

# コークス気孔構造の反応粉化に及ぼす影響

藤本 英和\*・板垣 省三\*・下山 泉\*・深田 喜代志\*・有山 達郎\*

Effect of Pore Structure of Coke on CO<sub>2</sub> Reactivity and Abrasion of Coke

Hidekazu FUJIMOTO, Shozo ITAGAKI, Izumi SHIMOYAMA, Kiyoshi FUKADA and Tatsuro ARIYAMA

**Synopsis :** Improvement in coke strength against abrasion is needed for a stable operation of blast furnace. Pore structure of coke (e.g. pore size distribution and tortuosity) is important for an improvement of coke abrasion strength, because its effect influences CO<sub>2</sub> diffusion coefficient and coke strength after CO<sub>2</sub> reaction. In this study, production of coke samples having different pore structure was attempted by blending different size of slightly caking coal to coal blend. The effect of pore structure on CO<sub>2</sub> reactivity and abrasion after CO<sub>2</sub> reaction was investigated.

In case that larger size (2–3 mm) slightly caking coal was added to coal blend and carbonized (Coke A), the pore size distribution of coke became wider and contained larger pore which had higher value of tortuosity than the coke produced by adding smaller size (1–2 mm) slightly caking coal particles (Coke B). Difference in pore structure is considered to be originated by bubble size generated during softening of coal particles. Relationship between pore size and tortuosity is caused by the quantity of bottle-neck type pores in coke.

The reactivity of Coke A was higher and the extent of the reaction at inner part of coke lump analyzed by X-ray computerized tomography was larger, compared with the Coke B. These differences are considered to be based on the fact that large pore enhances diffusion of CO<sub>2</sub> into inner part of the coke, and that concentration of shear stress easily occurs around large pores.

**Key words :** coke; pore structure; pore distribution; tortuosity; X-ray CT; bubble size.

## 1. 緒言

コークスは高炉内のシャフト部や融着帯などでCO<sub>2</sub>と反応し脆弱化するが、コークスの反応粉化は高炉下部の通気性悪化など高炉操業に大きく影響することが知られており<sup>1)</sup>、耐粉化性に優れたコークス製造技術の確立が求められている。コークスの反応粉化性は、コークス強度やコークス塊内CO<sub>2</sub>拡散特性に影響されるが、これらの因子はコークスの気孔構造と密接な関係があるため、気孔構造の制御が重要と考えられる。

気孔構造と反応粉化との関係を評価するには、CO<sub>2</sub>反応によるコークス塊内気孔率分布の変化を知る必要があり、CO<sub>2</sub>反応前後で塊の断面写真を画像解析する試み<sup>2)</sup>、また塊の表層から順に破壊していく破壊試験<sup>3)</sup>などが行なわれてきた。しかし、このような手法では、CO<sub>2</sub>反応前後の気孔構造の変化について同一位置での比較ができないため、定量的な解析ができないと考えられる。そのため、非破壊でコークス内部の気孔率分布を測定することが望まれる。Karacanら<sup>4)</sup>は石炭中のガス拡散係数と気孔率の関係について、Maylotteら<sup>5)</sup>は石炭熱分解中の気孔の変化についてX線CT(X-ray computerized tomography)を用いて解析し、コークスの様な炭素材料の気孔構造の評価が可能であると考えられる。そこで、コークスの気孔構造の評価にX線CTを適用し、気孔構造と反応形態や粉化との関係につ

て検討した。

これまでコークス強度や気孔構造の関係を検討した報告はあったが、屈曲度のような三次元構造を表すパラメータとコークス強度、反応形態、粉化の関係に言及した例はなかった。本研究では、粒径の異なる非微粘結炭を添加率8%一定で石炭に配合して、気孔率は等しいが気孔構造の異なるコークスを製造し、気孔径分布、気孔形状および屈曲度と反応形態や粉化との関係について検討した。さらに、耐粉化性に優れたコークスの気孔構造について言及した。

## 2. 実験方法

### 2.1 石炭乾留試験とコークスの物理、化学的性状評価

気孔構造と反応形態および粉化との関係について検討するために、石炭乾留試験、コークス性状評価試験を行った。粒径–3 mmの単味粘結炭に粒径が1–2, 2–3, 3–6, 6–10 mmの4水準の非微粘結炭を8%添加して、乾留缶(幅36 mm×奥行き27 mm×高さ40 mm)に16 kg(無水ベース)装入し乾留試験を行った。用いた乾留炉は炉壁温度が1200°Cまで昇温可能な電気炉を用いた。コークスは窒素気流中で乾式消火した。石炭の性状と乾留条件はそれぞれTable 1, 2に示す。

コークスのドラム強度評価(30回転, 15 mm指数)および気孔率はJIS K2151に従った。コークスの反応性評価は

Table 1. Coal properties.

	Mean Reflectance (%)	Maximum Fluidity (ddpm)	Volatile Matter (%)	Total Inert (%)
Strongly caking coal	1.05	5000	27	34
Slightly caking coal	0.70	3	33	33

Table 2. Carbonization conditions.

Coal packing density (kg m <sup>-3</sup> )	Moisture (%)	Carbonization temperature (K)	Carbonization time (h)
750	8	1373	6

Table 3. Shear Conditions.

Coke weight (kg)	Shear rate (s <sup>-1</sup> )	Vertical stress (KPa)	Shear distance (m)
10	0.23	6.0	40

小型CO<sub>2</sub>反応試験装置<sup>6)</sup>によりCRI (Coke Reactivity Index)を測定した。

コークス塊の反応は、320 mmφ×700 mmHのステンレス製反応管<sup>7)</sup>に粒径50–75 mmのコークスを3 kg装填し、下部から流量50 L min<sup>-1</sup>でCO<sub>2</sub> (100%)ガスを流通させて行った。コークスは高炉下部に到るまでにソルーションロス反応で約20%重量減少すること、融着帯上部温度が1100°Cであり、ここでの反応劣化が炉下部での粉化に影響を及ぼすと考えられるため、反応温度は1100°C、反応率は20%一定となるように反応時間を調整した。

非微粘結炭由来組織と母材組織のCO<sub>2</sub>反応速度は熱重量分析装置を用いて評価した。38 μm以下に微粉碎した粉コークスを0.05 g装填して底部からCO<sub>2</sub> (100 vol%)を送風し、重量減少量を測定した。反応温度は1100°Cで行った。粉コークスの層厚はCO<sub>2</sub>の層内拡散が無視できるように0.5 mmとした。

反応後コークスの粉化性を検討するために、深田らの検討に従い、剪断粉化試験を実施した<sup>8)</sup>。測定条件をTable 3に示す。

### 2.2 コークス反応形態の評価

コークスの反応形態は非破壊法であるX線CTを用いて検討した。コークス塊の頭部(乾留壁面)から65 mmの位置を円柱状(25 mmφ×25 mmH)に加熱壁と垂直方向に切り出し、X線CT断層写真撮影用の試料とした。反応による気孔構造の変化は同一位置でのX線CT断層写真を用いて評価した。X線CTによる反応形態の検討は、円柱コーク

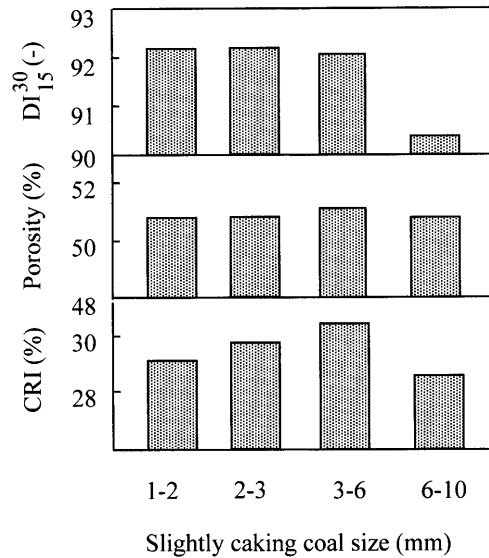


Fig. 1. Effect of slightly caking coal size on coke properties.

スの大きさおよび非微粘結炭粒径の影響を検討することを考慮し、非微粘結炭粒径は1–2および2–3 mmの場合で検討した。非微粘結炭と単味粘結炭を区別するために、単味粘結炭の粒径を1 mm以下にした。X線CTは東芝製T-80Aで空間分解能は約1 mmである。X線管電圧は120 kVに設定した。X線CT断層写真からコークスの反応機構を定量的に評価するために、気孔率と相関のあるCT値を用いてコークス内部の気孔率分布および反応率分布を算出した。気孔率とCT値との検量線は、気孔率が1, 22, 30%である炭素材料のCT値と気孔率100% (空気)のCT値(-1000)から求めた。

### 2.3 粗大気孔径の分布測定

X線CT撮像部位の近傍部分の断面(乾留壁面から65 mm)写真を画像処理ソフト(Image-Pro, MEDIA CYBERNETICS製)により20 μm以上の気孔について気孔面積や気孔形状(真円度; 周囲長さ/4/面積)を自動測定した。気孔径は気孔面積から円相当径で算出した。

## 3. 結果

### 3.1 コークスの物理、化学的性状評価

コークスの性状をFig. 1に示す。ドラム強度は非微粘結炭粒径が6 mm以上で大幅に低下した。気孔率は非微粘結炭粒径に依存せず、ほとんど変化しなかったが、CRIは非微粘結炭粒径が3–6 mmの場合に高くなった。

高炉下部でのコークスの剪断力による粉化を検討するために、反応後コークスの剪断粉化試験を行った結果をFig. 2に示す。剪断粉化試験後の3 mm以下粉コークス発生率は、非微粘結炭粒径の大きい方が高い値を示した。

### 3.2 非微粘結炭添加による気孔構造の変化

Fig. 3に非微粘結炭粒径1–2 mm, 2–3 mmの場合のコーク

ス塊断面写真を示す。非微粘結炭粒径が2-3mmの方が粗大な気孔は多く、連結した気孔も観察される。コークス塊断面写真から画像処理により気孔径分布を測定した結果を Fig. 4に示す。非微粘結炭を添加すると無添加に比較して、気孔径分布は大きい方にシフトした。非微粘結炭粒径が

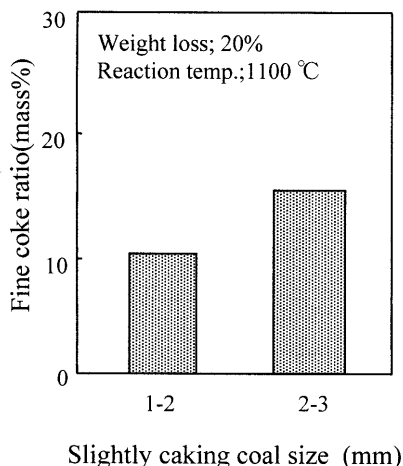
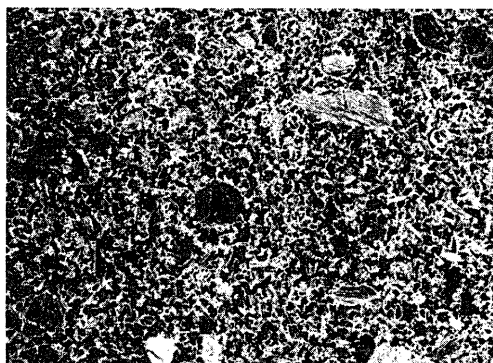
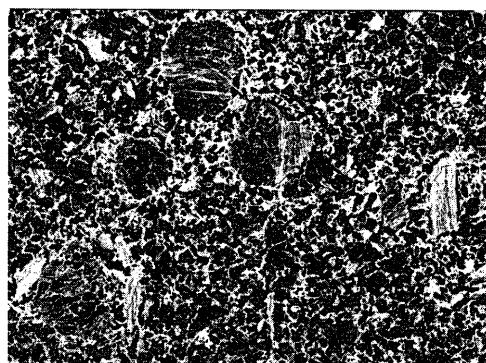


Fig. 2. Effect of slightly caking coal size on fine coke ratio.



(a) Slightly caking coal size;1-2mm



(b) Slightly caking coal size;2-3mm

Fig. 3. Sectional view of coke.

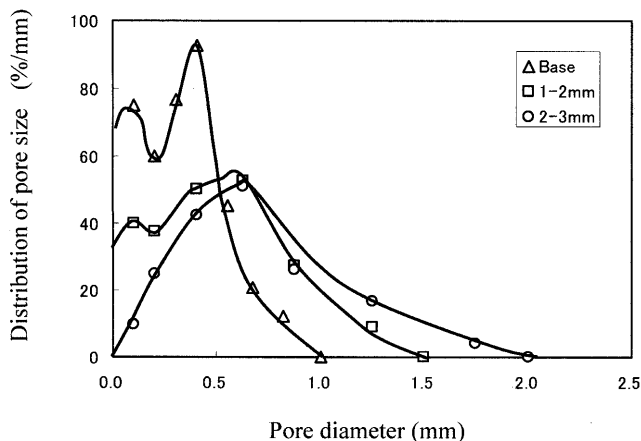


Fig. 4. Effect of slightly caking coal size on pore size distribution.

1-2mmから2-3mmに変化すると、気孔径分布は広がり、1mm以上の粗大な気孔が生成した。

非微粘結炭粒径がコークス気孔形状(真円度)に及ぼす影響を Fig. 5に示す。どちらのコークスも気孔径が大きくなるほど、真円度が大きくなり歪みが大きくなった。非微粘結炭粒径2-3mmは1-2mmに比較して1mm以上の粗大気孔が多く存在するため、歪みの大きい気孔が多く存在すると考えられる。非微粘結炭添加率を一定にして添加粒径を変更すると、気孔率は一定で気孔径分布や気孔形状の異なるコークスが製造されることが明らかとなった。

### 3.3 X線CTによるコークス塊内反応率分布の評価

コークスの反応形態を評価するため、X線CTを用いて反応によるコークス塊内気孔率分布の変化を定量化して、コークス内部の気孔構造を評価した。

所定の波長のX線が物体を透過する場合の強度低下は線吸収係数を用いた Lambert-Beer則が成立する<sup>10)</sup>。X線CT断層写真は固有の線吸収係数をもつ体積要素の二次元像で、線吸収係数の大きさあるいは物体の内部構造を濃淡で表している。濃淡を表す定量的な値として水の線吸収係数との比であるCT値が一般に使用される<sup>11)</sup>。基質が多くの

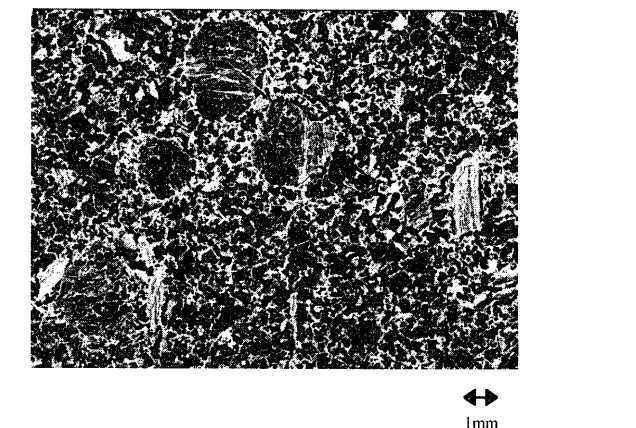


Fig. 5. Relationship between pore size and roundness.

成分で構成されている場合、基質の線吸収係数は各構成成分の線吸収係数の加重平均値で表すことができ、多孔質な物体（基質は単一成分、空隙は空気のみ）のCT値は(1)式で表現される<sup>10)</sup>。

$$CT = CT_{\phi=0}(1-\phi) + CT_{air}\phi \dots\dots\dots(1)$$

ここで $\phi$ 、 $CT_{\phi=0}$ はそれぞれ気孔率と気孔率0に対応するCT値である。コークス基質がカーボンのみで構成されていると仮定すると、カーボンの $CT_{\phi=0}$ をあらかじめ把握しておけば、コークス塊断面のCT値分布から気孔率分布を算出することができる。気孔率分布から反応率分布も算出可能である。Fig. 6に多孔質カーボンの気孔率とCT値の関係を示す。気孔率とCT値には(2)式に示すような直線関係が認められた。

$$\phi = -0.05 = CT + 45.9 \dots\dots\dots(2)$$

(2)式より、カーボンの $CT_{\phi=0}$ は840であった。  
Fig. 7に非微粘結炭粒径1-2mmを例にとり、X線CT試

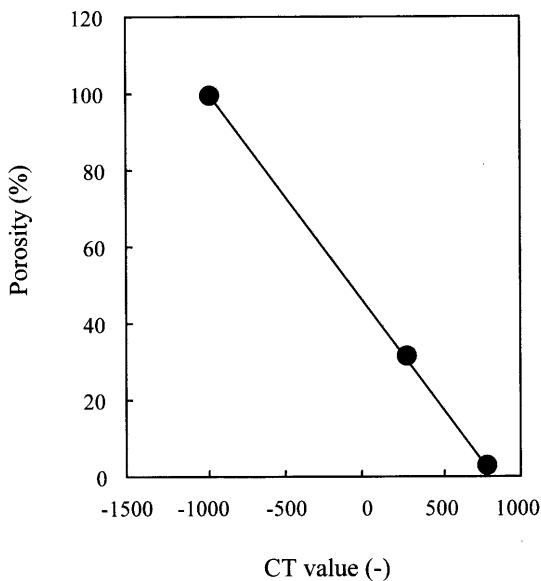


Fig. 6. Relationship between CT value and porosity.

験より得られたCO<sub>2</sub>反応前後における塊表層部、中心部のCT値分布を示す。反応に伴い塊表層部のCT値分布が低CT値側に移動し基質密度の低下が認められる。塊中心部は未反応な部分が多いことが推察される。このCT値分布の加重平均値から(2)式に基づき、塊内の気孔率分布を評価した結果をFig. 8に示す。どちらのコークスも塊表層になるほど気孔率は増加し、塊表層は多孔質化していると考えられる。非微粘結炭粒径が大きい方が小さい場合に比較して塊内部の気孔率は2%程度高く、塊表層の気孔率はやや小さいことがわかった。

反応前および反応後コークスの気孔率分布の相対比較から塊内反応率分布を算出した。結果をFig. 9に示す。どちらのコークスも塊表層になるに従い反応率は高くなることがわかった。しかし、非微粘結炭粒径が大きい方が塊内部の反応率は高く、塊内部まで反応していることが明らかとなった。

3.4 コークス気孔の屈曲度

一般的にコークスの気孔構造として気孔径分布などが検討されるが、コークスの気孔は三次元的な繋がりをもっており、気孔の三次元構造がコークス反応性や強度に影響を及ぼすと考えられる。そのため、気孔のくびれ、屈曲などを総括的に表す屈曲度を評価する必要がある。多孔質体の屈曲度はWicke-Kallenbach法<sup>11)</sup>に基づいたコークス塊内ガス透過試験により測定可能だが、コークス内部の反応率分布を実測しているため、ここでは屈曲度を考慮したCO<sub>2</sub>反応数式モデルを用いて解析することにより屈曲度を算出した。

反応実験に用いたものと同様の円柱状のコークスに対し、Fig.10のような微小体積を考え、定常状態においてその外側からCO<sub>2</sub>が拡散により流入し、微小体積内で反応し、ガスは内側へ抜けると仮定し、縦方向でのCO<sub>2</sub>流入がないとした場合、微小体積内での物質収支は(1)式となる。

$$\left[ -2\pi r D \left( \frac{dC}{dr} \right) \right]_{r+\Delta r} - \left[ -2\pi r D \left( \frac{dC}{dr} \right) \right]_r - 2\pi r \Delta r R = 0 \dots\dots(3)$$

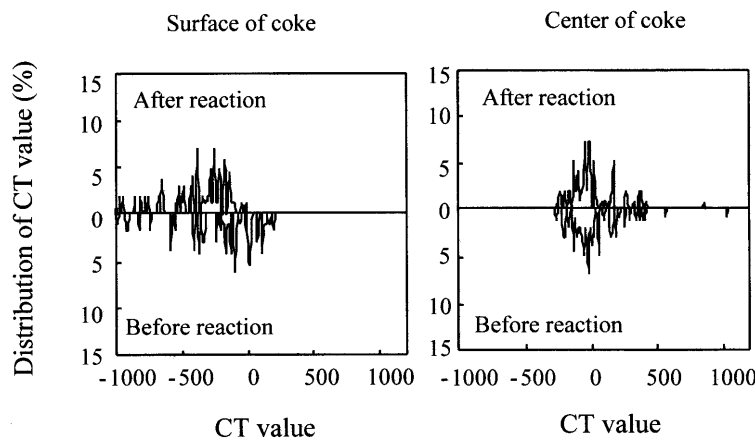


Fig. 7. Distribution of CT value in the 20% reacted coke.

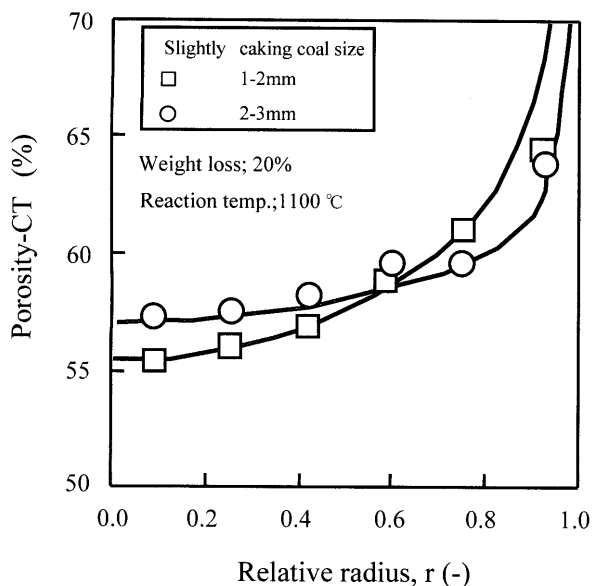


Fig. 8. Porosity profiles in the 20% reacted coke by X ray CT.

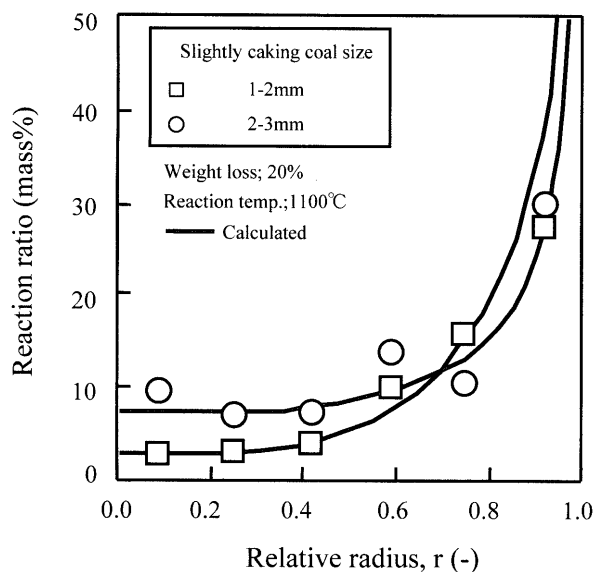


Fig. 9. Reactivity profiles in the 20% reacted coke by X ray CT.

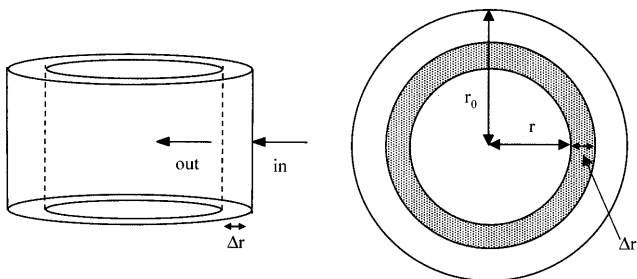


Fig. 10. Material balance in the cylindrical volume.

ここで、 $D$ ：有効拡散係数 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]、 $C$ ： $\text{CO}_2$  濃度 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]、 $R$ ：反応による  $\text{CO}_2$  消費速度 [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ]である。(3)式の第1項は拡散による入量、第2項は拡散によ

る出量、第3項は反応による消費を表す。拡散係数が径方向に分布を持たないとし、 $\Delta r \rightarrow 0$ とすると、(4)式が得られる。

$$D \left( \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} \right) = -R \dots\dots\dots (4)$$

コークスと  $\text{CO}_2$  の反応を一次反応 ( $R=kC$ ) と仮定し、 $\beta=k/D$  [ $\text{m}^{-2}$ ] とおくと、(5)式が得られる。 $\beta$  は Thiele 数である。

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} - \beta C = 0 \dots\dots\dots (5)$$

ここで  $k$ ：反応速度定数 [ $\text{s}^{-1}$ ]、である。(5)式の解を(6)式のようにべき級数で表現し、

$$C = \sum_{m=0}^{\infty} A_m r^m \dots\dots\dots (6)$$

(6)式を(5)式に代入し、 $A_m$  を決定すると、(7)式が得られる。

$$C = \left( \frac{A_0}{3} \right) \left( 3 + \sum_{m=1}^{\infty} \beta^m r^{2m} \right) \dots\dots\dots (7)$$

$r=r_0$  (反応前コークス径) における  $\text{CO}_2$  濃度 (=コークス塊外部のバルク濃度) を  $C_b$  とすると、塊内の  $\text{CO}_2$  濃度分布は(8)式となる。

$$\frac{C}{C_b} = \left( 3 + \sum_{m=1}^{\infty} \beta^m r^{2m} \right) / \left( 3 + \sum_{m=1}^{\infty} \beta^m r_0^{2m} \right) \dots\dots\dots (8)$$

反応前におけるコークス中カーボン濃度を  $C_{B_0}$  とすると、 $r$  の点での時間  $t$  における反応率  $X$  は(9)式となり、この式で塊内の反応率の分布が与えられる。

$$X = k \left( \frac{C_b}{C_{B_0}} \right) \left( 3 + \sum_{m=1}^{\infty} \beta^m r^{2m} \right) / \left( 3 + \sum_{m=1}^{\infty} \beta^m r_0^{2m} \right) t \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 9に示した通り、塊内反応率分布の実測値とコークスと  $\text{CO}_2$  の反応が簡単な一次反応と仮定して導き出した(9)式による計算値とは一致した。ここで、 $C_b$  は  $40.9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $C_{B_0}$  は  $67500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $t$  は  $3900 \text{ S}$  (1-2mm)、 $3800 \text{ S}$  (2-3mm) とした。

(9)式は、塊内反応率分布が  $\beta$  によって影響されることを表している。 $\beta$  は反応速度定数と有効拡散係数の比であり、 $\beta$  が大きい場合には反応速度が相対的に速く、表面反応の割合が高くなり、 $\beta$  が小さい場合には拡散速度が相対的に速く塊の内部まで反応が進行することとなる。

なお、有効拡散係数  $D$  はコークス塊内の空隙率  $\varepsilon$  細孔の屈曲やくびれを表す係数である屈曲度  $q$ 、分子拡散係数  $D_{AB}$ 、Knudsen 拡散係数  $D_{KA}$  と(10)式のような関係にあることが知られており、コークスの気孔構造が反応率分布に影響を

与えることが推察される。

$$D = \frac{\varepsilon}{q} \frac{1}{1/D_{KA} + 1/D_{AB}} \dots\dots\dots(10)$$

$$D_{KA} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} r \sqrt{\frac{RT}{M}} \dots\dots\dots(11)$$

コークス中の非微粘結炭由来組織の重量割合は揮発分の影響を考慮して8.2%とした。非微粘結炭由来組織と母材組織の反応速度は熱重量分析試験からそれぞれ $5.2 \times 10^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。Fig. 9の実測した反応率分布を(9)、(10)式を用いて解析することにより屈曲度を算出した。分子拡散係数 $D_{AB}$ 、Knudsen拡散係数 $D_{KA}$ の算出に必要な平均気孔径はTable 4に示した。非微粘結炭粒径とコークス気孔構造を表す各種パラメータとの関係をTable 4に示す。非微粘結炭粒径の小さい方が、平均気孔径、屈曲度ともに小さくなった。屈曲度は、値が小さいほど気孔のくびれ(ボトルネック)や屈曲が少ないことを表す。このため、粒径の小さい非微粘結炭を添加すると、くびれや屈曲の少ない気孔が多いと推察される。また、平均気孔径と屈曲度には正の相関があった。

#### 4. 考察

##### 4.1 コークス気孔構造の評価

Fig.11に示すように、気孔は石炭充填時の空隙および石炭から放出される気泡の痕跡と考えられる。ここでは、石炭から放出される気泡の痕跡の場合を考える。石炭から放出される気泡が小さい場合、石炭軟化溶融層の粘性は約 $2 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ と高い<sup>12)</sup>ため、気泡自身は運動せず、周囲の気泡と合一することなく再固化時に単独で微細な気孔(約 $100 \mu\text{m}$ 以下)となる。1 mm以上の粗大な気泡の場合、低粘性液体中の気泡の上昇速度推算式が高粘性液体中の場合にも拡張できると仮定すると気泡上昇速度(気孔移動速度)が約 $10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で運動すると推察されるため、石炭再固化時に気泡同士の合一あるいはガス道の痕跡が連結気孔になる場合が考えられ、微細気孔のように単独に存在する気孔と連結気孔の両者が存在すると推察される。コークス気孔構造を大きく見ると、粗大な気孔は独立して存在しているが、気孔壁には無数の微細気孔や亀裂が存在し、粗大気孔は微細気孔などにより連結していると推察される。

Fig. 5より、粗大気孔ほど歪な形状の気孔となることがわかった。一般に、気泡の運動に伴い発生する剪断力、イナート粒子への気泡の衝突および軟化溶融末期から再固化時における炉壁方向への圧縮で気泡の変形が起きると考えられている。粗大な気泡は、気泡運動に伴う剪断力、イナートとの衝突、圧縮による変形が大きい。一方、微細な気泡は運動が起きない、剪断による気泡の変形が小さく、

Table 4. Effect of average pore diameter and tortuosity on fine coke ratio.

	Slightly caking coal size	
	1-2 mm	2-3 mm
Average pore diameter	88 $\mu\text{m}$	104 $\mu\text{m}$
Tortuosity	35.6	44.5
Number of pores more than roundness of 40	0.13 $\text{mm}^{-1}$	0.26 $\text{mm}^{-1}$
Thiele number	1.12	1.06
Fine coke ratio by share stress	14%	22%

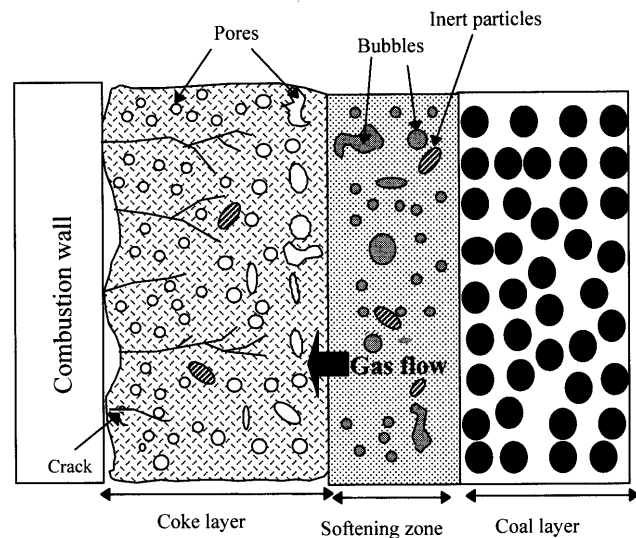


Fig. 11. Schematic diagram of sectional view of the carbonization chamber.

また気泡内部圧が高いため、周囲の種々な圧力に抗する力が大きく気泡の変形が小さいと考えられる。

揮発分の高い非微粘炭の添加粒径を変えることによって、気孔率を一定にしたままで気孔径分布を変化させることができた(Fig. 4)。これは、一個の非微粘炭粒子から放出される気泡の大きさが、非微粘炭粒径に依存していることを示し、粒子径の大きい非微粘炭からは粗大な気泡が発生したと推察される。ただし、非微粘炭の添加率が増加すると、非微粘炭粒子から発生する気泡同士の合一が起こり、非微粘炭粒径の気泡径に及ぼす影響は小さくなると考えられる。

##### 4.2 コークス気孔構造と反応性の関係

平均気孔径や屈曲度とコークスの反応形態の関係を検討した。反応形態は $\beta$ により評価可能で $\beta$ が小さいほどコークス塊内部まで反応進行することを表す。非微粘結炭粒径が1-2 mmの $\beta$ は2-3 mmに比較して大きかった(Table 4)。非微粘結炭粒径が1-2 mmのコークスの屈曲度は小さいが

平均気孔径も小さいためCO<sub>2</sub>の拡散が律速となり、Fig. 6に示すように反応が外表面に限定される傾向にあったと推察される。一方、非微粘結炭粒径が2-3mmでは、屈曲度は大きい粗大気孔が多いため、CO<sub>2</sub>の拡散が内部まで進行し塊内部のコークス組織と良好に反応したと推察される。Fig. 1よりCRIは非微粘結炭粒径が3-6mmで最大で、2-3mmの方が1-2mmより高かった。これは、 $\varepsilon D_{AB}/q$ が大きく、CO<sub>2</sub>がコークス内部まで拡散しやすい構造となったためと考えられる。コークスの気孔径と屈曲度には相関があり、気孔径が大きくなると屈曲度も大きくなる傾向にある。また、気孔径と屈曲度が及ぼすガス拡散係数への影響は逆の効果となるため、コークスの反応性を大きくするには、最適な気孔径が存在すると考えられる。

#### 4.3 コークス気孔構造の粉化性に及ぼす影響

CO<sub>2</sub>反応前のコークスは基質強度が高いため、ドラム強度に及ぼす気孔構造の影響が認められなかった。次に、CO<sub>2</sub>反応により基質強度が低下した場合のコークス気孔構造が剪断力による粉化性に及ぼす影響について検討した。反応後コークスは、非微粘結炭の粒径によらず塊表層の反応率が高く表層が多孔質化したため、剪断粉化により粉コークスが発生した。非微粘結炭粒径2-3mmの方が1-2mmより粉化率は高く、非微粘結炭粒径2-3mmでは剪断粉化により塊内部まで破壊されていると考えられる。そこで、剪断破壊に耐えうる限界の気孔率(臨界気孔率)<sup>8)</sup>を算出した。算出方法は以下のように行った。反応後コークスは塊表層から内部に向かって順に粉化すると仮定すれば、Fig. 8の反応後コークスの気孔率分布から任意の相対径まで粉化した時の粉化量が算出できる。Fig. 2より実際に粉化した量から粉化した部分の相対径がわかり、これに対応する気孔率が臨界気孔率となる。臨界気孔率は非微粘結炭粒径1-2、2-3mmの場合、それぞれ65.0%、63.5%だった。これは、同じ気孔率では非微粘結炭粒径1-2mmの方が2-3mmに比較して粉化が小さいこと表している。Table 4に示すように剪断力による粉化は気孔の大きさ、気孔形状、屈曲度に影響されると推察される。

イングリシ<sup>13)</sup>が導出した応力集中係数から、気孔が円孔から外れるほど応力集中は大きくなることわかる。気孔形状が同じであれば粗大な気孔に応力が集中する傾向にあることに加え、粗大気孔ほど真円度が大きくなり応力が集中しやすい。深田らの行ったコークスの剪断粉化試験結果<sup>8)</sup>や破壊特性式を用いた有馬の検討<sup>14)</sup>から剪断による粉化は1mmオーダーの気孔が関与していると推察される。非微粘結炭粒径2-3mmでは1mm以上の気孔が非微粘結炭粒径1-2mmに比較して10%多く存在するため、非微粘結炭粒径2-3mmは剪断粉化が大きかったと考えられる。屈

曲度と粉化の関係を定量的に評価するのは困難である。しかし、気孔径、気孔形状、屈曲度は互いに相関しているため、粗大気孔で真円度の高い気孔に応力が集中するということは、結果的に屈曲度の高い気孔に応力が集中し粉化が大きくなるということになる。高炉内での耐粉化性に優れたコークスは、1mmオーダーより小さい気孔をもつ必要があると考えられる。今後、気孔壁の強度を効果的に向上させる製造方法が確立できれば、さらに耐粉化性に優れたコークスは製造できると考えられる。

## 5. 結言

非微粘結炭の添加粒径を変えてコークスを製造し、コークスの気孔構造の評価とコークス反応性や粉化性を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 非微粘結炭粒子径が大きい場合、気孔率は変化しないが気孔径分布は広がり、1mm以上の粗大気孔が生成し、また、屈曲度は高くなった。
- (2) 気孔径が大きくなるほど気孔の真円度が上昇し歪な形状となった。
- (3) 非微粘結炭粒子径が大きい場合、コークス塊内部へのCO<sub>2</sub>の拡散が容易になるため、コークスの反応性は向上した。
- (4) 気孔径、気孔形状、屈曲度は互いに関連があり、高炉内での耐粉化性に優れたコークスは、粗大気孔が少ないことが必要と考えられる。

## 文 献

- 1) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Shimomura, I.Okochi and K.Mori: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 628.
- 2) 私信, (1999).
- 3) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 4) C.O.Karacan and E.Okandan: *Fuel*, **80** (2001), 509.
- 5) D.H.Maylotte, E.J.Lamby, P.G.Kosky and R.L.St.Peters: *Ironmaking Conference*, **41** (1982), 297.
- 6) T.Nishi, H.Haraguchi and K.Nishimoto: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **61** (1982), 1067.
- 7) T.Miyazu, Y.Okuyama, T.Fukushima, M.Yanagiuchi and T.Izawa: *Proc. Coal, coke and the blast furnace, Middlesbrough*, (1977), 66.
- 8) K.Fukada, S.Itagaki, I.Shimoyama and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 267.
- 9) 平林 真, 岩崎 博: *X線結晶学の基礎*, 丸善, 東京, (1973), 105.
- 10) S.L.Wellington and H.J.Vinegar: *Rev. Sci. Instrum.*, **58** (1987), 96.
- 11) Y.Shigeno, S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 51.
- 12) 千葉忠俊, 池田素直, 真田雄三: *コークス製造のための乾留制御*, 日本鉄鋼協会, 東京, (1993), 55.
- 13) 萩原芳彦, 鈴木秀人: *破壊力学*, オーム社, 東京, (2000), 31.
- 14) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.