

# 冶金用コークスの気孔壁強度の評価

西村 勝\*・松平 寛司\*・朝田 真吾\*

Estimation of the Pore Partition Strength of Metallurgical Coke

Masaru NISHIMURA, Kanji MATSUDAIRA and Shingo ASADA

**Synopsis :** Quantitative estimation method for pore partition strength of metallurgical coke was studied with mercury porosimetry. Two peaks were observed in the relationship between intrusion pressure and differential intrusion volume that was measured for a piece of coke sample. One peak occurred because of intrusion to open pores in coke and the other peak occurred because of intrusion to the pores generated by breakage of pore partitions of closed pores. This phenomenon was clarified based on the difference between the result of a piece of coke sample and crushed sample, and based on the observation of coke sample surface with SEM. Therefore, it was ascertained that the pore partition strength could be estimated by quantification of pressure distribution of intrusion resulted from breakage of closed pore partition. The pore partition strength was measured according to this method for a couple of coke sample. The values of pore partition strength were in the range of 0.74~3.08 MPa from these measurements, and the pore partition strength became larger with the thickness of pore partition and with the coal rank.

**Key words :** metallurgical coke ; pore partition strength ; mercury porosimetry.

## 1. 緒言

冶金用コークスにおいて最も重要な品位であるコークス強度は、工業的にはドラム指数(JIS K2151)のような回転強度試験に供した際のコークスの粉化量によって評価される場合が多い。このドラム指数と原料石炭の加熱時の流動性との関係については流動性が低い場合には流動性に強い影響をうけ(流動性支配域)、流動性が一定値を上回ると原料石炭の石炭化度に強い影響をうける(石炭化度支配域)とされている<sup>1)</sup>。

このうち石炭化度支配域においては、コークスのドラム指数は主にコークス基質(気孔壁)の組織構造によって変化するとされていたが、筆者らは、石炭化度支配域においては多孔質材料であるコークスのドラム指数はコークス基質自体の強度とともにコークス気孔間距離(気孔壁厚さ)によっても大きく変化しうること<sup>2)</sup>をさきに報告し、さらにコークスの気孔構造形成機構について検討した結果にもとづき<sup>3)</sup>、コークスの気孔間距離は、石炭の主に軟化溶解性に大きな影響をうけ、最高流動度が高いほど、気孔間距離が大きくなり、また、充填密度が低くトータルイナータ量が大きい場合でも気孔間距離が小さくなるという実験結果を報告した<sup>4)</sup>。

さて、回転強度試験時におけるコークスの粉化量、すな

わち気孔壁の粉化は気孔壁強度に強い影響をうけると指摘されている<sup>5)</sup>。しかしながら、これまでに気孔壁の強度を直接評価する方法については確立されたものはなかった。筆者らは、コークスの気孔壁強度を評価する方法として水銀圧入法が適用できることを見出し、数種のコークスを作成してその適応を試みた。

## 2. 実験方法

### 2・1 石炭試料

コークス製造のための石炭試料として、石炭化度の異なる4種類の粘結炭を用いた。試料は全量篩径3mm以下となるように粉碎し、コークスの製造に供した。試料の主な性状をTable 1に示す。

Table 1. Properties of coal samples.

Sample	Ash %	VM % daf	logMP -	R <sub>o</sub> %	T1 %	H/C -	O/C -
A	9.9	26.2	3.37	1.12	30.2	0.658	0.041
B	6.6	33.4	2.94	0.94	14.8	0.712	0.060
C	6.6	36.9	3.76	0.94	15.3	0.732	0.061
D	7.4	39.8	2.83	0.70	17.9	0.789	0.087

平成7年10月31日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Oct. 31, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

\* 関西熱化学(株)研究開発センター (Research and Development Center, The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd., 1-1 Oh-hama-cho Amagasaki 660)

### 2・2 試料コークスの作成

強度試験に供したコークスは50kg電気炉により製造した。Fig. 1にコークス製造法を示す。粉碎した石炭試料50kgを乾留用レトルトに所定の密度となるように充填し、加熱壁温度を950°Cに保持した2面加熱式の電気炉に装入した。あらかじめ石炭試料中心部にセットした熱電対の指示温度が850°Cに到達した時点でレトルトを電気加熱炉より取り出し窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、コークス塊をレトルト内より取り出した。取り出したコークス塊は、Fig. 2に示すように、炉幅方向のほぼ中央部となる加熱壁側表面より50~100mmの部分を加熱壁と平行に切り出し、以下の各測定に供した。また、コークスの製造は650~850kg/m<sup>3</sup>の範囲で石炭の充填密度をかえ、合計12点のコークス試料をえた。

### 2・3 コークス気孔率および細孔径分布の測定

コークス試料の気孔率の測定はJIS K2151に拠った。

コークスの細孔径分布測定用試料は、コークス塊の炉幅方向の中央部より切り出した10mmφ×3mm<sup>l</sup>の小片試料および48μm~74μmとなるように粉碎した試料を作成して供試料とした。水銀圧入量変化は、水銀ポロシメータ(島津製作所製ポアサイザ9310)により、水銀圧入圧力1.4×10<sup>-3</sup>~207MPaの範囲で昇圧速度69KPa/秒で行った。

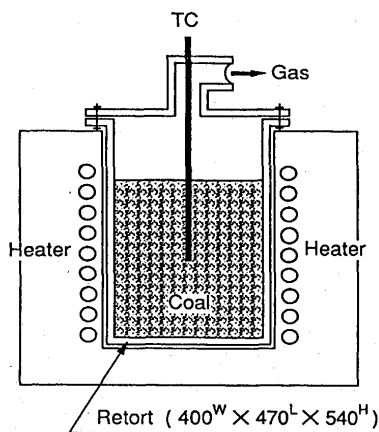


Fig. 1. Apparatus for carbonization.

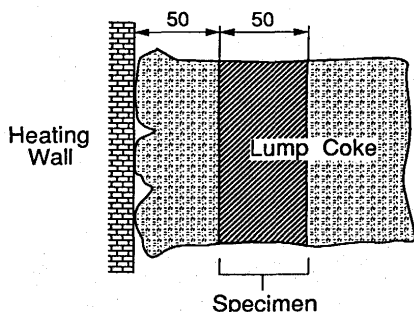


Fig. 2. Preparation of coke samples for various measurements.

## 3. 結果および考察

### 3・1 水銀圧入法による気孔壁強度の評価

円柱状に切り出したコークス小片試料の水銀ポロシメータ測定結果の一例として石炭A、充填密度750kg/m<sup>3</sup>の場合をFig. 3に示す。ここで用いた装置では、加えられた圧力に応じて水銀中に浸漬した試料中の細孔に浸入していく水銀の体積変化(差分圧入量)を測定する。加えられた圧力により水銀が浸入する径は別にもとめられており、測定された差分圧入量は、圧力に対応する径を有する細孔の総体積として表示される。測定された圧入量変化は約500KPaを境として、500~60000KPaの範囲および400~3KPaの範囲にそれぞれピークを示す不連続な分布を示す。Fig. 3と同じ部分の試料を48μm以上74μm以下に粉碎した試料の水銀ポロシメータ測定結果を、Fig. 4に示す。この場合、圧入圧力約40KPaを中心として圧入量のピークが認められるが、Fig. 3における圧入圧力500~60000KPaの範囲の圧入量変化は認められない。同様に試験に用いた4種類の石炭試料からのコークスいずれについても10mmφ×3mm<sup>l</sup>の小片試料では圧

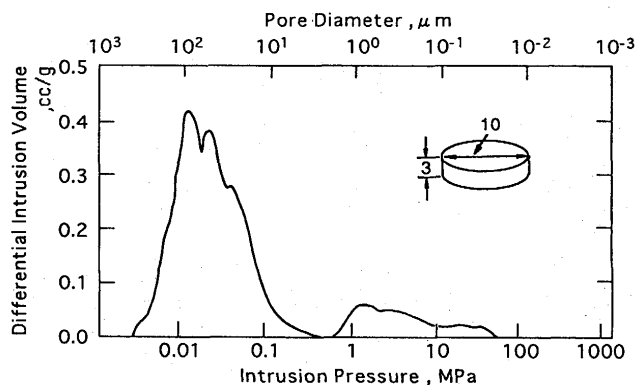


Fig. 3. Relationship between intrusion pressure and differential intrusion volume with mercury porosimetry. (A piece of coke sample: φ10mm×3mm<sup>l</sup>)

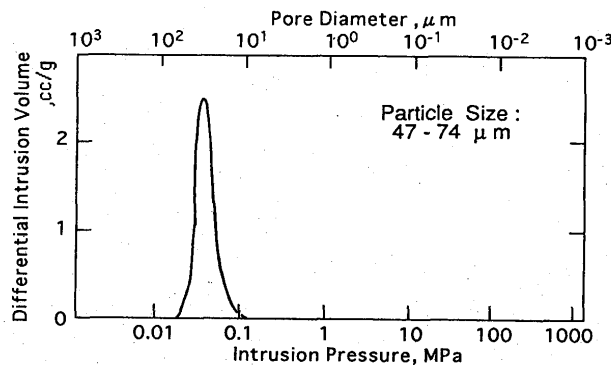


Fig. 4. Relationship between intrusion pressure and differential intrusion volume with mercury porosimetry. (Powder sample: 48~74μm)

入圧力100~600KPaを境として2つの不連続な圧入量変化を示したが、粉碎試料では小片試料で認められた2つの圧入量変化のうち高圧側の圧入量変化は認められなかった。測定された圧入量の変化が水銀が加えられた圧力に応じて細孔内に浸入することによるものであるとすれば、Fig. 3の2つの圧入量のピークのうち、低圧側のピークがFig. 4では消失したのは、試料の粉碎によって60~400 $\mu\text{m}$ の範囲の細孔が開放されたことによると考えられるが、高圧側の圧入量変化はこうした考えでは説明できない。石炭A、充填密度750Kg/m<sup>3</sup>の試料について篩径48~74 $\mu\text{m}$ に粉碎したコークスのSEM像をFig. 5に示す。粉の表面にFig. 3の高圧側圧入量変化に対応する径0.2~2 $\mu\text{m}$ の範囲の細孔は認められない。

同一部分から作成された小片試料と粉碎試料におけるこのような圧入量変化の差異は以下のように考えることで説明できる。測定中の小片試料の一断面の模式図をFig. 6に示す。前述のように水銀圧入法における細孔径分布の測定に



Fig. 5. Mechanism for pore partition breakage of coke sample with Mercury porosimetry.

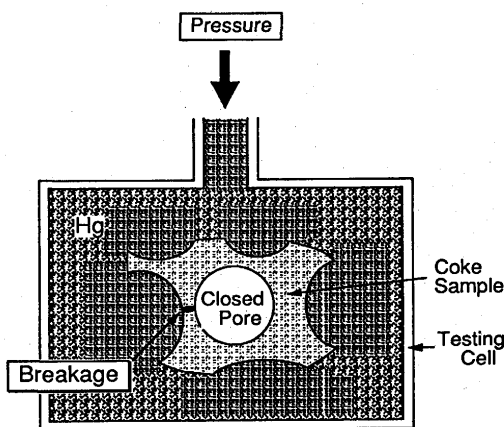


Fig. 6. SEM image of surface of coke powder.

おいては、圧入圧力を大きくするにしたがって、水銀が圧入される細孔の径は小さくなる。装置ではその昇圧過程における圧入量の変化を測定し、その圧力に相当する径を有する細孔の体積として出力する。このとき水銀が圧入される細孔は、水銀浴に開放されたいわゆる開気孔に限定され、閉気孔すなわちコークス塊中に残存する外部空間とは気孔壁によって隔離された気孔は対象とはならない。このため圧力が十分に高くなると、Fig. 6に示したように加えられる圧力に閉気孔の気孔壁が耐えきれなくなり気孔壁が破壊され、閉気孔内に水銀は浸入し、水銀の圧入量に変化が起きると考えられる。粉碎試料で圧入圧力500~60000KPaの範囲に圧入量変化が認められないのは、Fig. 3において観察された圧入圧力500~60000KPaの範囲の圧入量変化が開気孔への水銀の浸入によるためではなく、閉気孔の気孔壁が破壊されたことにより、水銀が閉気孔に浸入したためであると考えられる。Fig. 5に示したコークス粉のSEM像によっても、0.2~2 $\mu\text{m}$ の細孔はほとんど存在せず、以上の結果よりFig. 3の高圧側の圧入量変化がコークスの気孔壁が破壊される際の圧力に対応したものであることが確認できる。なおFig. 4で認められた圧入圧力100~10KPaの範囲の圧入量変化は水銀の粒子間空隙への浸入によって生じたものであると考えられる。

### 3.2 気孔壁強度の試料間差

3.1の結果は、小片試料を用いたFig. 3において認められた高圧側の圧入量変化を示す圧入圧力の試料間の比較によってコークスの気孔壁強度の定量的な比較ができる可能性があることを示している。さて、既に報告<sup>4)</sup>したように同じ石炭試料であれば石炭の充填密度が高いほど気孔壁厚さも大きくなる。そこで、つぎに、このことを利用して試料石炭、充填密度をかえて作成したコークスの圧入量変化を測定し、石炭性状、充填密度との関係を求めた。

ここで、気孔壁の強度は気孔間距離、すなわち気孔壁の厚さによっても変化すると考えられる。ここでは先に報告<sup>2)</sup>した気孔構造モデルを用いて検討した。Fig. 7に示すコークスの気孔構造モデルでは、均一径 $D_m$ の円柱状の気孔と気孔壁からなり、各円柱状の気孔の中心が正三角形の各頂点に

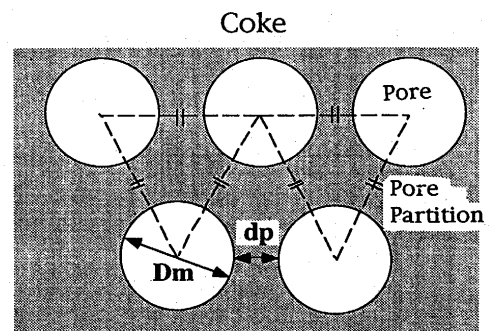


Fig. 7. Pore structure model for coke.

Table 2. Test results.

Coal Samples	Packing density (kg/m <sup>3</sup> )	d <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μm)	P <sub>c</sub> <sup>b</sup> (MPa)
A	650	26.8	2.00
	750	30.9	2.25
	850	38.5	3.08
B	650	17.7	0.87
	750	33.8	1.57
	850	40.4	2.09
C	650	35.8	1.74
	750	41.1	1.99
	850	48.7	2.46
D	650	18.5	0.74
	750	26.6	0.86
	850	35.7	1.09

a. d<sub>p</sub>: Thickness of pore partition.  
 b. P<sub>c</sub>: Pore partition strength.

位置するように配列している。このモデルでは、最も薄い部分の気孔壁の厚さd<sub>p</sub>は次式で表される。

$$d_p = (0.907D_m^2/\phi)^{1/2} - D_m$$

ここで、

d<sub>p</sub>: 気孔壁の厚さを示す指数d<sub>p</sub>(μm)

D<sub>m</sub>: 円柱状気孔の径(μm)

φ: コークスの気孔率[-]

つぎに上式のD<sub>m</sub>にFig. 3に示した小片試料を用いて求めた圧入量変化のうち、低圧側の圧入量ピークに対応する径を用いてd<sub>p</sub>をもとめ、これと気孔壁強度に対応すると考えられる高圧側の圧入量変化の中心圧力(P<sub>c</sub>)との関係を求めた。

測定された圧入量変化より求めたd<sub>p</sub>値、P<sub>c</sub>値をTable 2に示す。なお、表中に示すd<sub>p</sub>、P<sub>c</sub>の各値は、5個の試料を測定し、個々の試料のd<sub>p</sub>、P<sub>c</sub>をもとめて平均したものである。気孔壁厚さd<sub>p</sub>と気孔壁破壊強度P<sub>c</sub>の関係についてFig. 8に示す。既報<sup>4)</sup>したように、充填密度が高いほど気孔壁厚さd<sub>p</sub>も大きくなるが、同一試料では、d<sub>p</sub>値とP<sub>c</sub>値は、ほぼ直線的な関係になり、いずれの試料とも気孔壁が厚いほど気孔壁破壊強度も大きくなるという結果になった。Fig. 8では各石炭試料間のd<sub>p</sub>値とP<sub>c</sub>値との関係には差があることが認められるが、Fig. 8によるとd<sub>p</sub>とP<sub>c</sub>の関係はいずれの試料についても見掛け上1次式として見なすことができる。そこで最小2乗法によりP<sub>c</sub>とd<sub>p</sub>の関係について直線近似を行い、d<sub>p</sub>=30(μm)における各試料のP<sub>c</sub>値を算出して、気孔壁厚さd<sub>p</sub>が同程度の場合における個々のP<sub>c</sub>値の比較を行った。Fig. 9に石炭試料の反射率とP<sub>c</sub>値の関係を示す。今回用いた石炭の範囲においては石炭化度が高くなるにしたがって、気孔壁厚さが同じ場合のP<sub>c</sub>値も大きくなっているが、こうした方法によってコークス試料間の気孔壁強度の定量的な比較が可能であることが図によっても確認できる。以上、石

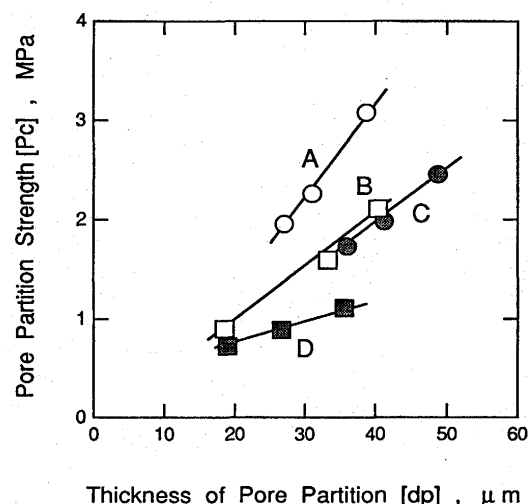


Fig. 8. Relationship between pore partition thickness (d<sub>p</sub>) and pore partition strength (P<sub>c</sub>) in various coke samples.

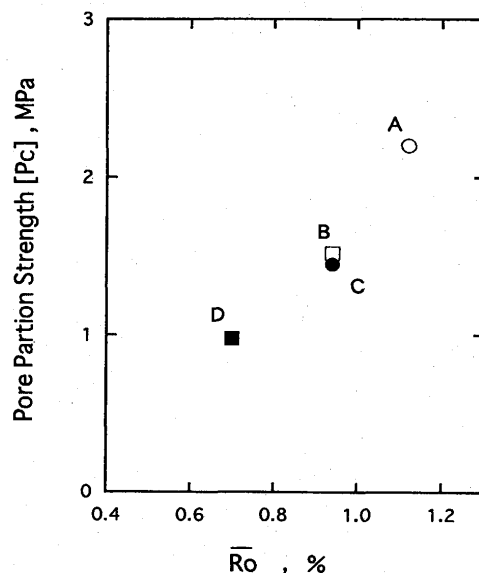


Fig. 9. Relationship between reflectance in oil ( $\overline{R_o}$ ) of coals and pore partition strength (P<sub>c</sub>) of coke in the case of thickness of pore partition d<sub>p</sub>=30μm.

炭化度支配域においては、水銀圧入によってコークスの気孔壁強度が評価できることを示した。なお、軟化溶解性に乏しい、いわゆる流動性支配域におけるコークスでは、コークスの気孔は応力が集中しやすいびつな形状の気孔になることが報告<sup>6)</sup>されており、こうしたコークスに対して本法を適用するについてはさらに検討を加える必要があるものと考えられる。

#### 4. 結言

水銀圧入法を用いて、コークスの気孔壁強度を評価する

方法を開発した。コークスの気孔壁は圧入圧力100KPa~100MPaの範囲で破壊され、その際の圧力によって試料間の気孔壁強度の相対評価ができる。本法は実験室規模で作成されたような比較的少量の試料への適応も可能であり、今後より広範囲なコークス試料に対して本法を適用して、コークスの気孔構造とその強度との関係に応用していくとともに、コークス以外の材料に本法を適用した結果と比較することによって、コークス物性の特徴を明らかにしていきたいと考えている。

## 文 献

- 1) 宮津 隆, 奥山泰男, 鈴木喜夫, 福山辰夫: 日本鋼管技報, 67 (1975), 125.
- 2) 西村 勝, 朝田真吾: コークスサーキュラー, 44 (1995), 73.
- 3) 朝田真吾, 西村 勝, 上村信夫: 日本エネルギー学会誌, 73 (1994), 347.
- 4) 朝田真吾, 西村 勝, 野島 隆: 日本エネルギー学会誌, 73 (1994), 1060.
- 5) 杉辺英孝: 鉄と鋼, 71 (1985), 854.
- 6) 岩切治久: 鉄と鋼, 78 (1992), 1314.