

コークスの粉化挙動とその制御

有馬 孝*

Control of the Size Degradation Behavior of Coke

Takashi ARIMA

Synopsis : Studies on the size degradation behavior of coke were reviewed. Coke is brittle material and the defects that cause volume breakage and surface breakage have been discussed. A possibility that large pores in coke act as “Griffith” flaws was suggested.

The history of coal blending technologies for using low-rank caking coals, which form “weak” coke with finery structure when carbonized alone, was reviewed. The concept of the degree of void filling during coal softening was discussed.

In order to control the size degradation behavior of coke, the mechanical qualities indicated by drum tests such as the JIS drum test and the MICUM test should be related to the structures and properties of coke.

Key words: coke; size degradation; drum test; defect; crack; fissure; pore; coal blend; dilatation; caking property.

1. はじめに

高炉製鉄法においては、燃料として石炭を乾留して製造されるコークスを用いる。コークスは、熱源のみならず、鉄鉱石の還元材、高炉内の通気・通液性確保のためのスパーサーの役目も担っているが、これらのうち、スパーサーとしての役割は、他に代替するものが見当らず、最も重要なものである。

高炉用コークスは、鉄鉱石やその焼結鉱などと比べて粒径が平均約50mmと大きく、かつ25mm程度以下の粉を除いて用いられており、高炉内に充填した際に粒子間に粒径に比例した大きな空隙を保つので、良好な通気性、通液性を示す。特に、鉄鉱石が軟化し通気抵抗が大幅に上昇する高炉下部においては、コークスがスパーサーとして果す役割は大きい。

従って、コークス品質としては、高炉内の通気・通液性を維持するために、高炉装入時に50mm程度の粒径を有し、かつ強度が高く高炉内での粉化が少いことが最も重要な特性と位置づけられている。また、高炉に使用できる塊コークスの収率を高くするためにも、コークス炉から高炉へのコークス輸送工程での粉化が少いことが望ましい。このような観点から、コークス品質として、灰分などの化学組成にもまして、粒度と強度が重視されている。

ここでいう強度とは、所定の装置と条件で実際にコークスに落下による機械的衝撃を与えて粉化させた際の塊コークス残存率（あるいは粉化率）で表される、ISOやJISなどで規格化されている回転強度指数を指している（回転強

度試験は一種の落下強度試験であり、落下の繰返しを自動化したものである）。

高炉解体調査以降、高炉内での反応によるコークスの劣化が問題にされるようになり、CSR（反応後強度指数）による管理が始って広く欧米にまで普及し、JISを飛越えてISOに制定されようとし、また、もともとは炉体強度問題からの発想である広幅コークス炉が、得られるコークスのCSRが向上すると宣伝されるような現状ではあるが、ここでは、コークス品質の基本である冷間強度指数、すなわち機械的衝撃によるコークスの粉化（粒度変化）の問題に絞って論じる。

2. 高炉用コークスの評価

ヨーロッパではMICUM試験¹⁾によるM40およびM10指数、アメリカではTumbler試験²⁾によるStability factor (25mm以上) およびHardness factor (6.3mm以上) による管理が行われてきたが、耐表面破壊性を表す指数であるM10やHardness factorよりも、M40やStability factorなどの耐体積破壊性指数の方が、どちらかといえば、重視されてきた（マイカム試験では角孔でなく円孔篩を用いるため、10mm以下はほぼ表面破壊粉）。コークス粒度も重視され、ヨーロッパでは、延長MICUM試験によるFFS (Fissure-Free Size)やMICUM slopeの評価も研究的に行われてきた³⁾。なお、表面破壊とは塊コークス表面からの微粉発生を、体積破壊とは塊コークスが内部の亀裂からの数個程度の小塊に割れる破壊を指している

しかし、解体調査や炉内試料採取調査などにより高炉内での微粉発生の影響が指摘されるようになってから、ヨーロッパでは耐表面破壊性指数であるM10重視、さらには、IRSID試験¹⁾によるI10あるいはI20による管理へと変化してきている。一般に、コークス炉の炉温を上げて生産性を高めると、加熱速度の上昇により石炭の粘結性が向上し、コークスの耐表面破壊性は改善されるが、コークス層内の温度勾配が大きくなり亀裂が増加して体積破壊し易いコークスになる傾向がある。ヨーロッパでは耐表面破壊性重視の傾向から、コークス炉の高温操業による生産性向上を執行しやすい環境になっている。なお、コークス炉高温操業による細粒コークス発生に対しては、10~35 mm程度の小塊コークスを通常の塊コークスとは別に高炉に装入することにより、残りの塊コークスの通気性を確保する技術も普及している。

一方、高炉解体調査において、レースウェイ部での表面破壊粉発生に加えて、塊状帯下部、融着帯および滴下帯においてコークスの体積破壊が起ると報告されている^{4,5)}。また、コークス粒度変化は1400°C以上の滴下帯において起っているという報告もある(Fig. 1)⁶⁾。粒度低下の原因は明確でないが、熔融FeOとの反応による部分的浸食と欠けで起っているとすれば(Fig. 2)⁷⁾、コークスに内在する亀裂からの体積破壊とは異なる現象である。もし、いわゆる体積破壊が起っているとすれば、その原因となる応力の発生機構を明らかにする必要がある。

日本においては、高炉用コークスの評価はJISのドラム試験⁸⁾による15 mm以上の比率である DI^{30}_{15} あるいは DI^{150}_{15} により管理されてきた。これらはどちらかといえば耐摩耗性、すなわち耐表面破壊性を表す指数と考えられているが、15 mm以下の粉には、体積破壊粉が、通常でも10%以上⁹⁾、弱粘結炭からのコークスの場合には50%程度含まれており、曖昧な指数となっている。実際、もともとこの指数は、それまで用いていた落下試験の25 mm指数に代るものとして制定されたものである¹⁰⁾。

日本においても、ヨーロッパ同様、耐表面破壊性重視の方向にあった。しかし、高炉への微粉炭吹込み量増加に伴うコークス比低下などから、再びコークス粒度が重視される傾向を生じているが、現状では高炉装入時点の粒度を測定しているケースは少く、管理方法も含めて再検討が必要と考えられる。

3. コークスの粉化機構

回転強度試験でのコークス粒度分布の変化については、多くの研究があり、例えば、体積破壊速度は初期に大きい回転数の増加とともに次第に低下し、回転数の多い領域では表面破壊が主になること¹¹⁾、微粉を除いたものの粒度分布がRosin-Rammler分布になること¹²⁾などが報告されて

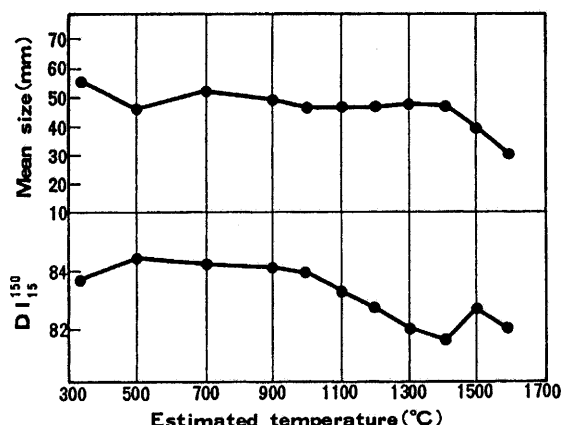


Fig. 1. Change in coke qualities in blast furnace with temperature.

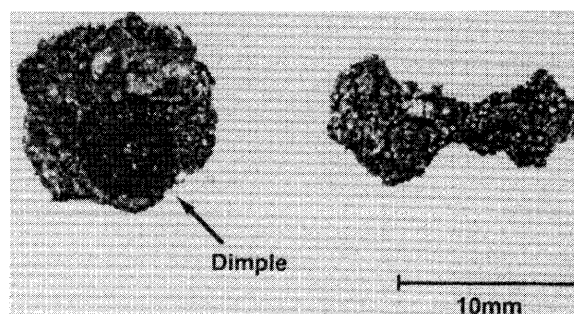


Fig. 2. Coke particles reacted with molten FeO.

いる。また、イギリスのBCRA (The British Carbonization Research Association)において、回転強度試験による粒度分布の変化などについて詳細な実験的検討が行われている^{13,14)}。しかし、体積破壊生成物と表面破壊生成物とが混在しているものを一括して取扱ってきたことに無理があるといえる。

コークスの粉化において、体積破壊と表面破壊とが並行して起っていることは古くから認識されてきたが、このことを明確に述べたのは、コークス粒度分布の二成分性を指摘したWallachら¹⁵⁾が最初であると思われる。高炉用コークスの粒度分布は、コークス粒度50 mm前後にピークを持つ粗粒成分と10 mm程度以下の微粒成分とからなっており、これらは、粉碎の分野でいう遷移成分と固有成分に対応し、それぞれ、体積破壊と表面破壊で生成したものと考えられる。

コークスは脆性材料であり、欠陥を起点として破壊が起ると考えられ、破壊の原因となる欠陥の特定がまず重要である。

3.1 体積破壊

塊コークスは、表面には現れていないが、Fig. 3に例を示すように、内部には縦亀裂(炉壁に垂直な亀裂)が通常存在している。また、塊の表面付近には横亀裂(炉壁に平行な亀裂)も一部見られる。これらはいずれも10 mm程度以上の長さを持っている。コークスが衝撃によりこれらの

亀裂から破壊することは容易に観察される。

3.2 表面破壊

10mmオーダーの寸法の亀裂を除いたコークスの構造は、基本的には、1mmオーダーの寸法の気孔とそれを囲む気孔壁とからなっている。さらに、その気孔壁の中に、0.1mmオーダーの寸法の気孔が生成し、コークスは一種のフラクタル的な構造になっている(Fig. 4)。

表面破壊粉の粒度分布は単純ではなく、少なくとも、数mmのピークと1mm以下のピークとを持っている。数mmのピークは、1mm前後の寸法の欠陥からの破壊により生成したものと考えられる。1mm以下の微粉はコークスの気孔壁が破壊して出来たものとみられ、表面破壊粉がさらに二次破壊されて生成したものが多いと考えられる¹⁶⁾。

二次破壊は、生成した表面破壊粉の粒度分布には影響するが、表面破壊粉の量は、1mm前後の寸法の欠陥からの一次破壊によりほぼ決定されると考えられるので、ここでは一次破壊のみ考察の対象とする。

3.2.1 亀裂

表面破壊の原因となる小亀裂として、顕微鏡などで観察して認められるのは、イナート粒子に起因するものである。石炭は再固化してセミコークスとなった後も熱分解を続けるため収縮するが、イナートは他の組織より水素含有量が少く¹⁷⁾炭素化が進んでいるため、コークス化過程において

熱分解量が少く、収縮率が小さいと考えられる。このため、周囲の組織に歪を生じて亀裂が発生する。あるいは、イナート粒子内の亀裂やイナート粒子と周囲の接着面での剥離による亀裂が発生する(Fig. 5)。しかし、このような亀裂は、通常の高炉用コークスでは、多くはない。

3.2.2 非接着粒界と連結気孔

炉壁からの伝熱に起因する熱応力によって生じる大亀裂以外にコークス構造中で寸法の大きいものは、気孔あるいは空隙である。

高強度のコークスは、石炭の軟化過程で粒子同士が十分接着して出来ており、顕微鏡下で粒界を識別することは出来ない。しかし、強度の低いコークスの場合、元の石炭粒子の輪郭が認められ、粒子間に空隙が存在する場合がある¹⁸⁾。このような非接着粒界が生成している場合、個々の粒子の内部は気孔壁が薄く、ところどころで不連続になっており、逆に気孔が連続になっている。通常のコークスでは非接着粒界はほとんど見られないが、気孔壁が薄く不連続で気孔が連結した構造は、高強度コークスにおいても一部存在している¹⁸⁾。石炭嵩密度や粘結性などの石炭特性の炭化室内のばらつきにより、石炭粒子の膨脹の拘束が弱く、

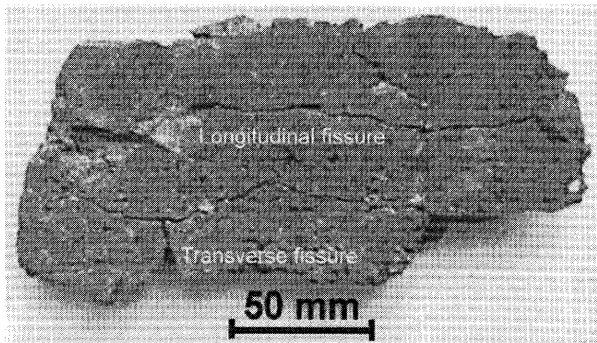


Fig. 3. Longitudinal section of a coke lump.

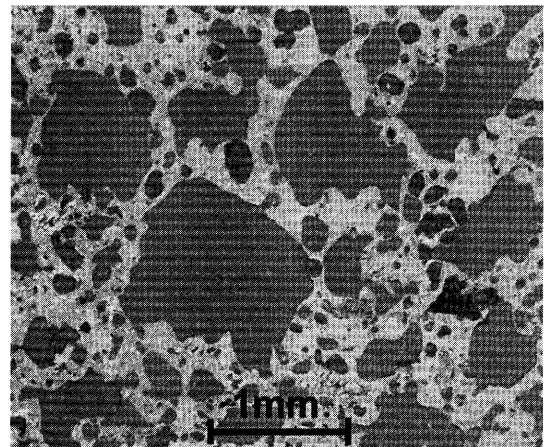
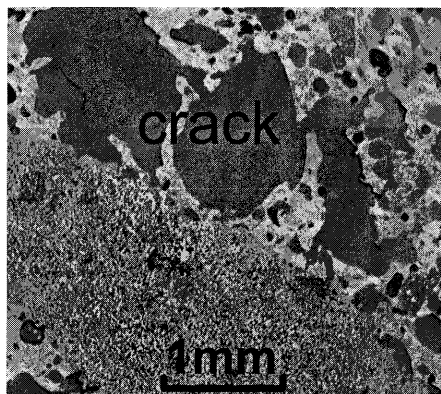
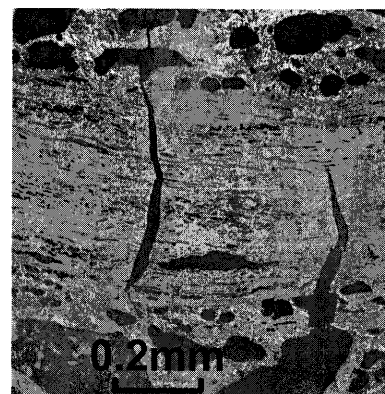


Fig. 4. Coke pore structure.



(a) Cracks around an inert particle



(b) Cracks in an inert particle

Fig. 5. Cracks around and in an inert particle.

自由膨脹に近い状態で乾留された部分であると考えられる。

非接着粒界と連結気孔の寸法は、1mmのオーダーであり、大きなものは最大長が5mm以上に達する。これは二次元で観察した際に閉気孔と判断されるものの寸法である。しかし、実際には、これらの気孔は熱分解ガスが通過できる程度の小さい気孔で三次元的に繋がっている可能性がある。しかし、応力場へのそれらの小気孔の影響は小さいと考えられる。

セラミックス¹⁹⁾や黒鉛材料²⁰⁻²²⁾において、大きな気孔が応力集中により破壊の起点となるGriffith亀裂として作用する可能性が議論されている。例えば、Burchellは原子炉用黒鉛の破壊は、微構造の検討結果から、次のようにして起ると考えている：応力場と気孔の相互作用により局所的な応力集中が起り、破壊条件を満たす気孔からクラックが生成し、隣接する気孔に向って進展する；特に、寸法が大きく、扁平な気孔が破壊に影響する²¹⁾。また、木村らは、多結晶黒鉛について、気孔長径（二次元観察面での気孔の最大長さ）の分布を調べ、長径の大きい気孔が多い試料の方が破壊応力が低かったことから、巨視的亀裂進展を最終的に決定する最弱欠陥の大きさと気孔長径にはある程度の相関があるものと考えられると述べている²²⁾。

高炉用コークスの場合も、主として連結気孔などの寸法の大きい気孔が表面破壊の起点になっていると考えられる。例えば、粘結性が十分高くない石炭を、嵩密度を上昇させてコークスを製造した場合、コークス気孔率の低下効果以上にドラム強度指数が向上するが、この場合、1mm以上の気孔が減少しており¹⁸⁾、このことが表面破壊確率低下と関係があったのではないかと考えられる。

気孔以外に、3・2・1節で述べた、イナータ粒子などに起因する亀裂も存在するが、顕微鏡で観察した限りでは、イナータ粒子周辺の亀裂は気孔壁を貫通するものであり、連結気孔ほど長くはない。これらの亀裂の破壊に対する影響は、気孔を連結させて寸法を大きくすることにあるのではないかと考えられる。これに対し、大きなイナータ粒子自身に亀裂が生成している場合の亀裂寸法は比較的大きい。また、亀裂の影響として、曲率半径が小さく応力集中しやすい亀裂先端面を気孔壁中に生成させることも考えられる。

4. 粉化の制御

コークスは石炭をコークス炉で加熱、乾留して製造されるが、加熱条件は必要な生産量から決められる炉温で決定され、プログラム加熱という手段はあるものの、制御できる余地は少い。通常、制御できるのは、原料配合とコークス炉に装入された際の物理的状態（粒度、嵩密度など）である。ここでは、最も影響力の大きい原料の問題を中心に

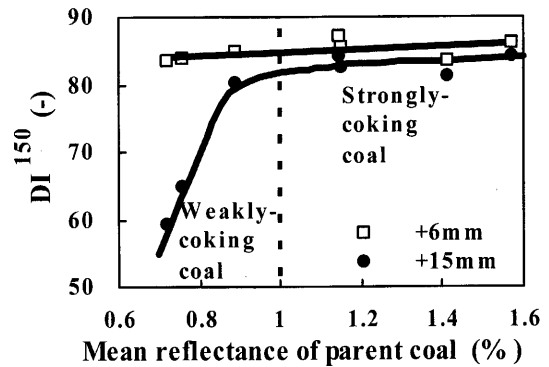


Fig. 6. Influence of rank of parent coal on coke drum indices.

述べる。

4・1 表面破壊

戦前、日本炭から高強度のコークスを製造することが技術者の課題であった。日本には強粘結炭の産出はほとんどなく、石炭化度の低い、いわゆる弱粘結炭が多い。これらは、粘結性の高いものでも乾留により生成するコークスのドラム強度指数 DI_{15}^{30} あるいは DI_{15}^{150} は低い (Fig. 6)¹⁸⁾。これはコークスに亀裂が多いからであり、もし強度指数としてM10のような指数を用いていたなら、強度指数はそこそこであるが、粒度が小さいという評価になっていたと思われるが、 DI_{15}^{30} を用いていたため、強度が低いと認識された。

この低強度の原因を究明するため、弱粘結炭ならびに強粘結炭をピリジン抽出して粘結成分を除いた残渣に同一のピッチを加えて急速乾留したコークスの圧縮強度を比較したところ、弱粘結炭からのコークスは強粘結炭からのコークスよりも強度が低いという結果が得られた²³⁾。この結果から、弱粘結炭は石炭本質の強度が低いのではないかと結論された。また、その対策として、弱粘結炭に0.3mm以下の粉コークスを添加して乾留すると、ドラム強度指数が向上することが見出され、粉コークスにより弱粘結炭の強度が補強されるとされた^{23,24)}。

弱粘結炭抽出残渣からのコークスの強度が低かったのは、亀裂が多かったか、あるいは、気孔率が高かったのが原因で、粉コークス添加は亀裂の減少に寄与したと推察されるが、以降、粘結性以上に、石炭化度が高いことが、高強度コークスの製造にまず必要であると考えられるようになった。

この延長線上で、原料炭の評価用に、石炭化度と粘結性（流動性）によるMOFダイヤグラムが考案され普及した^{25,26)}。また、アメリカで、体積破壊の影響の大きいTumbler試験のStability factor（25mm以上）を推定するために考案された石炭組織分析によるSIとCBIのパラメーター²⁷⁾も、石炭化度と粘結性を表すもののひとつと解釈されて導入された。

SIとCBIの手法は、石炭組織分析をコークス製造に応用

したものであるが、コンクリートにおける骨材とセメントの関係のアナロジーによりコークス強度を理解しようというもので、石炭中のイナートを骨材に、活性成分をセメントに対応させている。この評価技術は、

- (1) 石炭粒子は軟化しさえすれば必要な程度の接着強度が得られること、
 - (2) コークスの強度を発現させているのは強度の高いイナートであること
- を仮定している。また、
- (3) 石炭化度上昇によりコークスの基質強度が向上すること

も暗黙のうちに前提としている。

前述のMOFダイアグラムで、粘結性のパラメーターとして流動性が用いられたのも、この(1)の考え方に基づいている。(2)については、イナートが少く活性成分が過剰であると生成するコークスの強度が低下したという実験結果がその根拠となっている。しかし、同時に気孔が大きかったと述べられていることから判断すると、小型の炉であるため、活性成分が多く粘結性が高い石炭では、乾留過程で石炭層が膨脹しコークス気孔率が上昇したため強度が低下した可能性がある。

これらの仮定のうち、(1)については、単に軟化するだけでなく、膨脹することが石炭粒子の接着には必要なのではないかという考え方がしばしば提起され、乾留モデルにも織込まれた²⁸⁾。この点はコークス構造の形成を考える上で非常に重要であり、以下、石炭の膨脹とコークス構造の関係について考察してみる。

石炭乾留過程で、粘結炭粒子は、ガスの粒子外への拡散が発生に追いつかず、ガス濃度が限界を超えると気泡が生成し膨脹する。石炭を自由膨脹させた場合、石炭特性と加熱条件によって決まるある一定の膨脹率まで膨脹する。この膨脹率は、それ以上膨脹すると気泡膜がその延性の限界に達して破裂して膨脹率が低下することにより決まると考えられる。逆に言えば、石炭を自由膨脹させると、気泡が破裂して連結気孔が生成してしまう³⁵⁾。

コークス炉のような一定容積での乾留においては、石炭粒子充填層は全体としては膨脹できず、膨脹粒子は粒子間空隙を充填する^{29,18)}。これにより石炭粒子は相互に全表面で接触し、接着する。膨脹率が低く、粒子間空隙が完全に充填できない場合は、非接着粒界が残る。この場合、石炭粒子は、その周囲に空間が残っており、膨脹を拘束されず、自由膨脹状態となる。このため気泡が破裂し、粒子内に連結気孔が生成する^{18,30)}。

これら非接着粒界や連結気孔が欠陥となってコークスの粉化が起る。非接着粒界を生成させないためには、石炭は、軟化するだけでなく、粒子間空隙を埋めて粒子が相互に接触し接着するために膨脹することが必要であり、さらに、連結気孔を生成させないためには、石炭が膨脹して粒子間

空隙を完全に充填して余りある膨脹率を有し、従って、自由膨脹できず膨脹を拘束される条件で乾留されることが必要であると考えられる。なお、石炭が膨脹を拘束されると、ガス圧が上昇し、いわゆる膨脹圧をコークス炉の炉壁におよぼすことになる。

コークスの基質強度は、1mm程度に粉碎して亀裂の影響を除いた粒子で測定されるマイクロ強度指数³¹⁾で評価されているが、石炭化度が高い石炭からのコークスの方が高いとされてきた。しかし、それは測定に使用される粒子の気孔率が異なることや粒子内に非接着粒界が存在している場合があるためであり、石炭化度による差は本質的には少ないことが示された¹⁸⁾。また、微小硬度計により測定したコークスの弾性係数は、活性成分由来組織については原料の石炭に依存しないという結果が得られている³²⁾。一方、イナート由来組織の弾性係数は、同じ石炭の活性成分由来組織より5~20%高く、また、石炭化度の上昇により弾性係数が20%程度上昇すると報告されている³²⁾。しかし、SI-CBI法が仮定しているようにイナート由来組織が骨材としてコーク強度を担保しているという程とは考えられない。

以上から、原料石炭配合によるコークスの粉化の制御を行う場合、コークスの基質強度の原料石炭炭種への依存度は低いので、コークス中の欠陥を制御すればよく、そのためには配合炭の膨脹性を調整すればよいと考えられる。ただし、イナート由来組織の基質強度がやや異なることの影響を考慮する必要がある可能性が考えられる。なお、勿論、コークス基質の物性は熱処理温度により大きく変化するので、この点の考慮は必要である。

石炭の膨脹性はディラトメーター試験により評価されている^{33,34)}。ディラトメーター試験では、石炭を円錐台状に成型して測定に供するが、用いられる石炭の質量は、成型物の空隙率と石炭真密度により変化する。また、膨脹率は石炭成型物上に乗せるピストンの下の全容積を基準とした値であり、物理的意味の不明な指数となっている。測定に使用した石炭質量を用いて、最大膨脹時の密度あるいは比容積³⁵⁾ (= 体積/質量、すなわち、密度の逆数) を算出し、物理量として評価すべきである。

比容積を用いると、次式により定義される空隙充填度 F ^{36,30,18)}により、コークス炉炭化室において乾留される際に石炭粒子が膨脹して粒子間空隙を充填する度合を評価できる。

$$F = V/V_0 = V\rho_b \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 F は空隙充填度 [-]、 V は石炭の自由膨脹時比容積 [m^3/kg]、 V_0 は石炭のコークス炉装入時比容積 [m^3/kg]、 ρ_b は石炭のコークス炉装入時嵩密度 [kg/m^3]を表す。 V はディラトメーターでの最大膨脹率時の体積と用いられた石炭の質量の比として算出される。

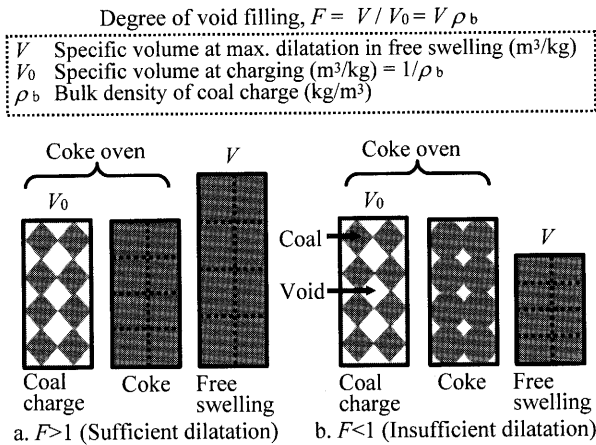


Fig. 7. Degree of void filling.

Fig. 7に模式的に示すように、コークス炉では、石炭粒子は粒子間空隙に膨脹し、石炭層全体としては一定体積で乾留されるので、石炭膨脹時の比容積は、石炭のコークス炉装入時の比容積 V_0 ($=1/\text{嵩密度}$) に等しい。石炭を自由膨脹させた時の比容積 V がこの値より小さい場合、すなわち F が1未満の場合、石炭粒子が最大膨脹率に達しても充填できない空隙が残ることになる。 F が1以上の場合、石炭は自由膨脹を拘束されることになる。ただし、デシマトメーターで測定される比容積は所定の粒度や加熱条件でのものであるため、コークス炉の条件での値を推定する必要がある。

さらに重要な問題は、配合炭の場合の取扱いである。石炭が軟化・膨脹する温度は石炭化度が高いほど高い。従って、例えば、石炭化度の異なる石炭を50%ずつ配合して膨脹率を測定すると、石炭化度の低い石炭が再固化した時点でセミコークスのネットワークが出来てしまい、以降は全体としては膨脹しなくなる場合が多い。しかし、高石炭化度炭は低石炭化度炭セミコークスのネットワークの中の空隙に膨脹している。ただし、低石炭化度炭のセミコークスと接触しているため、ガスが拡散しやすくなり、膨脹率は単独の場合よりは低下する。この膨脹率低下傾向を推定する必要がある³⁵⁾。

コークスの表面破壊による粉化率は、部分的な破壊の集積であるので、各部分の粉化特性の総和により全体の粉化率が決り、いわゆる加成性が成立つと考えられる。例えば、低石炭化度炭と高石炭化度炭とからコークスを造る場合、低石炭化度炭粒子同士が接着している部分、高石炭化度炭粒子同士が接着している部分、および両石炭の粒子が接着している部分の粉化率の和が全体の粉化率となる。両石炭の粒子が接着している部分についても、石炭粒子が相溶するのは表面からただか数十 μm 程度であり^{37,38)}、微粉炭以外では石炭相溶の軟化・膨脹特性への影響は小さい。

以上まとめると、コークスの気孔構造は石炭が軟化・膨脹して再固化する時点で決定されるが、石炭の膨脹性が低

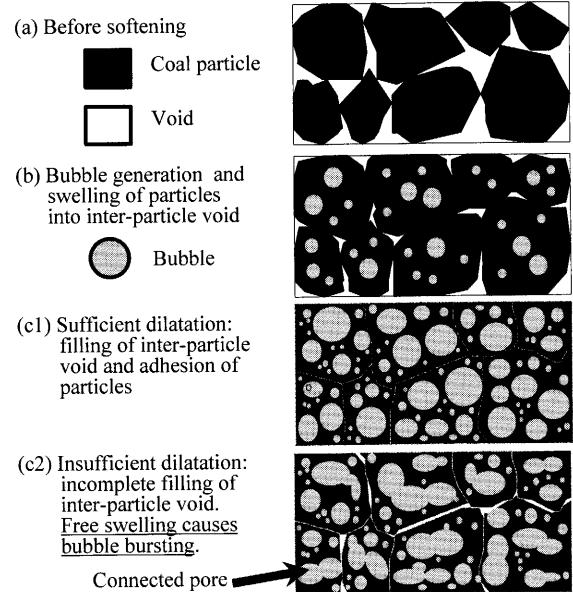


Fig. 8. Mechanism of coke pore formation.

く、乾留時に膨脹を拘束されないと、石炭粒子は自由膨脹してしまい、気泡膜が薄くなり破裂して、欠陥が多く表面破壊を起しやすいコークスになる。膨脹を拘束されて自由膨脹出来なければ、気泡が健全なままで再固化し、欠陥の少ないコークスになる(Fig. 8)³⁰⁾。石炭の膨脹率あるいは嵩密度の制御により、空隙充填度を1以上に保ち、石炭が自由膨脹出来ないような条件を設定することが必要である。石炭の膨脹を拘束することは、室炉に限らず、コークス製造において基本的な必須条件であると考えられる。

4.2 体積破壊

原料石炭の石炭化度により大きく変化するのはコークスの亀裂密度である。通常、石炭の平均反射率で1.0%程度以下になると、生成するコークスの亀裂が著しく増加し、粒度も低下する(Fig. 9)³⁹⁾。これは、石炭化度が低下すると、石炭の再固化温度が低下し、セミコークスの収縮係数が大きくなるためである。

低石炭化度炭に粉コークスなどの収縮係数の小さい物質を添加して乾留すれば、亀裂生成を抑制できる。粉コークスなどは、収縮率が周囲の石炭と異なるのでその周りに小亀裂を生成して⁴⁰⁾マトリックスとしての収縮を低下させることによって、大亀裂の発生を抑制している。しかし、生成した小亀裂により、表面破壊が起りやすくなる。従って、この方法で現在の大型高炉に使用できるような非常に高強度のコークスを造ることに限界がある。

低石炭化度炭と高石炭化度炭の収縮係数を比較すると、高石炭化度炭の再固化温度以上では殆ど差がない場合が多い。低石炭化度炭は高石炭化度炭より数十 $^{\circ}\text{C}$ 程度低い温度で再固化するので、高石炭化度炭がまだ膨脹している温度域で既に再固化し収縮している。この時の収縮係数は非常に大きい。これはその温度ではまだ熱分解速度が大きい

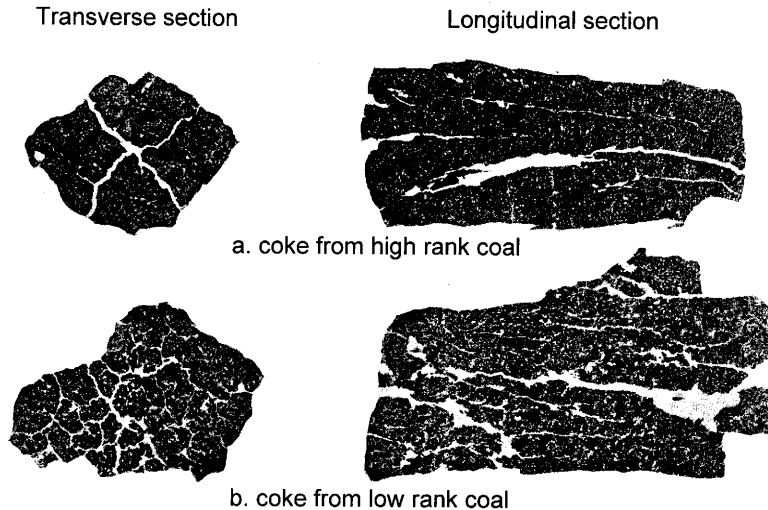


Fig. 9. Sections of coke lumps.

からである。従って、再固化温度を上昇することさえ出来れば、低石炭化度炭の収縮係数は小さくなる。

再固化温度の異なる石炭を配合した場合、個々の石炭は、その特性に応じて再固化するが、配合炭全体としての再固化は大勢を占める石炭の挙動に支配されるため、再固化温度には加成性がない。例えば、再固化した石炭のネットワークが出来て連続相を形成すると、その中に再固化していない石炭が島状に分散していても、全体としては再固化してしまう。逆に、一部は再固化していても、まだ再固化していない石炭の方が連続相になっていると、全体としては再固化しない³⁷⁾。ただし、微粉部分については粒子間の相溶の影響が大きく、再固化温度に加成性が成立するため、完全に上述のとおりにはならない。

この現象を利用して、日本炭ではないが、輸入した安価な低石炭化度炭を使用して高強度のコークスが造られている。これには、日本ではエネルギー単価が高く、石炭より評価額の高いガスの発生量の多い低石炭化度がコスト的に必ずしも不利ではないことも影響している。

輸入した低石炭化度炭は粘結性の低いものが多いので、これらの石炭を多量使用するには、成型炭配合法、調湿炭装入法およびDAPS（微粉塊成炭配合法）などの装入炭事前処理により装入炭嵩密度を向上させることが必要であった。しかし、低石炭化度炭は再固化温度が低く、強粘結炭が膨脹する温度域では既に再固化しており一種のイナータ粒子として作用して、強粘結炭の膨脹率を低下させる影響がある。従って、強粘結炭は、低石炭化度炭による膨脹率低下の影響があっても十分な空隙充填度を維持できる膨脹性が必要であり、強粘結炭に対する要求は従来以上に厳しくなっていくと考えられる。

5. おわりに

石炭やコークスの分析値は、その殆どが、分析法により

こと細かに定義される指数にすぎない（例えば、揮発分は、ルツボの材質を変えても試料の加熱速度が変化するため値が変化する）。指数で管理すること自体は技術の世界では有用であるが、従来行ってきたように、石炭の指数のコークスの指数への影響を議論することは、詰るところ統計的な有意性しか主張できず、原理的な解明には、少なくとも直接には、通じていない。指数の物理的および化学的な意味を明らかにしていくことが必要である。

強度指数や粒度などコークスの粉化挙動を問題にするとすれば、まずはこれとコークス構造および物性との関係を明らかにし、続いてその構造や物性を生成させる石炭加熱時の物理挙動を検討することが必要であり、しかる後にさらには化学的に究明すべき点も明らかになると思われる。

文 献

- 1) ISO 556: Coke (greater than 20 mm in size)–Determination of mechanical strength.
- 2) ASTM D 3402: Standard Test Method for Tumbler Test for Coke.
- 3) Carbonization Research Report 5: Studies of Coke Degradation in Different Drum Tests, The British Carbonization Research Association, Chesterfield, (1974).
- 4) K.Kojima, T.Nishi, T.Yamaguchi, H.Nakama and S.Ida: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 110.
- 5) K.Takeda, K.Igawa, S.Taguchi, M.Kiguchi, Y.Senoo and S.Tamura: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 10.
- 6) H.Haraguchi, T.Nishi, Y.Miura, M.Ushikubo and T.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2216.
- 7) A.Kasai, J.Kiguchi, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 8) JIS K 2151: コークス類一試験方法.
- 9) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 10) Y.Iyoku: *Coke Circular*, **9** (1960), 73.
- 11) H.Jo and S.Ida: *Seitetsu Kenkyu*, No. 254 (1966), 6331.
- 12) D.Sanna, *CIT*, **35** (1978), 1099.
- 13) Coke Research Report 7: The Use of Shatter Test, the BS Abrasion Test, the ASTM Tumbler Test and the MICUM Test in the Assessment of Coke Strength, The British Carbonization Research Association, Chesterfield, (1961).
- 14) Carbonization Research Report 38, The British Carbonization Research Association, Chesterfield, (1974).
- 15) R.V.Wallach and H.S.Sichel: *J. Inst. Fuel*, **36** (1963), 421.

- 16) T.Yamamoto, K.Hanaoka, S.Sakamoto, K.Nushiro, K.Takeda and K.Igawa: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 763.
- 17) D.W.van Krevelen: *Coal*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, (1993), 180.
- 18) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 19) D.R.Davidge 著, 鈴木弘茂, 井関孝善訳: セラミックスの強度と破壊, 共立出版, 東京, (1982), 89.
- 20) R.Taylor, R.G.Brown, K.Gilchrist, E.Hall, A.T.Hodds, B.T.Kelly and F.Morris: *Carbon*, **5** (1967), 519.
- 21) T.D.Burchell: *Carbon*, **34** (1996), 297.
- 22) S.Kimura, M.Ishizaki, K.Yasuda and Y.Matsuo: *Tanso*, No. 148, (1991), 134.
- 23) H.Jo: *J. Inst. Fuel Jpn.*, **26** (1947), 1.
- 24) H.Jo: *J. Inst. Fuel Jpn.*, **26** (1947), 98.
- 25) T.Miyazu, Y.Okuyama, T.Fukuyama and H.Sugimura: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, No. 52, (1971), 195.
- 26) T.Miyazu, Y.Okuyama, N.Suzuki, T.Fukuyama and T.Mori: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, No. 67, (1975), 125.
- 27) N.Schapiro, R.J.Gray and G.R.Eusner: Proc. Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Conf. AIME, **20** (1961), 89.
- 28) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 351.
- 29) A.P.Reifenstein: *Cokemaking Int.*, **9** (1997), 45.
- 30) T.Arima and Y.Sakurai: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 842.
- 31) H.E.Blayden, W.Noble and H.L.Riley: *J. Iron Steel Inst.*, Advance Copy No. 2 (1937), 16; Advance Copy No. 3 (1939), 16.
- 32) M.Mihashi, M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 33) ISO 8264: Hard coal—Determination of the Sweling properties using a dilatometer.
- 34) JIS M 8801: 石炭類一試験方法.
- 35) T.Arima, S.Nomura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 409.
- 36) T.Arima, T.Suzuki, K.Kato and I.Komaki: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 99.
- 37) R.Loison, P.Foch and A.Boyer: COKE Quality and Production, Butterworths, London, (1989), 94.
- 38) Y.Sunami, K.Nishioka, M.Ogawa and Y.Kiritani: *J. Inst. Fuel Jpn.*, **58** (1979), 860.
- 39) R.A.Mott and R.V.Wheeler: Coke for Blast Furnaces, The Colliery Gurdian, London, (1930), 47.
- 40) Y.Kubota, T.Arima, M.Matsuura, H.Nakai, M.Sasaki and I.Sugiya-ma: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 686.