

高充填密度石炭の熱間引張試験法の開発

鈴木 朗*・植木 誠*²・青木 秀之*³・三浦 隆利*³・加藤 健次*⁴・福田 耕一*⁴

Development of Tensile Test Method for High-density Coal under Carbonization
Akira SUZUKI, Makoto UEKI, Hideyuki AOKI, Takatoshi MIURA, Kenji KATO and Koichi FUKUDA

Synopsis : A new tensile test method under carbonization for high-density coal that would be used in coke making process in next century was developed to estimate the appearance mechanism of coke strength. This method can clarify the appearance mechanism of coke strength under carbonization. We obtained the result that the tensile strength and Young's modulus become large in proportion to the final temperature. In case of large heating rate, the tensile strength and Young's modulus were large. From the microscope observation, coal particles agglomerated to each other among the softening temperature and the strength increased with an increase of heating rate. We also estimated factors related with the appearance mechanism of the strength using a coal pyrolytic model, which was previously developed by authors. The results showed that the large strength is caused by the progress of coke graphitization and an increase of internal tar contributing to sticking on each particle.

Key words : carbonization ; coal pyrolysis ; heating rate ; non coking coal ; slightly coking coal ; tensile strength ; tensile test ; Young's modulus.

1. 緒言

鉄鋼業界では鉄鉄製造に必要な不可欠であるコークスの製造プロセスとして、従来から一般に室炉式コークス製造法が使用されてきた。長年の使用により明らかにされた既存コークス炉の問題点として1)強粘結炭への依存による一般炭の使用制限, 2)乾留方式から生じる低生産性, エネルギー多消費構造, 3)粉塵飛散・ガス漏れなどによる地域環境への悪影響・劣悪な就労環境等が挙げられる。以上に加え, 近年においては炉体の老朽化が進行しており, コークスの安定供給を支えるためにも, 次世代コークス製造プロセスの開発はより現実的な問題となっている。

次世代コークス製造プロセス開発に向け進められているSCOPE21(Super Coke Oven for Productivity and Environment enhancement toward the 21st century)¹⁾においては, このような点を踏まえ, 高生産性, 省エネルギーの達成を目的とした消費熱量の低減, 石炭資源の有効利用を目的とした安価で豊富な原料炭である非微粘結炭の使用及び作業環境, 地球環境問題への取り組みなどを含む, 環境調和型の高効率新コークス炉の開発を緊急課題として掲げている。

このような現状において, 次世代コークス製造技術のひとつとして, 非微粘結炭の使用割合増加及び粉塵飛散の抑

制を目的とした熱間塊成化技術が検討されている。コークスの品質としては強度, 反応性及び粒度が重要であるとされている。その中でもコークス強度は高炉内での通液性, 通気性の確保などの点から, 最も重要な品質の一つとされている。非微粘結炭の使用に際しては, コークス強度の向上が課題である。このため, 従来から様々な強度の測定及び発現機構の解明についての研究が試みられている²⁻¹⁵⁾。

最も基本的な強度測定法の一つとして引張試験が挙げられる。コークスの引張試験を行う際には, コークスが脆性材料であるため, 引張保持部における破断を防ぐことが困難である。このため困難な引張試験の代わりに従来から間接引張試験(圧縮及び曲げ試験)を行った報告⁶⁻¹⁵⁾が多かった。間接引張試験においては, 石炭が不均質な脆性材料であるため, 引張試験のように正確なヤング率, 引張強度が測定できないという問題が挙げられる。

また石炭の物性は乾留過程において軟化溶解, 再固化, 熱分解反応に伴う熱分解ガスの発生, 膨張・収縮さらに亀裂の生成を伴い変化する。このような複雑な現象を伴う物性変化を考慮し, 強度発現機構を考察するためには, 乾留過程, つまりコークス化過程であるセミコークス温度域において強度測定を行う必要がある。

以上のような点を踏まえ, 本研究では乾留過程における高充填密度石炭の引張試験法を新たに開発し, 次世代コー

平成9年11月10日受付 平成10年1月12日受理 (Received on Nov. 10, 1997; Accepted on Jan. 12, 1998)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

* 2 東北大学大学院生 (現: 新日本製鐵(株)) (Graduate Student, Tohoku University, now Nippon Steel Corp.)

* 3 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

* 4 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Coal properties.

	VM[wt%.db]	Ro[-]	MF[log ddp _m]	TD[-]	T _{so} [K]	T _{sd} [K]
Warkworth	34.2	0.81	2.47	0.21	664	733
Witbank	32.9	0.74	0.95	0	685	719

クス製造プロセスにおいて用いられる非微粘結炭を対象として、乾留過程において引張試験を行った。本研究の特徴である乾留過程において引張試験を行うことにより、冷間試験において問題とされる乾留後冷却過程において生じる微小亀裂による強度低下及び引張試験温度と乾留温度の違いによる強度の影響を排除し、正確なデータを測定することができる。また本試験法により、温度の上昇及び時間と共に進行する石炭熱分解反応を追跡できるため、実験データを熱分解反応モデルにより得られた計算値を用いて強度発現に関係する因子を検討し、強度発現機構について考察した。

2. 実験

2.1 試験片の製作

Table 1に本実験で用いた2種の石炭(非微粘結炭)の分析値を示す。Fig. 1に本実験で用いた単軸加圧成型器及び試験片の形状を示す。石炭は乾留過程において軟化溶融、膨張・収縮挙動を示す。従って乾留過程において試験片が自由に膨張・収縮できる形状を選び、束縛による試験片の破損を防ぐ必要がある。また試験片の等方性収縮を仮定すれば、試験片の形状は対称形であることが望ましい。以上のことを考慮し、試験片の形状として円柱形を選択した。本実験では欠陥の少ない緻密な試験片を作成するため、ふるいを用いて粒径 $\phi 0.150\text{mm}$ 以下の石炭試料を用いた。乾燥基準で充填密度 1200kg/m^3 となるように石炭試料 2.60g と水を混練しFig. 1に示した単軸加圧成型器(真壁技研(株)製)を用いて圧力 $200\text{--}300\text{MPa}$ で成型した($\phi 9.0\text{mm} \times 33\text{mm}$)。成形後の含水量は約 0.1g である。水の影響については、試験片の重量変化が見られなくなるまで 150°C において乾燥させた場合の試験片と比較したが、含水率が4%と低いこともあり、強度に差異が見られず、影響は誤差範囲内であると考えられる。

2.2 材料試験方法

Fig. 2に熱間引張試験装置を示す。本試験装置は熱間において強度を測定するため、万能試験機(島津製作所(株)製、S-100-C)中に赤外線イメージ炉(真空理工社(株)製、RHL-E410N)を設置している。試験片の固定にはくさび型取付方式を用いて行った。本方式は試験片に引張力が加わるほど強く試験片を挟み込む方式である¹⁰⁾。Fig. 3に試験片の固定に用いたくさび型引張保持具を示す。脆性材料であるコークスの引張試験を行う際の引張保持部における破断を防ぐため、種々の保持部分の長さ、くさびの大きさ及び形状について検討した結果、Fig. 3に示した形状が最も安定して

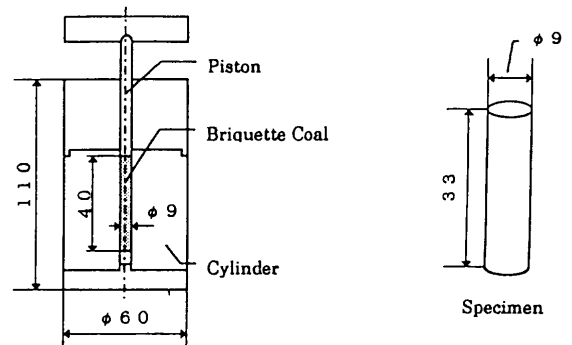


Fig. 1. Schematic diagram of pressurizing mold and briquette specimen.

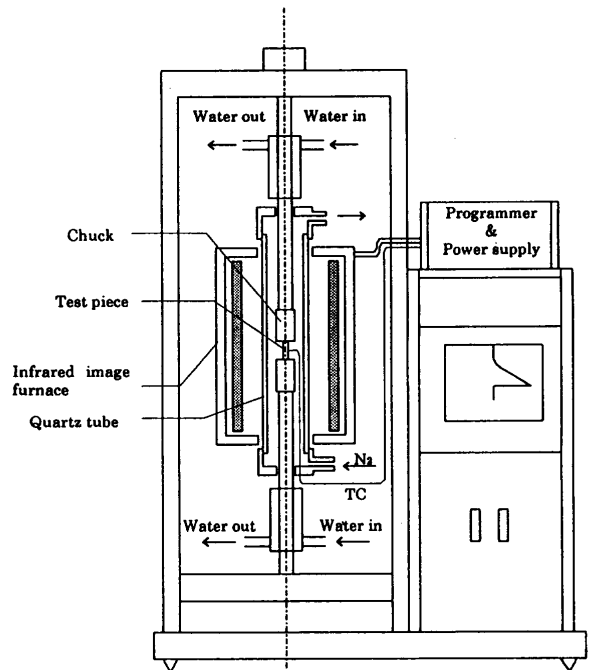


Fig. 2. Schematic diagram of continuous heating tensile test apparatus.

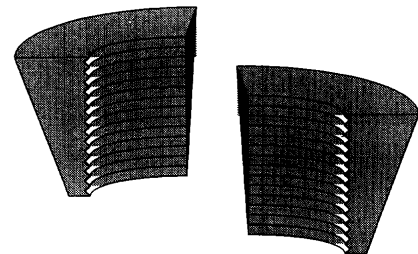


Fig. 3. Schematic diagram of wedge.

試験片中央における破断のデータが得られる形状であり、この保持具を本引張試験に採用した。作成した成型炭試験片の両端に引張保持具を三つ又状に装着した。引張保持具を三つ又に装着することにより、乾留過程における石炭/コークスの膨張・収縮挙動による試験片の形状変化への対応が可能となる。Fig. 4に試験片を引張試験装置中に固定するた

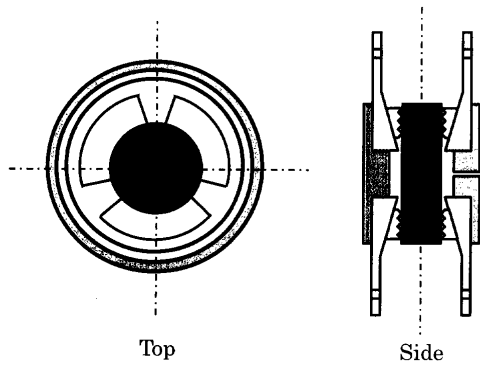


Fig. 4. Schematic diagram of chuck.

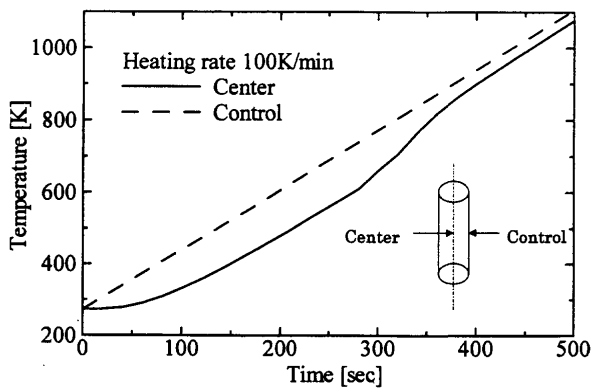


Fig. 5. Variations of coke test piece temperature with time.

めのチャックを示す。試験片を3つの部品からなるチャックに固定し、熱間引張試験装置中の赤外線イメージ炉に設置する。温度測定及び制御にはシース型熱電対($\phi 1.6\text{mm}$)を試験片中央に接触させ、試験片の表面温度を測定することにより行った。Fig. 5に熱伝導方程式を用いて算出した昇温速度100K/minにおける試験片内部の温度分布を示す。昇温速度100K/minにおいて、最終乾留温度を1073Kと設定した場合、試料表面が最終乾留温度到達時には試料の中心との温度差は約30°Cであるが、2分間の保持後引張試験開始時において、試料内温度分布は消失するため、試料内温度は均一とみなすことができる。

成型炭試料を目的温度まで任意の昇温速度で昇温し、任意の時間保持した後、試料のクリープ変形を防ぐため引張速度3 mm/minにおいて熱間における石炭/コークスの引張試験を行った。

ヤング率については高温の下で使用可能な歪みゲージが無い場合、乾留後の試料について室温において歪みゲージを用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 炭種の影響

Fig. 6に昇温速度10K/minにおけるWarkworth炭及びWitbank炭による最高乾留温度と引張強度の関係を示す。

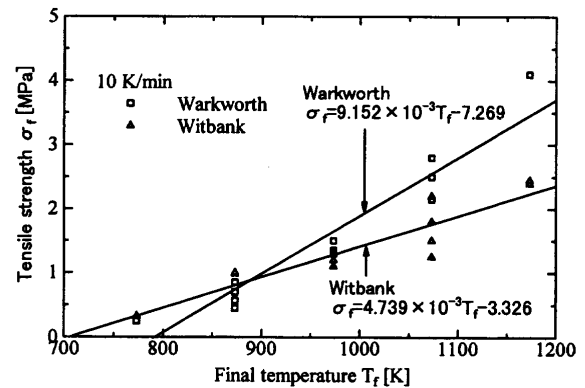


Fig. 6. Variations of tensile strength with final temperature in coal species.

いずれの石炭も最高乾留温度の増加に比例して大きな強度が発現しているのがわかる。強度は石炭が軟化溶融し再固化後に発現すると考えられる。このことから、再固化温度 T_{sid} がWitbank炭に比べWarkworth炭では14°C高温側にあるため、Warkworth炭においてはより高温で強度が発現する。最高乾留温度が高温の場合にはWitbank炭に比べWarkworth炭では大きな強度が発現している。Table 1に示した石炭の物性値のうちMFやTDの違いにより、強度に関係する因子である石炭の粘結性、膨張性においてWarkworth炭の方がWitbank炭に勝り、Warkworth炭の方がWitbank炭より強度の大きなコークスが生成したと考えられる。

3.2 昇温速度の影響

Fig. 7及び8にWitbank炭における昇温速度10及び100K/minによる最高乾留温度と引張強度及びヤング率の関係を示す。いずれの昇温速度においても最高乾留温度の増加に比例して引張強度、ヤング率共に増加している。昇温速度100K/minにおいては最高乾留温度が高温の場合には、10K/minに比べ非常に大きな引張強度、ヤング率が発現している。Fig. 9にWitbank炭の最高乾留温度1073Kにおけるそれぞれの昇温速度によるコークスの20倍断面写真を示す。写真の白い部分はコークス、灰色の部分は空隙に埋め込まれた樹脂を表す。写真から昇温速度10K/minにおいては非微粘結炭の特徴が顕著に現れ、石炭粒子の軟化溶融及び発泡がほとんど起こらなかったため、石炭/コークス粒子同士が十分に接触しておらず、粒子間に空隙が存在している。100K/minにおいては石炭粒子が軟化溶融及び発泡したことによって、粒子同士が接着して粒界が減少していることがわかる。このような粒界はコークスの強度に大きく作用する欠陥であると考えられるため、粒界の減少した100K/minにおいては、より大きな強度及びヤング率が発現したものと考えられる。また、昇温速度の増加によって再固化温度 T_{sid} は高温側にシフトするため、昇温速度100K/minでは10K/minに比べより高温で強度の発現が開始している。

Fig. 10に昇温速度による引張強度の変化を示す。昇温速度10-100K/minにかけては、昇温速度の増加に伴って大きな

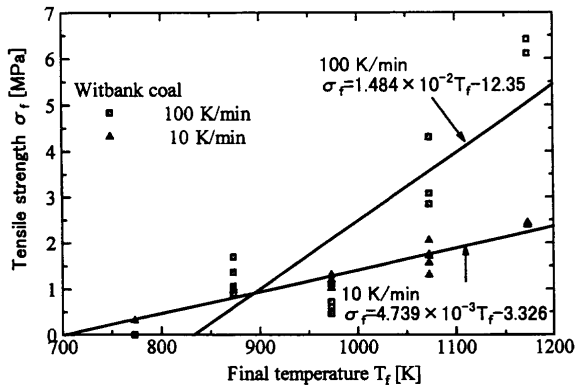


Fig. 7. Variations of tensile strength with final temperature in heating rates.

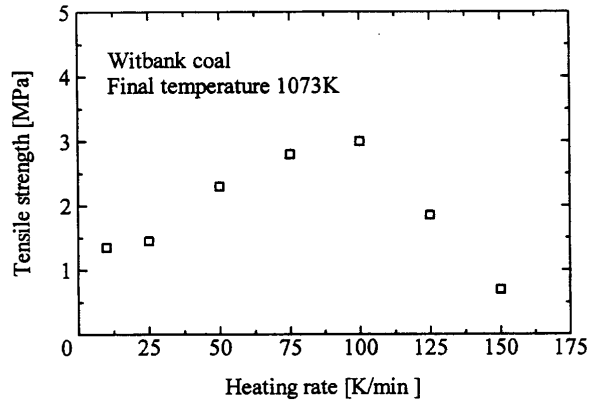


Fig. 10. Variations of tensile strength with heating rates.

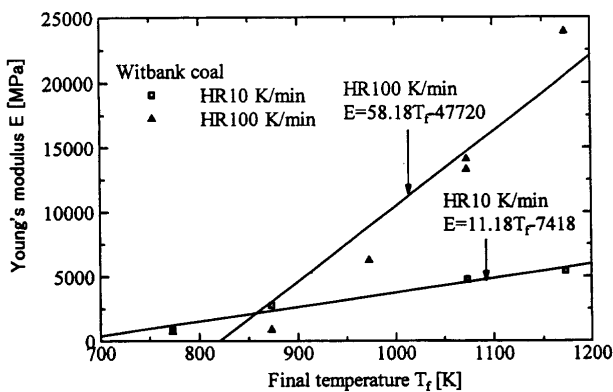


Fig. 8. Variations of Young's modulus with final temperature in heating rates.

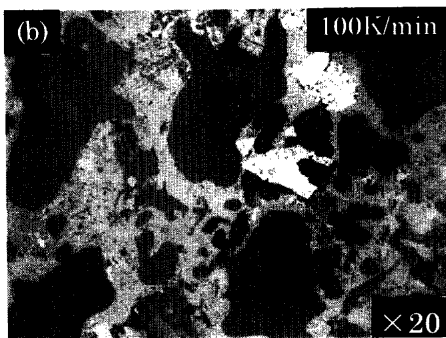


Fig. 9. Photograph of cross section of coke (Witbank coal, final temperature 1073K).

強度が発現している。しかしながら100K/minより大きな125及び150K/minにおいては逆に強度が低下している。試験終了後の試験片断面の観察から昇温速度100K/minにおいて、試料内は均一に発泡していることがわかるが、150K/minにおいて、試料表面は密に硬く焼き締まっているもの、中心は激しい発泡と共に亀裂が生じている。昇温速度の増加は粒子の軟化溶融及び膨張を促進するため、粒子同士が接着方向に作用すれば強度が発現することになるが、それと同時に発生した溶融物の試験片内の移動を促進するため、過大な昇温速度の場合には試験片内に密な部分と粗な部分を形成することになり、かつ試験片の膨張により気孔率が大幅に上昇するため、全体として強度が小さくなることが考えられる。以上のことから、本研究においては溶融物の移動による強度への影響の小さい昇温速度100K/minまでを対象として実験を行った。

4. 強度発現に関する因子の熱分解反応モデルによる検討

4.1 熱分解反応モデル

石炭の熱分解反応モデルとしては、炭種や昇温速度の影響を考慮できる後藤らのモデル¹⁷⁾を用いる。本モデルにおいてタールの生成についてはNiksaらのFLASHCHAINモデル¹⁸⁻²⁰⁾から、ガスの生成については三浦らの並発一次反応モデル²¹⁾から算出している。本モデルによりタール、ガス生成量及び反応率などを算出することが可能である。

4.2 強度に影響を与える因子

コークスの強度は熱分解反応の進行に従って発現するとした仮定を基に、上記の熱分解反応モデルを用いて強度発現に関係する因子を検討する。

4.2.1 反応率

昇温速度100K/min、最終乾留温度873Kとした場合、試料表面が最終乾留温度到達時には試料中心と表面の反応率は差異がわずか1.9%であり、反応率は2分後の引張試験開始時において試料全体においてほぼ一定と考えられる。この

ことから、以下に示す熱分解反応モデルからの算出値は試料全体について適用できると考えられる。

Fig.11に昇温速度を変化させた場合の温度と反応率の関係を示す。反応率は昇温速度により変化し、600–950Kにおいて急激に変化している。実際の強度も温度の上昇と共に増加する。反応率はFLASHCHAINモデルにおけるブリッジの反応数という仮想的な値によって定義される。このため、水素など化学種の実際の生成量は反応率に間接的な影響を与えるに過ぎない。実際にはタールなどの比較的重い熱分解ガスの発生終了後、水素の脱離によりセミコークス層内でグラファイト化が進展し、強度が増加する。反応率はこのような微小な変化を考慮することが困難であるため、強度に影響を与える因子としてはこれだけでは不十分である。

4.2.2 水素生成量

以上のことを踏まえ、Fig.12に昇温速度10及び100K/minにおける水素生成量と引張強度の関係を示す。水素生成量の増加と共に引張強度が増加している。しかし昇温速度による強度の差異についてはFig.12からの予測は不可能であり、水素生成量以外のパラメータが強度発現に関係していると考えられる。

4.2.3 気孔率

気孔率の推算については三浦らの気孔率推算モデル²¹⁾を用いて行った。また、実験については少量法²²⁾を用いて行った。

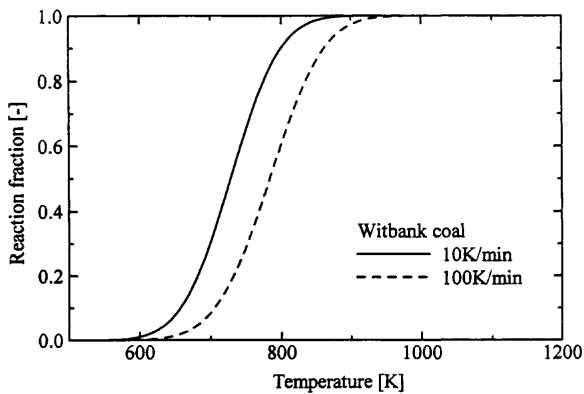


Fig. 11. Variations of reaction fraction with temperature in heating rates.

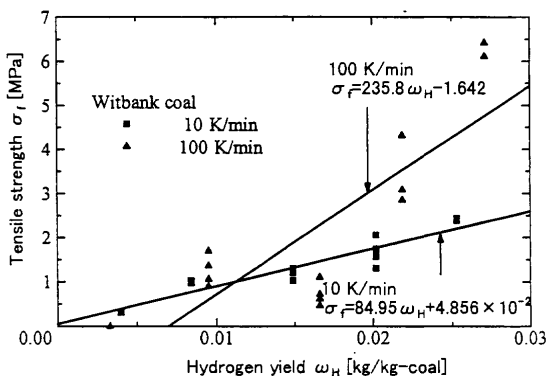


Fig. 12. Variations of tensile strength with hydrogen yield in heating rates.

Fig.13に昇温速度による温度と気孔率の関係を示す。実験値と計算値は良い相関を示している。一般に、気孔率の増加と共に強度は低下すると考えられる。しかし本結果は強度においては昇温速度10K/minに比べ100K/minは大きいにもかかわらず、気孔率は昇温速度100K/minの方が大きな値を示した。この結果から今回のような高充填密度石炭の場合、気孔率は支配因子ではなく、Fig. 9に示したコークスの断面写真において見られるような粒子間の軟化溶融による粒子間結合構造が大きく影響しているものと考えられる。

4.2.4 気相タール生成量

Fig.14に昇温速度による温度と計算によって得られた気相タール生成量の関係を示す。タール生成は昇温速度100K/minの方が10K/minに比べ遅れて発現している。しかし800K以上においては明らかに100K/minの方が10K/minの場合よりも多くの気相タール生成量が得られている。気相タールの生成はその前駆体である液相タールの存在を示す。石炭粒子から発生した粘結性の液相タールにより粒子間の結合が強化され、昇温速度10K/minに比べ100K/minにおいて大きな強度が高温において発現すると考えられる。

4.2.5 メタプラスト(液相タール)放出速度

更に粒子同士の結びつきに液相タールの放出速度が関係すると考え、熱分解反応モデルにおいて液相タールとして考えられるメタプラストの放出速度を算出した。

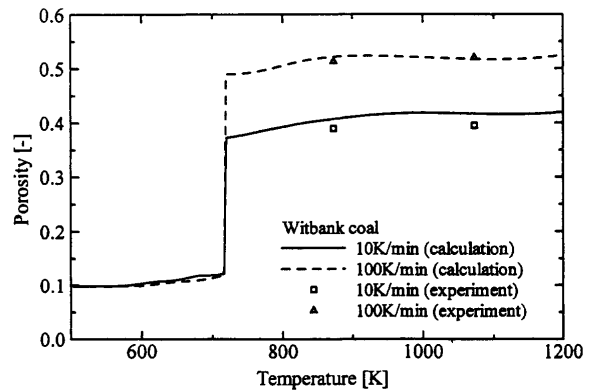


Fig. 13. Variations of porosity with temperature in heating rates.

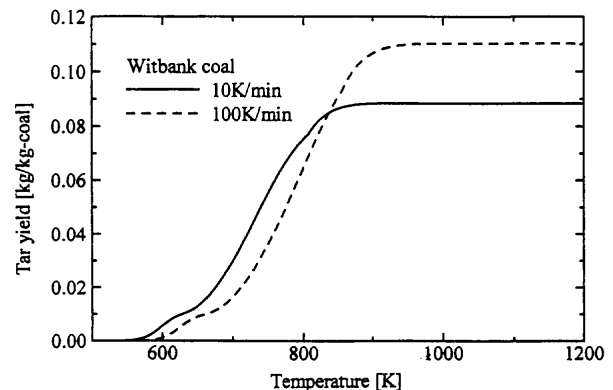


Fig. 14. Variations of tar yield with temperature in heating rates.

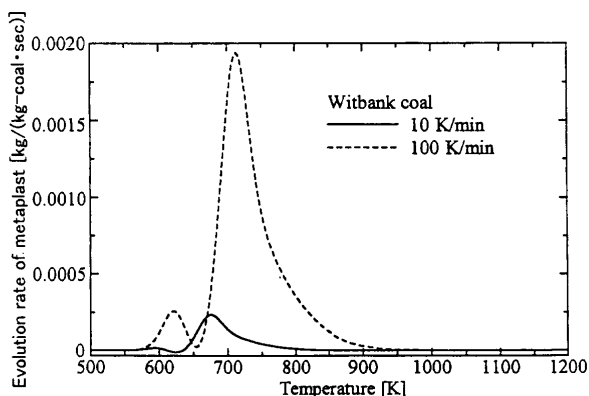


Fig. 15. Variations of evolution rate of metaplast with temperature in heating rates.

Fig.15に昇温速度による温度とメタプラスト生成速度の関係を示す。昇温速度100K/minの方が10K/minより8倍程大きな値となっている。メタプラストは放出後も試料内に留まり、粒子間の気孔を充填するため、粒子間の気孔率を低下させるが、メタプラストを放出した粒子自体は気孔率が上昇するため全体として気孔率は変化しないものと考えられ、気孔率の変化による強度の変化は起こらないものと考えられる。強度発現に関しては試料のマクロ構造つまり粒子間の結びつきが重要である。従ってメタプラスト、気相タール及びチャー間の生成競争が起きている過程において昇温速度100K/minにおいてはメタプラストが一時的にせよ多量に存在するため、試料内の石炭粒子が結びつき、強度が発現するものと考えられる。

以上の結果から液相タールはメタプラスト放出速度及び気相タール生成量の増加と共に増加し、焼きしまり(グラファイト化)は反応率及び水素生成量の増加と共に増加することがわかる。総括すると、まず第一段階として石炭粒子同士が液相タールによって結合し、その後第二段階として焼きしまりによって強度が上昇していくものと考えられる。今回用いた非微粘結炭においては第一段階の石炭粒子同士の結びつきが昇温速度により大きく変化し、強度に大きな影響を与えたものと考えられる。

5. 結言

本研究では新たに熱間における成型炭の連続昇温引張試験法を開発し、引張強度及びヤング率を測定した。今回測定した温度範囲では引張強度及びヤング率は最終乾留温度の増加に比例して増加することがわかった。また引張強度、ヤング率共に昇温速度の増加によって値が増加することがわかった。得られた結果に対して最高乾留温度と昇温速度の2点に着目し、熱分解反応モデルを用いて反応率、水素

生成量、気孔率、タール生成量及びメタプラスト生成速度を算出し強度発現機構について検討を行った。液相タール量は気相タール生成量及びメタプラスト放出速度の増加と共に増加し、焼きしまり(グラファイト化)は反応率及び水素生成量の増加と共に増加することがわかった。試料内のマクロ構造はまず石炭粒子同士が液相タールによって結合し、その後焼きしまることによって変化し、その結果強度が上昇していくと考えられる。今回用いた非微粘結炭においては石炭粒子同士の結びつきが昇温速度により大きく変化し、強度に大きな影響を与えたものと考えられる。

研究を行うにあたり、貴重なアドバイスを戴き、石炭試料断面写真の撮影にご協力戴いた新日本製鐵(株)プロセス技術研究所の有馬孝氏に深く感謝いたします。

記号

MF	: 最高流動度 [log ddpm]
R ₀	: 反射率 [—]
TD	: 全膨脹率 [—]
VM	: 揮発分量 [wt%.db]
添え字	
sof	: 軟化溶融
sld	: 再固化

文献

- 1) 坂輪光弘: 鉄と鋼, **81** (1995), 261.
- 2) A.P.Konyakhin: Koks Khim., **12** (1983), 12.
- 3) Yu.Ya.Filonenko, V.I.Eremov and V.N.Sharipov: Koks Khim., **4** (1975), 16.
- 4) Yu.Ya.Filonenko and V.N.Sharipov: Khimiya. Tverdogo Topliva, **12** (1978), 104.
- 5) 深井 潤, 橋田俊之, 鈴木和哉, 三浦隆利, 大谷茂盛: 鉄と鋼, **74** (1988), 2209.
- 6) 磯部光利, 鈴木吉哉, 館 充, 北川英夫: 鉄と鋼, **66** (1980), 306.
- 7) Yu.A.Nechaev and N.S.Gryaznov: Koks Khim., **11** (1974), 24.
- 8) Yu.A.Nechaev, N.S.Gryaznov, G.I.Nechaev, P.Ya.Nefedov and P.I.Shashmurim: Koks Khim., **8** (1977), 16.
- 9) N.S.Gryaznov, Yu.A.Nechaev and A.I.Zolotukhin: Koks Khim., **7** (1972), 20.
- 10) 丸山勝久, 山口 潔: コークスサーキュラー, **35** (1986), 149.
- 11) 吉田雄次, 熊井順次郎, 山口 潔, 加藤 努, 宮坂勝利, 白石 稔: 燃料協会誌, **45** (1966), 575.
- 12) 吉田雄次, 熊井順次郎, 山口 潔, 白石 稔, 戸田雄三, 丸山勝久: 燃料協会誌, **46** (1967), 610.
- 13) 吉田雄次, 熊井順次郎, 山口 潔, 戸田雄三, 白石 稔, 丸山勝久: 燃料協会誌, **48** (1969), 738.
- 14) 三浦孝一, 林 順一, 野口直樹, 橋本健次: 日本エネルギー学会誌, **72** (1993), 883.
- 15) 宮川亜夫, 藤島一郎: 燃料協会誌, **54** (1975), 983.
- 16) 須藤 一: 材料試験法, 内田老鶴圃, 東京, (1976), 23.
- 17) 後藤和也, 猪股昭彦, 青木秀之, 三浦隆利: 日本エネルギー学会誌, **76** (1997), 125.
- 18) S.Niksa and A.R.Kerstein: Energy & Fuels, **5** (1991), 647.
- 19) S.Niksa: Energy & Fuels, **5** (1991), 665.
- 20) S.Niksa: Energy & Fuels, **5** (1991), 673.
- 21) 三浦隆利, 深井 潤, 松林久雄, 大谷茂盛: 鉄と鋼, **71** (1985), 1872.
- 22) コークス・ノート, 日本エネルギー学会コークス部会編, 東京, (1992), 100.