

Fig. 1. Bonding patterns of particle.

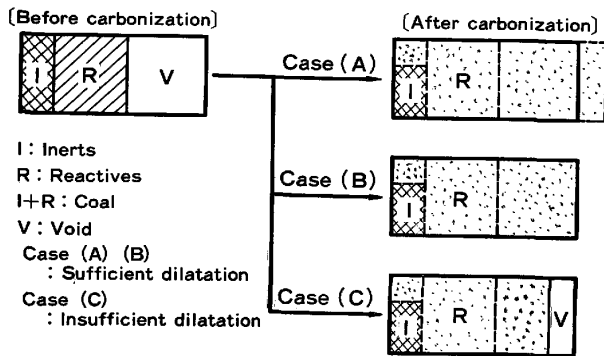


Fig. 2. Schematic diagram of coal dilatation.

で、粒子間距離を縮めずとも結合することができるが、粒子間距離を縮めれば粒子の発泡割合が小さくとも結合させることができる。

これらの結合様式の中で、著者らは石炭粒子を発泡粒子と考え、粒子結合のタイプをケースⅢに求めた。そしてこの考え方にもとづいて、石炭粒子の結合状況を次のように考察した。

一定容積を有する乾留容器に充填された石炭の軟化溶解前後の状態を Fig. 2 に模式化して示した。ここで乾留前の状態を石炭部分 (I+R) と空隙部分 (V) に分けて考えると、石炭粒子の結合は加熱により石炭中の活性成分 (R) が膨張し、空隙部分 (V) を充填することにより達成されると考えられよう。そしてこの空隙部分の活性成分による充填状況は、活性部分の膨張の程度により図に示す3つのケースが考えられる。

このような石炭粒子の結合状況を考えれば、石炭の膨張による空隙の充填率 ( $F_v$ ) は、次式で表される。

$$F_v = \text{石炭の膨張体積/空隙体積} = \frac{100D_T + \epsilon_s I}{10000(\rho_T/\rho_B - 1) + \epsilon_s I} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $D_T$ : 石炭の真膨張率<sup>19)</sup> [%]

$I$ : 石炭中の不活性成分量 [%]

$\epsilon_s$ : セミコークス化時の不活性成分の収縮率 [%]

$\rho_T$ : 石炭の真比重 [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_B$ : 装入炭の嵩密度 [g/cm<sup>3</sup>]

従つて、Fig. 2 のケースAは上式で与えられる  $F_v$  値が1以上となり、ケースBは  $F_v=1$ 、そしてケースCは活性成分の膨張が小さく、空隙が残存する場合で  $F_v < 1$  となる。すなわち、ケースA、Bは石炭粒子の結合は十分達成されるのに対し、ケースCは不十分な粒子結合がコークス構造の欠陥要因になると考えることができよう。

このように、石炭粒子の結合様式を石炭の膨張にもとづく粒子間空隙の充填と考えれば、良質のコークスを製造するためにとられる工業上の対策、たとえば装入炭嵩密度の向上や石炭の膨張性改善対策が粉状の石炭から欠陥の少ない塊成物を得る対策と理解することができよう。

2.2 炉幅方向コークスの気孔率分布発生機構

コークス炉の乾留反応について、基本となる炉幅方向のコークス化に注目した場合、炉幅方向コークスは既報<sup>17)</sup>に示したように壁側コークスの方が炭中側コークスより気孔率は低く、炉幅方向の乾留が均一に行われていないことを示唆している。

この炉幅方向コークスの気孔率分布について、これまで定量的に言及されたことはないが、この分布の発生機構を解明することこそ、多孔質構造物としてのコークス生成機構解明につながるものと考えられる。

そこで著者らは、この気孔率分布発生機構を説明するため、Fig. 3 に示す物質移動モデルを仮定した。すな

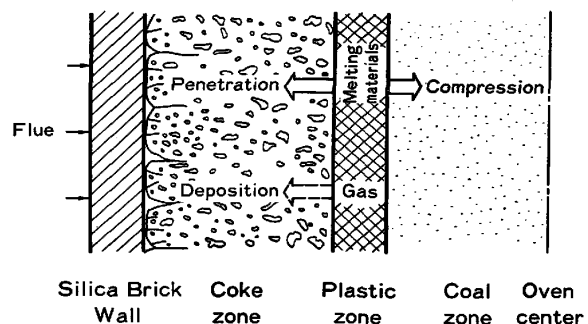


Fig. 3. Material transfer model during the carbonization.

わら炉幅方向の任意の位置が軟化帯に達すると、石炭は発泡・膨張し炭中側粉炭層を圧密する一方、壁側コークス層に溶融物と熱分解ガスを供給しながらコークス化すると考えるものである。この考え方の基本は、前記 Fig. 2 のケース A のように  $F_v > 1$  の場合、装入体積を超える余剰膨張部分が生じることから、この余剰膨張部分の取り扱いを矛盾なく説明するために考え出したものである。

この概念に立てば、壁側高温コークス層は溶融物からのコークスにより気孔率を低下するばかりでなく、熱分解ガスからのデポジットコークスによっても気孔率を下げ、炉幅方向に気孔率分布が生じると理解することができる。

そこで上記機構を確認するため、以下の2点を検討した。

2.2.1 熱分解ガスの気孔率への影響

石炭が軟化溶融状態にあるときに発生する熱分解ガスとは、炭化水素系ガスと芳香族性の低いタール、いわゆる低温タールの蒸気を含むものと考えられる。これらがどの温度で、どの程度の量が分解および重縮合し、デポジットコークスとなるか、Fig. 4 の装置を用いて測定した。

内径 20 mm の石英管の下部に充填した石炭 3 g を 600°C に加熱して熱分解ガスを発生させ、石炭層の上に 100 mm 高さに充填した粉コークス層を通過させた。ここで、粉コークス層の下部は 600°C、最上部は 1000°C になるように温度勾配を設けた。また発生ガスが全量高

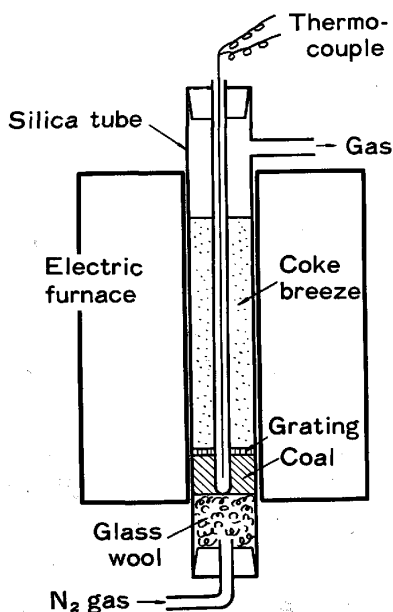


Fig. 4. Apparatus for studying the gas deposition in externally heated coke breeze.

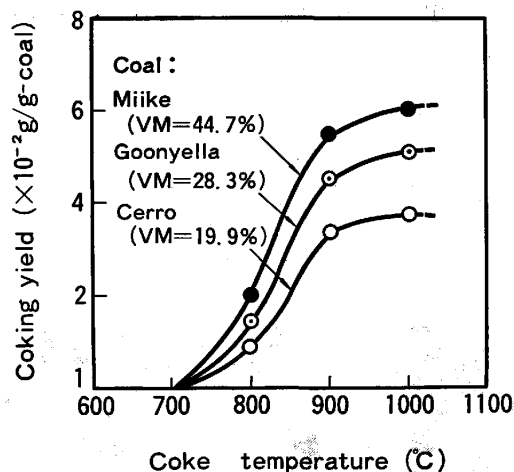


Fig. 5. Relation between coke temperature and coking yield from the gas evolved by low temperature carbonization.

温の粉コークス層を通過するように石英管の下部より少量の窒素ガスを流した。そして熱分解ガスからのコークス化量は、粉コークスの重量増加を測定することにより定量した。

この結果、Fig. 5 に示す各コークス温度までのデポジットコークスの累積曲線から明らかなように、熱分解ガスからのコークスは約 700°C より生成しはじめ、800~900°C で最も多くデポジットし、1000°C ではほとんどデポジットしなくなることが確認された。そして 1000°C までのデポジットコークス量は、原料石炭の揮発分に依存する次式で与えられる。

$$Y_G = 2.5 \times 10^{-5} VM(100 - VM) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $Y_G$ : デポジットコークス量 [g/g-coal]

$VM$ : 原料石炭の揮発分 [%]

次に熱分解ガスから生成するコークスがどのような状態で本来のコークスに付着しているかを確認するために、250 kg 電気炉で乾留した三池炭コークスを炉幅方向に壁側から炭中まで 10 分割して顕微鏡観察した。

そのコークス組織の写真を Photo. 1 に示す。写真の上段は壁側第 1 分割部分、中段は中間部第 5 分割部分、下段は炭中側第 9 分割部分を示すもので、それぞれ 500 倍の視野で観察したものである。

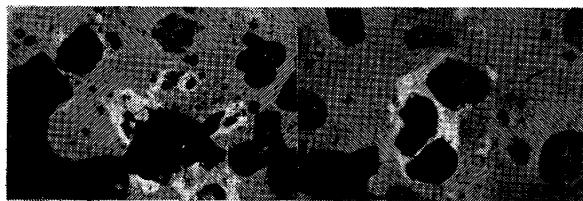
一般に三池炭 ( $VM=43.0\%$ ) のように炭化度の低い石炭から、葉片状や繊維状のような高次異方性組織のコークスは生成されないとされている。しかし写真に見られるごとく気孔の周辺に高次異方性組織が存在し、かつ壁側コークスほどそれらの組織含有率が高くなっている。従って、これらの組織成因の 1 つに、熱分解ガスから生成したデポジットコークスを挙げることであり得よう。

Table 1. Properties of each coal and coke for carbonization test by a 250 kg test oven.

Test	Sample	Coal					Coke		Blending ratio (%)
		VM (% d. b.)	Ash (% d. b.)	TS (% d. b.)	TD* <sup>1)</sup> (%)	D <sub>T</sub> * <sup>2)</sup> (%)	TS (%)	Ash (%)	
No. 1	Miike Coal Mt.	43.0	9.3	2.10	235	398	1.55	15.2	60
		25.8	8.9	0.25	0	0	0.23	11.6	40
No. 2	Goonyella Petroleum coke	26.6	8.0	0.53	208	364	0.48	9.8	70
		13.1	0.5	2.01	0	0	1.80	0.6	30

\*<sup>1)</sup> Total dilatation \*<sup>2)</sup> True dilatation

Division No. 1 - Wall side



Division No. 5 - Middle



Division No. 9 - Center

Photo. 1. Coke texture across the oven width (coal : Miike).

以上の結果から、炭中側の軟化溶解層で発生する熱分解ガスは、壁側の高温コークス層を通過する時に、高温加熱されて一部コークス化し、気孔率低下に作用すると判断された。なお、発生ガスの全量が炉壁面に向かって流れるかどうか更に議論すべき課題である。

### 2.2.2 溶融物の気孔率への影響

溶融物の移動を間接的に確認するために、膨張率と硫黄含有量が大きく異なる2種の石炭の混合物を250 kg電気炉により乾留してコークスとし、その炉幅方向における硫黄濃度分布を測定した。

まずテスト1は、Table 1に示すごとく高膨張率で高硫黄含有量の三池炭と膨張性がなく低硫黄含有量のCoal Mt.炭との2種混合炭からコークスを得た。このコークスの炉幅方向の硫黄濃度分布は、Fig. 6に示すように壁側より炭中側が硫黄濃度が低い傾向を示してい

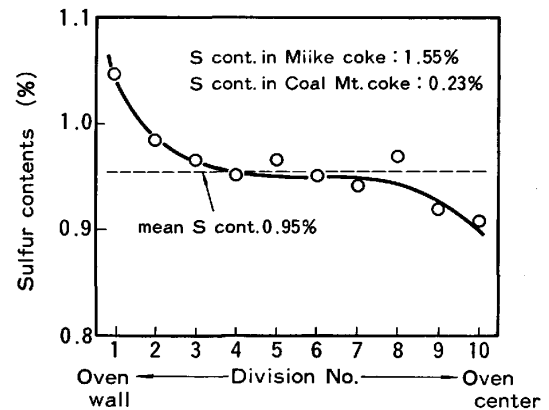


Fig. 6. Variation of the sulfur contents across the oven width.

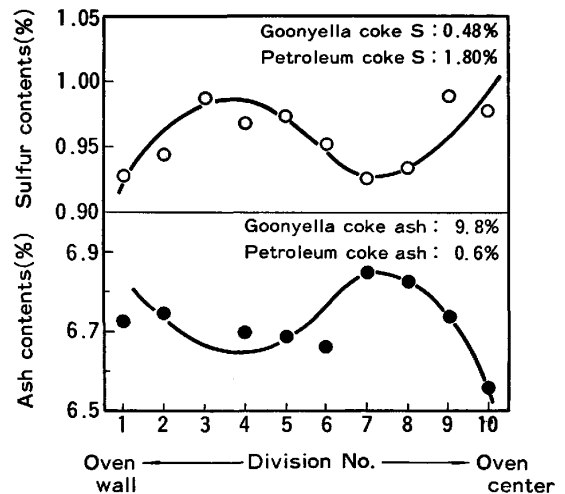


Fig. 7. Distribution of the sulfur and ash contents across the oven width.

る。すなわち、高膨張率の三池炭由来の溶融物が壁側に移動してコークス化し、その結果壁側コークスの硫黄濃度を高めたと推定される。

またテスト2は、Table 1から明らかのようにテスト1と全く逆の配合である。すなわち高膨張率であるが低硫黄含有量のGoonyella炭と膨張性がなく高硫黄、低灰分含有量の石油コークスとの2種配合炭である。このコークスの炉幅方向の硫黄濃度分布は、Fig. 7に示すように壁側が炭中側より硫黄濃度の低いコークスとなっている。従つて、Goonyella炭由来の溶融物が炭中部より

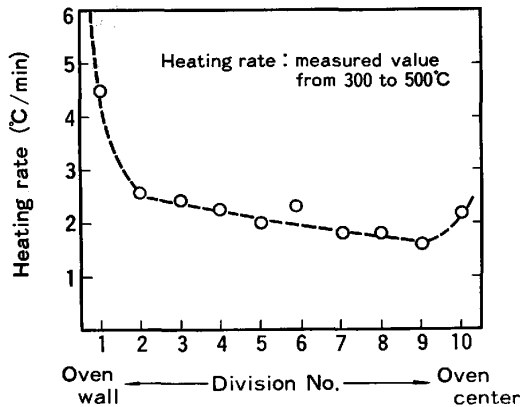


Fig. 8. Variation of the heating rate across the oven width.

壁側に移動してコークス化した結果、壁側コークスの硫黄濃度が下がったと推定される。なお Fig. 7 にはコークス中灰分含有量分布も示したが、硫黄濃度とは全く逆の傾向を示し、上記と同様の推定ができる。

ここで、分割部分 7、8 において硫黄含有量では極小値、灰分含有量では極大値を示しているが、これは Fig. 8 にみられるように分割部分 7、8、9 付近で加熱速度 (300~500°C) が最も小さいことが影響していると考えられる。すなわち加熱速度の小さい部分は石炭の膨張も小さく流出していく溶融物が少ないのに対し、加熱速度の大きい炭中部から溶融物の流入を受けるためと推定される。

これらの結果から、軟化帯にある溶融物は発生ガスにより膨張し、炭中側の石炭層を圧密するとともに壁側コークス層に浸透してコークス化し、気孔率低下に作用すると考えられた。

### 3. コークスの基質強度および黒鉛化度の原料性状や加熱温度による定量化

#### 3.1 基質強度の支配要因と定量化

コークスの基質強度は、既報<sup>17)</sup>の検討からマイクロ強度により相対的に評価できる。このマイクロ強度は従来から定性的に石炭化度や加熱温度の影響を強く受けることが指摘されている<sup>12) 20) ~ 22)</sup>。ここではそれらの定量化を行つた。

##### 3.1.1 石炭化度とマイクロ強度

全量 1mm 以下に粉碎した石炭化度の異なる石炭 56 種類について、各約 40g を蓋付き磁性るつぽに充填し、常温から 3°C/min の加熱速度で 1000°C まで昇温し、コークスとした。これらのコークスは 14~28 mesh に粉碎整粒され、既報<sup>17)</sup>と同様にしてマイクロ強度を測定した。

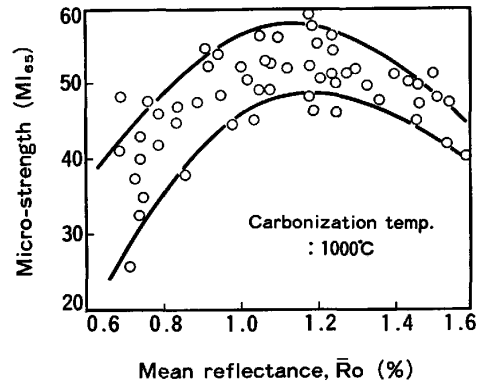


Fig. 9. Relation between micro-strength of coke and mean reflectance of original coal.

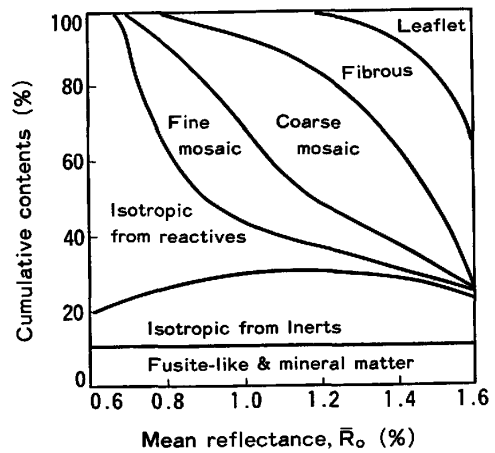


Fig. 10. Relation between mean reflectance of coal and each content of coke textures.

この結果、Fig. 9 に見られるごとく、ビトリニットの平均反射率  $\bar{R}_0$  で表現される石炭化度が、ほぼ 1.2 のときにマイクロ強度が最も高くなることが確認された。

このように石炭化度がマイクロ強度に影響する理由は、Fig. 10 の全コークスについて測定した組織分析値と  $\bar{R}_0$  との関係より、石炭化度の差に由来するコークス組織の差がマイクロ強度に影響していると判断される。すなわち各コークスの組織分析値とマイクロ強度との関係を統計解析により求めると次式が得られ、モザイク状組織や繊維状組織のマイクロ強度への寄与が大きいと考えられる。従つてそれらの組織成分の多い  $\bar{R}_0 = 1.2$  前後の石炭から得られるコークスがマイクロ強度の高いものになると推定される。

$$MI_{65} = 0.347I_{so} + 0.540FM_o + 0.584CM_o + 0.590Fib + 0.000L_f + 0.440Fr - 0.136 (Fu + MM) \dots\dots\dots (3)$$

$$r = 0.847, \quad \sigma = 3.67$$

ここで、 $I_{so}$  : 活性質由来等方性組織含有率 [%]  
 $FM_o$  : 微粒状モザイク組織含有率 [%]

Table 2. Properties of each coal.

Coal	Proximate analysis			True dilatation Dr (%)	Petrographic analysis		
	VM (%, d. b.)	Ash (%, d. b.)	FC (%, d. b.)		Mean reflectance (%)	Total reactivities (%)	Total inerts (%)
Cerro	18.0	7.0	75.0	199	1.58	88.6	11.4
Peak Down	21.1	8.8	70.1	262	1.45	74.3	25.7
Goonyella	26.6	8.0	65.4	364	1.13	65.3	34.7

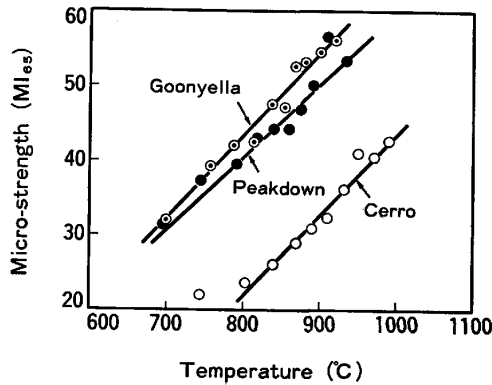


Fig. 11. Relation between carbonization temperature and micro-strength.

- CMo : 粗粒状モザイク組織含有率 [%]
- Fib : 繊維状組織含有率 [%]
- Lf : 葉片状組織含有率 [%]
- Fr : 不活性質由来等方性組織含有率 [%]
- Fu+MM : フジット状組織と鉱物質成分含有率 [%]

3.1.2 加熱温度のマイクロ強度への影響

炉温 1140°C に調整した 250 kg 電気炉に、Table 2 に示す 3 種の石炭をそれぞれ装入し、炭層中心部の温度が 700°C に到達した時点で排出し、末乾留コークスを得た。これらのコークスは炉幅方向に 10 分割され、各分割部分のマイクロ強度を測定した。なお各分割部分の到達温度は、既報<sup>17)</sup>と同じ方法で測定した。

これら各分割部分のコークスは、加熱温度の履歴（たとえば加熱速度、保持時間）が異なるものの、Fig. 11 に見られるごとく加熱温度が 700°C から 1000°C の範囲において、マイクロ強度は加熱温度の上昇に伴って直線的に向上することが確認された。

従つて、前記 3.1.1 の検討結果と合わせ、石炭化度と加熱温度のマイクロ強度への影響を次式により整理した。

$$MI_{65} = -91.1(\bar{R}_0 - 1.16)^2 + 6.28 \times 10^{-2}(T - 1000) + 55.0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $\bar{R}_0$  : 石炭の平均反射率 [%]  
 T : 加熱温度 [°C]

なお、マイクロ強度に影響する要因として、石炭中の

不活性分量や加熱速度も考えられ、それらの検討も実施したが定量化できるほど明確な関係は認められなかった。さらに石炭の粘結性や加熱時の保持時間の影響も無視できないと考えられ、今後の検討課題といえる。

3.2 黒鉛化度の支配要因と定量化

黒鉛化度に影響する主な要因として、これまで原料石炭の石炭化度や不活性分量および乾留条件としての乾留温度が挙げられている<sup>23)</sup>。ここでは上記要因の黒鉛化度への影響を定量化すべく以下の検討を行った。

3.2.1 石炭化度、不活性成分の黒鉛化度への影響

前記 3.1.1 と同様の方法で、石炭化度および不活性分量の異なる単味炭をそれぞれ 1000°C 乾留し、得られたコークスの黒鉛化度 ( $L'_c$ ) を測定した。

これらの結果を、石炭化度のパラメータとして揮発分を横軸に、黒鉛化度を縦軸にとり不活性分量で層別し、Fig. 12 に示す。この図から黒鉛化度は石炭化度が高く（揮発分が低い）、不活性分量が少ない原料ほど高い値を示すことが認められる。そこでこれらの関係を次式で表した。

$$L'_c = -0.189VM - 6.25 \times 10^{-2}TI + 23.1 \dots\dots (5)$$

ここで、 $L'_c$  : 加熱温度 1000°C での黒鉛化度 [Å]  
 VM : 石炭の揮発分 [%]  
 TI : 石炭中の不活性分量 [%]

3.2.2 加熱温度の黒鉛化度への影響

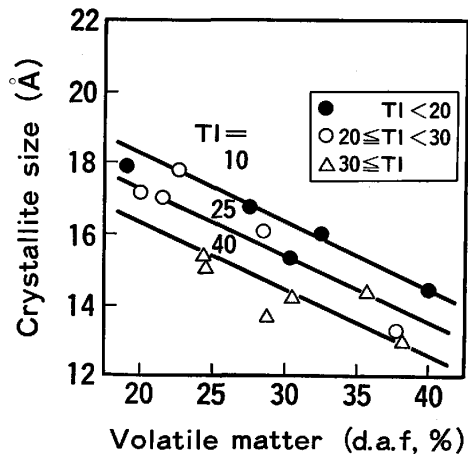


Fig. 12. Influence of coal properties on crystallite size of coke.

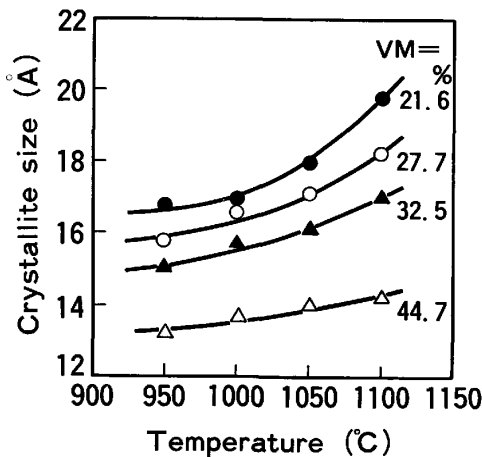


Fig. 13. Influence of carbonizing temperature on crystallite size of coke.

加熱温度の黒鉛化度に及ぼす影響を定量化するため、前項で扱った石炭種の中で石炭化度の大きく異なる4種の石炭について、最終加熱温度を変えて焼成し、それぞれの黒鉛化度を測定した。

この結果、Fig. 13 に示すように、従来の知見と同じく、加熱温度が高くなるほど指数関数的に黒鉛化が向上する。そこでこれらの結果にもとづいて、1000°C 加熱時の黒鉛化度 ( $L'_c$ ) を基準として加熱温度の黒鉛化度に及ぼす影響を次式で表した。

$$L_c = L'_c \exp [6.74 \times 10^{-4} (T - 1000)] \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $L_c$  : 任意の加熱温度での黒鉛化度 [Å]  
 $T$  : 加熱温度 [°C]

なお、上記(6)式中の  $L'_c$  を(5)式で置換すると、黒鉛化度を石炭性状および加熱温度から推定する次式が得られる。

$$L_c = (-0.189VM - 6.25 \times 10^{-2}TI + 23.1) \exp [6.74 \times 10^{-4} (T - 1000)] \dots\dots\dots (7)$$

上述のごとく、基質強度と黒鉛化度については、原料性状や乾留条件としての加熱温度を支配因子とする評価式を作成した。さらに前節で述べた気孔率の定量化が可能となれば、コークスの強度および反応性を原料性状および乾留条件により論理的に推定することができることになる。

#### 4. 結 言

コークス化機構について、粒状の石炭が塊成化するための石炭粒子の結合様式と炉幅方向コークスの気孔率分布発生機構の面から考察するとともに、コークス品質評価の物性値として重要な基質強度と黒鉛化度の支配因子の解析を実施し、以下の結果を得た。

① 石炭粒子の結合様式は、石炭を発泡性粒子と考え、

石炭の膨張による粒子間空隙の充填により達成されるとした。そして粒子間空隙以上の石炭の膨張は熱分解ガスの影響とあいまって炉幅方向コークスの気孔率分布発生要因になるとする考え方を提案した。

② 基質強度は石炭化度と加熱温度、黒鉛化度は石炭化度と不活性成分量および加熱温度により支配されることを確認し、それらを定量的に評価する実験式を示した。

最後に、本研究を遂行するにあたり、終始御指導を賜りました住友金属工業(株)中央技術研究所西岡 邦夫 所長、赤松経一前波崎研究センター所長および有益なる助言をいただきました同研究所次長羽田野道春博士に厚く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) A. H. CLARK and R. V. WHEELER: J. Chem. Soc., 103 (1913), p. 1704
- 2) D. T. JONES and R. V. WHEELER: J. Chem. Soc., 109 (1916), p. 707
- 3) F. FISCHER, H. BROCHE, and U. J. ETRAUCH: Brennstoff-Chemie, 5 (1924), p. 299; 6(1925), p. 33
- 4) A. R. PERSON, R. QUARENDON, and W. A. BONE: Proc. Roy. Soc., A105 (1924), p. 605
- 5) G. E. FOXWELL: Gas World, 78, May 5 (1923), p. 125
- 6) T. B. SMITH: Gas World, 82, Feb. 7 (1925), p. 12
- 7) R. A. MOTT: Gas World, 82, Apr. 4 (1925), p. 24
- 8) R. A. MOTT, 新村唯治: 燃料協会誌, 8(1929), p. 172
- 9) 新村唯治: 燃料協会誌, 14 (1935), p. 198
- 10) 田所芳秋: 燃料協会誌, 23 (1944), p. 223
- 11) 長谷 章: 燃料協会誌, 27 (1948), p. 133; 28 (1948), p. 1
- 12) J. NADZIAKIEWICZ: Coke and Gas, 21 (1959), p. 46
- 13) T. G. CALLCOTT: Fuel, 43 (1964), p. 203
- 14) N. S. GRYAZNOV and L. V. KOPELIOVICH: Coke and Chem., (1975) 7, p. 4
- 15) N. M. KARACHAROV: Coke and Chem., (1979) 8, p. 15
- 16) R. RIEDL: Brennstoff-chemie, 48 (1967), p. 52
- 17) 西岡邦彦, 吉田周平: 鉄と鋼, 70 (1984) p. 343
- 18) 杉辺英孝, 宮川亜夫: コークスサーキュラー, 29 (1980), p. 159
- 19) K. NISHIOKA and S. YOSHIDA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 381
- 20) 久田清明: 富士製鉄技報, 1 (1952), p. 304
- 21) H. HONDA and Y. SANADA: Fuel, 35 (1956), p. 403
- 22) 宮川亜夫, 嵯峨三男, 神下護, 谷原秀太郎: 鉄と鋼, 66 (1980) 2, p. '80-A21
- 23) 角南好彦, 小川真資: コークスサーキュラー, 26 (1977), p. 262