川一太郎*・小林和夫*

(昭和54年4月13日受理)

Influence of Preheat-treatment Temperature on Ground Raw Coke Powder for Fabrication of Carbon Solids

Ichitaro Ogawa* and Kazuo Kobayashi*

(National Industrial Research Institute of Kyushu, Shuku-machi, Tosu, Saga, 841)

The influence of preheat-treatment temperature in the range of 475~900°C on properties of ground powder of a green petroleum coke was studied. From these ground coke powders with different preheat-treatment temperature, carbon solids were also prepared by compression under 2000kg/cm² at room temperature and calcination at 1000°C for 1h.

Properties of ground coke powder, such as particle shape, X-ray parameters and graphitizability, showed drastic changes at the preheat-treatment temperature about 550°C. Below 550°C, the ground cokes showed spherical appearance of particles, broadened (002) diffraction profile of X-rays, and also non-graphitizing character after heat-treatment at 2800°C. They were easily compacted and sintered at high temperatures without any binder. The calcined bodies thus prepared showed relatively high compressive strength of about 1500kg/cm².

1. はじめに

磨砕による各種粉体の性状変化については多数の研究があり、工学的応用も多い¹⁾。筆者らは、炭素類の中でも比較的に研究の少ないコークス類の磨砕について検討した結果、500℃前後で製造されたいわゆる易黒鉛化性生コークスを用いると磨砕時間と共にコークス粒子の球状化とX線回折図形のブロード化がみられ、また磨砕しない生コークスに比較して黒鉛化性の顕著な低下がみられることを報告した^{2,3)}。さらに磨砕した生コークス粉末を成形して焼成するとバインダーを必要とせずに高密度の硬質炭素材が得られることを報告した⁴⁾。

500~1000℃で焼成されたコークスはその焼成温度によって顕著な性状の変化を示す。したがって原料コークスの焼成温度は、これを磨砕して得られるコークス粉末の性状に大きな影響を与えるものと考えられる。また磨砕したコークスを原料として炭素材を製造する場合にも重要な因子になるものと考えられる。そこで本報では異

なる温度で焼成したコークスを既報⁴⁾と同様の方法により一定時間磨砕して、磨砕によって生じるコークス粉末の性状変化と原料の処理温度との関係、また磨砕したコークス粉末の成形性およびこれを成形したのち焼成して得られる炭素材の強度に及ぼす原料の処理温度の影響について調べた結果について述べる。

2. 実験方法

実験に用いた原料コークスはディレードコーカー法により500℃前後で製造された石油コークス(生コークス)を60~100メッシュに粒度調整したものである。これを窒素気流中475~900℃の所定温度で一時間焼成した。昇温速度は300℃/hrとした。つぎに焼成した試料を播潰機により5gづつ空気中で44時間磨砕した。用いた播潰機の仕様は既報⁴⁾と同様、乳鉢と乳棒は炭化タンゲステン製、乳鉢の寸法は深さ65mm内径140mm、乳棒の回転数は自転165、公転50rpmである。磨砕した試料粉末について走査型電子顕微鏡による粒子形態の観察を行った。また、厚み1.5mmの試料ホルダーと発散およ

*九州工業技術試験所：佐賀県鳥栖市宿町

び散乱スリット $1/6^\circ$ 、受光スリット 0.15mm のスリット系を使用して角度範囲 $2\theta = 10 \sim 35^\circ$ について X 線回折を行い、得られた X 線強度をローレンツ偏光、吸収、原子散乱の各因子で補正して得られる図形の半価幅と原料処理温度との関係を磨砕した試料と磨砕しない試料について比較した。使用した X 線はわん曲結晶モノクロメーターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線である。

磨砕した試料粉末はさらに窒素気流中 1000℃ で焼成したのち、アルゴン気流中 2800℃ で焼成した。昇温速度は 1000℃ まで 300℃/hr、1000℃ 以上では 400℃/hr とした。保持時間はそれぞれ 1 時間とした。2800℃ 処理の試料粉末は同様の方法で X 線回折を行い原料処理温度にともなう (002) X 線回折図形の変化を調べた。

一方、475～900℃ の各所定温度で焼成したのち磨砕した試料粉末は 11mm ϕ の金型を用いて 2g ずつ 2000 kg/cm² の加圧力で成形した。そして成形体をさらに窒素気流中 1000℃ で 1 時間焼成し、得られた焼成体についてインストロン型試験機により 0.5mm/min のヘッドスピードで圧縮強度の測定を行った。

3. 実験結果

Fig. 1 に 475～600℃ の各所定温度で処理したのち、44 時間磨砕したコークス粉末の走査型電子顕微鏡写真を示す。475℃ で処理したのち磨砕した試料 (a) では、磨砕したコークス粒子は 1～数 μm の比較的均一な粒径分布をもつ球に近い丸みをもった粒子形状を示す。原料の処理温度が高くなるとともに、600℃ (d) にみられるように、磨砕後もコークス粒子は球状化の現象を示さず不規則な粒子形状を示すようになり、また粒径 10 μm 以上の粒子が存在するようになる。原料の処理温度が 545℃ 以上のコークスを磨砕した粉末粒子 (c, d) では比較的なめらかな表面状態が観察されたが、一方 525℃ 以下のコークスを磨砕した粉末粒子 (a, b) では、凸凹の多い表面状態が観察された。

以上の如く、コークスの処理温度が 525～550℃ 付近以上と以下の場合とでは、これを磨砕したときの粒子形態に相違がかなり顕著に観察される。

つぎに、所定の原料処理温度で処理したのち 44 時間磨砕した試料粉末、および磨砕しない試料粉末の原料処

Fig. 1 Scanning electron micrographs of the 44h-ground coke powders with various preheat-treatment temperatures.

a) 475℃, b) 525℃, c) 545℃, d) 600℃.

Fig. 2 Changes of half width of (002) X-ray diffraction profiles with preheat-treatment temperature for the coke samples before and after grinding.

理温度にともなう(002) X線回折図形の半価幅の変化をFig. 2に示す。磨砕しない試料では、半価幅は原料処理温度と共に550℃まではば一定の値を示したのち、550℃付近より700℃付近まで増加し、その後しだいに減少する傾向を示す。一方、磨砕した試料では約525℃まで磨砕しない試料に較べて非常に大きい半価幅を示し、かつ原料処理温度と共に減少する。そして約550℃で急速に小さくなり、その後しだいに磨砕しない試料の値に近づき、800～900℃の原料処理温度では両者はほぼ同じ値を示す。

約550℃未満の原料処理温度において磨砕試料と磨砕しない試料とのX線回折図形の半価幅の相違が顕著に現われる事実は、約550℃未満で熱処理されたコークスは磨砕によりその構造が顕著に破壊ないし不規則化されることを示している。これに反して約550℃以上で熱処理されたコークスでは磨砕しても構造的な変化は小さいことを示している。この事実は、原料処理温度が約550℃未満のコークスでは磨砕によって粒子が球状化するが、約550℃以上のコークスでは磨砕しても粒子は球状化しない事実と対応している。

Fig. 3に所定の原料処理温度で処理したコークスを磨砕したのち、さらに2800℃で処理した試料粉末の(002) X線回折図形を示す。処理温度が475℃のコークスを磨砕した試料ではピークはブロードかつ非対称図形を示すが、原料処理温度が高くなると共にピークは鋭くなり、処理温度が600℃以上のコークスを磨砕した試料ではいずれもピークは磨砕しないコークスのピークとほぼ同じになる。これは処理温度の低いコークスほど磨砕による黒鉛化性の低下がより著しく、処理温度が600℃以上のコークスでは磨砕しても黒鉛化性は低下しないことを示している。このことから、磨砕したコークスを原料とし

Fig. 3 (002) X-ray diffraction profiles of the coke powders which were preheat-treated at various temperatures ground for 44h then heat-treated at 2800°C.

Fig. 4 Appearance of the green compacts made from the 44h-ground coke powders with various preheat-treatment temperatures.
a) 475°C, b) 500°C, c) 525°C, d) 545°C, e) 575°C.

て炭素材を製造する場合、原料コークスの処理温度が低いほど得られる炭素材はより難黒鉛化性になることがわかる。

つぎに、所定温度で処理したコークスを磨砕したのち2000 kg/cm²の圧力で成形した成形体の写真をFig. 4に示す。処理温度の低いコークスを磨砕した試料ほど成形による寸法収縮が大きく、より緻密な成形体を得られた。また原料処理温度が525℃以下の成形体(a, b, c)では表面は黒っぽい光沢を示すが、545℃(d)では光沢は示さない。原料処理温度が575℃以上のコークス(e)では成形できなかった。

Fig. 5に成形した試料を1000℃に焼成して得られた炭素材の原料処理温度にともなう圧縮強度の変化を示す。原料の処理温度が低いほど得られる炭素材の圧縮強度は

Fig. 5 Change of compressive strength of carbon solids which were made from the 44h-ground coke powder and then heat-treated at 1000°C, with preheat-treatment temperature.

大きい。とくに原料の処理温度が500℃以下の場合と525℃以上の場合とで得られる炭素材の強度は顕著に異なる。545℃以上のコークスを磨砕した原料粉末からは強固な成形体は得られなかった。

4. 考 察

以上の実験結果から、磨砕したコークス粉末を成形、焼成して炭素材を製造する場合、原料コークスの処理温度が約500℃以下であると高強度の炭素材が得られることがわかった。またコークスの処理温度が525～550℃付近以上と以下の場合とでは磨砕によるコークスの性状変化が顕著に異なることがわかった。

525℃以下で焼成されたコークスは磨砕粒子の球状化およびX線回折図形のブロード化が顕著であるが、545℃以上で処理されたコークスではもはや磨砕による影響はほとんどみられなかった。この原料処理温度525～550℃付近以上と以下における磨砕コークスの性状の相違はかなり不連続な変化である。このことは、生コークスの炭化過程においてこの温度付近でコークスの性状の顕著な変化が生じていることを示唆している。

擂潰機による磨砕処理は粉体粒子にくり返し剪断応力を与える。525～550℃以下で処理されたコークスが磨砕によって容易に球状化し、かつ構造が無秩序化する事実から、この温度以下のコークスではコークス中の分子が比較的動きやすく、したがって分子間の結合がそれほど強固でないことが推察される。そして処理温度が525～550℃以上になると磨砕による影響がほとんどみられなくなることから、この温度以上になると分子間の結合が急速に強固になる、あるいはより強固な結合が生じる

ことが推察される。

磨砕によって変質を受けた低温処理コークスはもはや易黒鉛化性とならず、これを成形、焼成した炭素材は硬質炭素材となる。

処理温度の低いコークスを磨砕した粉末ほど成形性が良いのは、粉末粒子が球状化しているためにより充填されやすいこと、また粒子の材質が圧力によって塑性変形しやすいためであると考えられる。そしてこの成形体を焼成した場合、成形性の良い成形体ほど粒子間の接触面積が大きいために焼結がより容易になり、したがってより強度の大きい炭素材になったと思われる。磨砕前の原料コークスは10%前後の揮発分を有しているが、磨砕するとその量が20%近くに増加⁴⁾する。低温処理のコークス粉末ではこの揮発分を構成する低分子類が粘結材としての役割をなし、その焼結に寄与していることも十分考えられる。

5. ま と め

500℃前後で製造された石油コークス(生コークス)を475～900℃の所定温度で焼成し、これを擂潰機により一定時間磨砕して、磨砕によるコークスの2, 3の性状変化と原料処理温度との関係、および磨砕したコークスを成形、焼成して炭素材を製造するさいの原料コークスの処理温度の影響について調べた。その結果、つぎのことがわかった。

1. 処理温度の低いコークスほど、磨砕によってコークス粒子はより球状化する。
2. 磨砕によるコークスの(002) X線回折図形の半価幅の増大は、コークスの処理温度が約550℃前後で顕著に異なり、約550℃以下で焼成されたコークスでは半価幅の増大が著しく、約550℃以上で焼成されたコークスでは小さい。
3. 処理温度の低いコークスほど、磨砕によって黒鉛化性が低下する。
4. 磨砕したコークスを成形、焼成して炭素材を製造する場合、原料コークスの処理温度が低いほど得られる炭素材はより高強度、硬質となる。

文 献

- 1) 久保, “メカノケミストリー概論”, 東京化学同人, 1971
- 2) 小川, 小林, 本田, 炭素, **1978** [No. 90], p. 90
- 3) K. Kobayashi, I. Ogawa and H. Honda, Carbon **16**, P212, 1978
- 4) 小川, 小林, 本田, 炭素, **1978** [No. 93], p. 57