セミコークスの炭化過程における微細組織変化

坂西 欣也*・石田 澄人*・持田 勲*・上條 綱雄*²・木口 淳平*²・本間 道雄*³

Microtexture Change of Semi-Cokes and Its Mechanical Strength
Development During the Carbonization

Kinya SAKANISHI, Sumihito ISHIDA, Isao MOCHIDA, Tsunao KAMIJO, Junpei KIGUCHI and Michio HONMA

Synopsis : Microtexture changes of semi-cokes produced from coking and slightly-coking coals were compared during the carbonization process in the temperature range of 600–1000°C, in order to correlate them with the mechanical strength development mechanism of cokes. The coke produced from Goonyella coking coal at a low temperature of 600°C exhibited a highly-oriented microtexture observed under the high resolution SEM, while the coke produced from Witbank slightly-coking coal at a higher temperature of 1000°C showed many plate-like edges on the surface. It is suggested that the microtexture of the cokes should reflect the fusibility and the caking properties of the original coals. The blending of the two coals was very influential on the carbonization behavior, the coking coal modifying the slightly-coking coal to produce the coke of high mechanical strength. The influences of cold moulding, coal blend ratios and heating rate during the carbonization on the properties of the cokes were also investigated in terms of the apparent density, the porosity, the tensile strength, and the microtexture of the cokes. The combination of the higher heating rate of 10°C/min with the cold moulding was very effective to produce the cokes of the high tensile strength with relatively low density from the coal blends rich in the slightly-coking coal. The tensile strength of the cokes is essentially related to the anisotropic region development and the microtexture orientation extents of the cokes after the resolidification around 600°C, being influenced by the formation of cracks through the calcination around 800°C with the shrinkage and the thermal expansion. The endothermic reactions such as dehydrogenative condensation and the enlargement of aromatic carbon planar stacking proceeded during the calcination around 900°C observed by the high temperature DSC, although such evidence was not definitely observed by Raman spectroscopy. X-ray diffraction showed the evidence for the enlargement of aromatic planar stacking of the coke produced from the coking coal at 1000°C.

Key words : semicokes ; carbonization ; microtexture.

1. 緒言

長年にわたって日本の製鉄工業における高炉製鉄を支えてきた室炉によるコークス製造は、昨今の構造不況、地球環境問題、あるいはコークス炉の老朽化問題等の複合要因によって、より一層の生産性向上と新規プロセス構築の岐路に立たされている。特に、近年の微粉炭吹き込み操業の組み込みによって、コークスの品質改善と製造プロセスの見直しが求められている。その中で、石炭の急速予熱処理／塊成化／低温仮焼による新規コークス製造プロセスの開発が期待されている¹⁻³⁾。

石炭の500°C前後での熱処理で生成するセミコークスは、600～1000°C以上でコークス化して塊強度を発現することが知られている。従来のドラム強度、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

評価されるコークス品質を、的確かつ簡便に評価する方法の確立が求められている。これまで、X線回折、ラマンスペクトル分析による芳香族結晶子の寸法評価、光学顕微鏡による光学組織観察、SEM、TEM観察による基本構造単位の評価、固体NMR、ESR、熱重量分析等を駆使してセミコークスの化学構造変化と強度発現を関連付ける研究が進められてきた⁴⁻¹³⁾が、コークスのマクロ物性の一つである強度を、ミクロな物性、化学構造解析に基づいて説明した例は少ない。

本研究では、600°Cまでの熱処理で生成するセミコークスの粒子内、粒子間の溶融・融着状況、ならびにセミコークスの低温仮焼過程における光学組織、炭素微細組織の変化を光学顕微鏡、高分解能SEM観察等によって追跡し、コークス強度影響因子を調べることを目的とした。高温DSC、X線回折、ラマンスペクトル分析等を行い、600～1000°Cで

平成7年11月9日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 9, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 九州大学機能物質科学研究所 (Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen Kasuga Fukuoka 816)

* 2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究センター (Iron & Steel Research Center, Kobe Steel, Ltd.)

* 3 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel, Corp.)

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した。また、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調べるため、石炭粒子界面、溶融/非溶融、等方性/異方性領域界面を各種倍率の顕微鏡で観察することにより、セミコークスの亀裂生成機構を考察した。さらに、炭化法(実験室および試験炉)の違いによる生成コークス性状の差異を考察した。

2. 実験および方法

試料石炭として、Goonyella炭(以下G炭)、Witbank炭(以下W炭)を用いた。それらの性状をTable 1にまとめた。この二炭を、60mesh以下に粉碎し、それぞれの単味炭及び各種配合炭(30/70, 50/50, 70/30mass%比)を調合し、炭化反応に供した。炭化反応は、ディスク成型器で冷間成型した石炭を、窒素気流下、1あるいは10°C/minの昇温速度で600°Cまで加熱し、1時間保持して行った。600°C炭化物は、さらにアルゴン気流下で10°C/minの昇温速度で1000°Cまで加熱し、1時間保持して仮焼した。600°C炭化物および1000°C仮焼コークスは、それぞれ樹脂埋め・研磨後、偏光顕微鏡観察ならびに密度、強度測定を行った。

川鉄試験炉(装入炭 250kg, 400mm:幅×1400mm:奥行き×960mm:高さ)において、昇温速度 約3°C/min, 反応温度約1000°C(950°C到達後火落ち)で、各種配合炭から塊コークスを調製し、常法によりドラム強度、タンブラー強度を測定した。G100%, G/W 50/50, ならびにG/W 30/70配合炭から調製したコークスを60mesh以下に粉碎し、光学顕微鏡, 高分解能電子顕微鏡(HITACHI, S-900, 電界放射型)観察, 高温DSC(SEIKO電子)測定, X線回折(リガク製), 固体NMR分析(バリアン製, 400MHz), およびレーザーラマン分析(日本分光工業, NR-1000型)を行った。

3. 結果および考察

3・1 セミコークスの低温仮焼による微細組織変化

G炭およびW炭の600~1000°Cにおける低温仮焼で生成したコークスの高分解能SEM写真を、Fig. 1および2に示した(3万倍の同一倍率で表示)。溶融・融着性の大きいG炭由来コークスでは、600°Cで石炭粒子の溶融、膨張に伴う気孔の生成とともに、一次元方向に高度に配向した微細組織は

既に生成しているのが見られる。配向微細組織は、800, 1000°Cと仮焼温度が上昇するとともに拡大し、1000°Cではほぼ全面に広がっている様子が見られる。一方、溶融・融着性の乏しいW炭由来コークスでは石炭粒子の溶融に伴う膨張は小さいものの、微細組織の配向は見られず、鱗片状の表面組織が観察される。仮焼温度の上昇とともに、鱗片組織の拡大は見られるものの、方向性がないことから、仮焼による粒子間の融着が不充分であると推定される。

Fig. 3および4に、G100及びW100炭から600, 800, 1000°Cでの熱処理で生成したコークスのラマンスペクトルを示した。炭化温度の上昇とともに、1575cm⁻¹付近の芳香族平面炭素に由来するピーク(g band)と1345cm⁻¹付近の乱層炭素に由来するピーク(d band)の強度比(Ig/Id)が減少している。これは、Tuinstraらによって導かれたLa(X線回折で求められる芳香族平面の広がり)とIg/Idとの関係式[La=43.5×(Ig/Id)]はこの温度範囲では適用できないことを意味している¹⁴⁾。d bandは、乱層炭素構造の不完全性、非対称性が増大すると大きくなる傾向がある¹⁵⁾ことから、600~1000°Cの温度範囲では、熱収縮、膨張に伴う構造の非対称性増大が観測されていると推定される。この傾向は、W100炭から製造したコークスでも同様であった。

G100およびG/W 70/30炭コークスの高温DSC測定結果をFig.5に示した。G100炭では、780, 900°C付近に二つの吸熱ピークが観測されている。前者のピークは、収縮によるク

Fig. 1. SEM photographs of the cokes produced from G coal at 600, 800 and 1000°C.
(a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C

Fig. 2. SEM photographs of the cokes produced from W coal at 600, 800 and 1000°C.
(a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C

Table 1. Some properties of the coals used in the present study¹⁾.

	Ultimate analyses(mass%)			Elemental analyses(mass%,daf)					Ro	MF	TD	CSN
	Ash	VM	FC	C	H	N	S	Odiff.				
Goonyella	9.8	23.4	66.8	88.1	5.1	1.9	0.6	4.4	1.11	2.99	120	7.5
Witbank	8.0	32.9	59.1	82.7	4.5	2.2	0.6	10.0	0.74	0.95	0	2.0

1) VM: volatile matter, FC: fixed carbon, Ro: average reflectance,

MF: maximum fluidity, TD: total dilatation, CSN: crucible swelling number

Fig. 3. Raman spectra of cokes produced from G coal at 600, 800 and 1000°C.
(a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C

Fig. 4. Raman spectra of cokes produced from W coal at 600, 800 and 1000°C.
(a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C

ラック生成あるいは熱膨張による表面構造変化、後者は脱水素反応に基づく芳香族積層の拡大反応と推定される。G/W 70/30配合炭では、G単炭炭で見られた二つのピークに加えて、820°C付近に新たなピークが出現している。また、高温側のピークが890°C程度にシフトしている。これは、820°Cの吸熱ピークはW炭に由来する別のピークとして出現し、後者のピークは両者の融着粒子のピークとして観測されていると推定される。

Fig. 5. High temperature DSC curves of cokes produced from G 100 (a) and G/W 70/30 (b).

Fig. 6. Effect of GYL/WIT ratio on the DI and TI of the coke.

上述のようなコークスの微細組織変化に対応する構造変化をX線回折ならびに固体NMRスペクトル測定によって追跡した。前者で求められる炭素平面積層程度(Lc)は、W100%炭では温度によらず約12Åで殆ど変わらなかったが、G100%炭では、600~800°Cで約15Åから13Åに一旦減少し、1000°Cで約17Åに増大する傾向が見られた。これは、800°Cまではラマンスペクトル及びDSC測定で観測された収縮あるいは熱膨張による炭素構造の不完全性の増大に対応し、1000°Cでは高温DSCで観測された脱水素反応に伴う芳香族炭素平面積層の増大に相当すると推定される。固体NMRのDD(Dipolar Dephasing)/CP-MAS(Cross Polarization-Magic Angle Spinning)法による測定で見積られる平均芳香族環数は、温度によらずW炭では7~8環程度、G炭では8~9環程度であった。

以上の結果から、高分解能SEMで見られた局所的な炭素表面組織の変化が、他の分析(ラマンスペクトル、高温DSC、X線回折等)で観測されたコークス全体の物性値の変化と必

Fig. 7. Optical micrographs of the cokes produced at Kawatetsu test furnace (1000°C, ca.3°C/min).

Fig. 8. SEM micrographs of the cokes produced at Kawatetsu test furnace (1000°C, ca.3°C/min; 30,000 magnification).

Fig. 9. SEM micrographs of the cokes produced at Kawatetsu test furnace (1000°C, ca.3°C/min; 100,000 magnification).

ずしも対応しているとはいえない。従って、今後さらに、コークスのミクロな炭素微細組織と平均的な指数で表示されるマクロ物性との相関方法を検討する必要がある。

3・2 試験炉生成コークスの物性と微細組織の相関

Fig. 6 に、川鉄小型試験炉でG/W配合炭から生成したコークスのドラム強度：DI³⁰及びタンブラー強度：TI⁴⁰⁰と配合比の関係を示した。G炭の割合の増加とともに、DIおよびTIはG炭50%まで単調に増加し、以後は頭打ちになっている。Fig. 7 に、川鉄試験炉で生成したG/W共炭化コークス(1000°C、約3°C/min)の偏光顕微鏡写真(500倍)を示した。W炭含量の増加とともに、異方性領域が減少し、G/W=50/50配合炭から溶融していないイナート粒子や等方性領域が目立ちはじめ、粒子間の融着が不十分な様子が窺える。実炉に近い低速昇温炭化においては、微粘結炭リッチ配合炭では石炭粒子間の融着が不充分となり、粘結炭配合の効果が小さくなると考えられる。また、G炭単味炭で最大強度を与えていることから、ガス、揮発分生成、石炭粒子の膨張

Fig. 10. SEM micrographs of the cokes produced at Kawatetsu test furnace (1000°C, ca.3°C/min; 400,000 magnification).

によるガス圧、ならびに炭素析出等の二次反応の影響が無視できないことを示唆している。

Fig. 8 から10に、試験炉で生成したコークスの高分解能電子顕微鏡写真を示した。G単味炭では光学顕微鏡で見られた

異方性組織の微細流れ配向とともに、流れ組織に沿ったマイクロクラックが、3万倍写真で明確に観察された。また、石炭粒子間の粒界がほとんど見られず、粒子間の溶融・融着が充分であり、一次元方向に微細組織が発達している様子が観察された。微細流れ組織部分を拡大した40万倍写真では、表面に熱分解炭素析出物らしい突起物が観察されている。一方、G/W 50/50炭では、両石炭粒子の溶融・融着とともに、熱収縮挙動の異なる粒子界面が観察され、粒子間の亀裂、剥離が起こっている様子が見られる。また、G単味炭で見られた微細流れ組織の発達が不充分である。W炭70%では、流れ組織は殆ど観察されず、木の葉状の重なりが見られる。これは、石炭粒子間の融着が不充分であり、溶融性の乏しい粒子間の亀裂が不規則に生成しているため

と推定される。

3・3 石炭配合比及び昇温速度がセミコークス、コークス物性に及ぼす影響

Table 2 に、冷間成型炭化したG炭、W炭、及びその配合炭の炭化収率ならびに仮焼コークスの主な物性データをまとめた。600℃での炭化反応の昇温速度が1℃/minの時、G/W比が70/30で最も高い引張強度(119Kg/cm²)が得られた。これは、コークス試料の見掛密度とよく相関しており、この配合比で最も試料の膨張(発泡)が抑制されていることを示している。ただし、G炭100%では、試料が膨張し、見掛密度が小さいものの、59Kg/cm²と比較的高い引張強度を維

Table 2. Some properties of cokes produced from G/W blend coals by the cold-moulding and carbonization¹⁾.

Coal ratio	CY	HR	da	TS
G/W	(mass%)	(℃/min)	(g/cm ³)	(Kg/cm ²)
100/0	82	1.0	0.978	59
70/30	80	1.0	1.351	119
50/50	78	1.0	1.277	90
30/70	77	1.0	1.265	59
0/100	76	1.0	1.197	11
70/30	81	10	0.592	24
50/50	80	10	0.773	36
30/70	78	10	1.117	49
0/100	78	10	1.057	101

1) Carbonization : 600℃, 1 h, N₂ flow
 Calcination : 1000℃, 10℃/min, 1 h, Ar flow
 CY: Coke Yield
 HR: Heating Rate
 da: Apparent Density
 TS: Tensile Strength

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

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

Fig. 11. Relationship between tensile strength (TS) and porosity.

Fig. 12. Optical micrographs of the cokes produced by cold-moulding and carbonization at 600℃ (10℃/min).

持している。W炭100%では、見掛密度はG炭100%コークスより大きいものの、引張強度は11Kg/cm²と最低を示した。これは、W炭単味では、石炭粒子間の融着が不充分であるためと考えられる。

一方、炭化反応の昇温速度が10°C/minと大きくなると、G炭100%では激しく膨張・発泡して、強度測定可能なコークスが得られなかった。しかし、W炭の配合割合を30, 50, 70%と増大するにつれて、石炭粒子の発泡が抑制され、両石炭粒子間の融着性が向上し、引張強度が増大した。W炭100%において、最も高い引張強度(101 Kg/cm²)が得られたことが注目される。速い昇温速度では、W炭粒子内に残存する揮発成分が、石炭粒子間の溶融・融着に寄与しているためと考えられる。

Fig.11に、各種配合炭から調製した仮焼コークスの引っ張り強度(TS)と気孔率(P、コークスの真密度を1.9g/cm³として算出)の関係を示した。遅い昇温速度ではW炭30%配合で最大強度が得られており、気孔率は最も低い。G炭100%では比較的高い気孔率でありながら、高い強度を維持している。一方、速い昇温速度では、W炭配合比の増加とともに強度が増加し、気孔率はW炭70%で最小となっている。W炭リッチの配合炭では、冷間成型による圧密と急速昇温炭化の組み合わせ効果が顕著であるといえる。

Fig.12に、G/W配合炭の冷間成型炭化物(600°C, 10°C/min)の偏光顕微鏡写真(500倍)を示した。W炭含量の増加とともに、異方性組織の割合が減少するものの、W炭70%, 100%においても異方性領域が残存、発現しており、粒子間の融着が進行している様子が窺える。Fig. 7 に示した川鉄試験炉で同一配合比の石炭から生成したコークスの同一倍率の写真と比べて、W炭リッチの配合炭において顕著な差異が見られ、特に溶融性の乏しい石炭粒子間の融着性が改善され、光学的に異方性な微細組織が出現していることが注目される。これは、石炭粒子の溶融・融着性を支配している軽質成分の揮発温度が急速加熱によって高温側にシフトし、石炭の固化反応が進行する500°C前後において残存する

揮発成分が石炭粒子間の融着を促進することによると推定される。

4. 結言

(1) 600°Cで生成した粘結炭由来セミコークスは、高分解能SEMにより高度に配向した微細流れ組織が観察された。

一方、1000°Cで仮焼した微粘結炭由来コークスでは表面に多数の板状片が見られ、微細流れ組織は見られなかった。

(2) 石炭の冷間成型と10°C/minの速い炭化昇温速度の組み合わせによって、微粘結炭リッチ配合炭から高強度コークスを製造できることが示された。

(3) コークスの微細組織は、主として600°C前後の再固化後の異方性組織の発達ならびに配向程度に関係している。600~800°Cでは熱収縮・膨張に伴う表面構造の変化が、800~1000°Cでは芳香族炭素平面積層の拡大と炭素微細組織の発達が確認できた。

文 献

- 1) 持田 勲, 光来要三, 本島直樹: コークス・サーキュラー, **38** (1989), 19.
- 2) I.Mochida, N.Motoshima and Y.Korai: Fuel, **69** (1990), 780.
- 3) I.Mochida, H.Nakagawara and Y.Korai: Fuel, **69** (1990), 1253.
- 4) 持田 勲, 角南好彦: 鉄と鋼, **71** (1985), 1589.
- 5) 西岡邦彦, 井上恵三, 三浦 潔: 燃料協会誌, **68** (1989), 138.
- 6) 持田 勲, 前田恵子, 光来要三, 竹下健次郎: 燃料協会誌, **61** (1982), 986.
- 7) J.N.Rouzaud, D.Vogt and A.Oberlin: Fuel Process Technol., **20** (1988), 143.
- 8) J.N.Rouzaud: Fuel Process Technol., **24** (1990), 55.
- 9) T.Gruher, T.W.Zerda and M.Gerspacher: Carbon, **32** (1994), 1377.
- 10) N.Iwashita and M.Inagaki: Carbon, **31** (1993), 1107.
- 11) F.Fortin and J.N.Rouzaud: Fuel, **72** (1993), 245.
- 12) F.Fortin and J.N.Rouzaud: Fuel, **73** (1994), 795.
- 13) J.W.Patrick and A.Walker: Carbon, **27** (1989), 117.
- 14) F.Tuinstra and J.L.Koenig: J.Composite Mater., **4** (1970), 492.
- 15) G.Katagiri and N.Takeda: Proc.Int.Symp.Coal and Organic Petrology, (1994), 132.