

高品質コークス製造に向けた石炭配合技術の開発

Development of Coal Blending Technology for Improvement of Coke Quality

林 崎 秀 幸* 林 裕 介 窪 田 征 弘
 Hideyuki HAYASHIZAKI Yusuke HAYASHI Yukihiro KUBOTA
 上 坊 和 弥 野 村 誠 治
 Kazuya UEBO Seiji NOMURA

抄 録

コークスには高炉内での通気・通液性の維持のためのスペーサーとしての役割があり、高炉を安定的に操業するためには、コークスの強度および粒径が重要である。大粒径コークスの製造のための石炭配合技術に関して、コークス粒度の支配因子と考えられるコークス収縮率の測定手段および炭種の組み合わせによるコークス粒度の制御方法について報告した。また、コークス強度の支配因子と考えられるコークス中の気孔に着目した高強度コークスの製造のための石炭配合技術について報告した。

Abstract

In blast furnace iron making process, coke acts as a spacer for gas and liquid flow. Therefore, the strength and particle size of coke are important to perform blast furnace operations with high productivity. In this paper, in order to develop a coal blending technology to control the size of coke, we investigated the relationship between coke size and the contraction behavior of semi-coke after resolidification which is one of the factors determining coke size. And this paper describes the control method of coke particle size by combination of coal type. Also, in this paper, in order to develop a coal blending technology to control the strength of coke, we investigated the relationship between coke strength and the pore of coke which is one of the factors determining coke strength.

1. 緒 言

コークスには高炉内での通気・通液性の維持のためのスペーサーとしての役割があり、コークスの重要な管理品質に強度および粒径がある。石炭資源の乏しい日本では非微粘結炭などの劣質な石炭資源を有効利用するため、および大型高炉を安定的に操業するために、高強度および大粒径コークスの製造技術が発展してきた。高強度および大粒径コークスの製造技術は、装入炭の事前処理技術および石炭配合技術に大別される。

前者については、日本製鉄(株)ではこれまでにコークス炉用装入炭の乾燥システムを開発し、1983年に大分製鉄所で調湿炭装入法(CMC: Coal Moisture Control)の実機操業¹⁾を、また、1992年に大分製鉄所で微粉塊成炭配合法(DAPS: Dry-cleaned and Agglomerated Precompaction System)の実機操業^{2,3)}を開始した。また、1994年から2003年にかけて、SCOPE21(Super Coke Oven for Productivity

and Environmental enhancement toward the 21st Century)プロセスが国家プロジェクトとして開発され、2008年に大分製鉄所で1号機が稼働した⁴⁾。

コークス炉装入炭の水分は、従来の湿炭操業では約10%、CMCプロセスでは約5~7%、DAPSプロセスでは約2~4%、SCOPE21プロセスでは0%であり、装入炭水分の低下により、生産性向上および省エネルギーが達成される。また、装入炭水分が低下することにより石炭の装入密度が増加することで、コークス品質が向上する⁵⁾。これにより、従来の湿炭操業では20%程度であった非微粘結炭の配合率は、SCOPE21プロセスでは50%以上となり、高い配合率でも高強度コークスを安定的に生産することが可能である⁴⁾。

一方、石炭配合技術に関しては、石炭資源の乏しい日本では、石炭原料炭供給を多種多様な海外輸入炭に依存することから、優れた多銘柄石炭配合技術として進歩してきた⁵⁻⁹⁾。ここでは、石炭の収縮率に着目した大粒径コークス

* プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

の製造のための石炭配合技術^{10,11)}およびコークス強度の支配因子と考えられるコークス中の気孔に着目した高強度コークスの製造のための石炭配合技術¹²⁻¹⁴⁾について報告する。

2. 大粒径コークス製造のための石炭配合技術^{10,11)}

コークス粒度は高炉安定操業において重要な因子である。コークス製造技術におけるコークス粒度の制御手段としてコークス炉の温度調整(炉温低下により粒度向上)^{15,16)}または粉コークスや無煙炭などの低収縮率炭材の添加^{17,18)}などがある。しかしながら、コークス炉の炉温調整はコークス生産量の低下を、低収縮率炭材に関してはコークス強度の低下を引き起こす問題点がある。そのため、石炭配合技術によるコークス粒度の制御技術が必要である。

コークス粒度はコークス中の亀裂によって支配されていると考えられている⁹⁾。本章では、コークス粒度の支配因子と考えられるコークス収縮率の測定手段および炭種の組み合わせによるコークス粒度の制御方法について報告する。

(1) 実験方法

再固化後のコークスの収縮率については、高温ジラトメーター^{10,11)}を用いて測定した。なお、石炭の膨張性を評価する通常 JIS M8801 のジラトメーターと高温ジラトメーターの大きな違いは以下の通りである。

- ①通常ジラトメーターでは 550℃ までしか昇温できないが、高温ジラトメーターはコークスの収縮率を測定するため、1250℃ まで昇温が可能である。
- ②レトルトは、外部細管と内部細管の二重構造であり、内部細管(内径 8mm, 外径 14.5mm, 高さ 110mm)には、0.5 mm 径の孔が円周方向 16 箇所、高さ方向 4mm 間隔で 23 箇所、合計 368 箇所開けてある。石炭が軟化溶融時に大きく膨張すると、ピストンと内部細管の隙間に溶融した石炭が入り込み、再固化後にピストンの移動を拘束されてしまうため、孔を開けることにより、軟化溶融時のガスを排出して膨張を抑制している。

水分を除いた dry base (以下 d.b. と表記) の揮発分 (VM: Volatile Matter) 17.1 ~ 36.6% の範囲の複数種類の単味炭および配合炭を用い、高温ジラトメーターに試料充填後、3℃/min の昇温速度で 1000℃ まで昇温し、レーザー変位計によりピストンの変位を連続的に計測した。ここで (1) 式に示すコークス収縮率 C, (2) 式に示す収縮係数 α を用いた。

$$C(\%) = (1 - L_{1000^\circ\text{C}}/L_0) \times 100 \quad (1)$$

$$\alpha(\text{K}^{-1}) = -(1/L_0) \cdot (dL_T/dT) \quad (2)$$

L_T (mm) は温度 T (℃) での試料長さ、 L_0 (mm) は収縮開始温度での試料長さである。

乾留試験については、単味炭を -3mm 85% に粉砕した後、配合炭を調整し、水分 3% に調整した後、装入密度 (d.b.) が 850kg/m³ で電気加熱式試験コークス炉 (炉幅 420 mm, 炉長 600 mm, 炉高 400 mm)⁵⁾ に装入し、実コークス炉

におけるフリー温度 1250℃ での炭中昇温パターンに合うように電気発熱体の温度を調整し、18.5h 乾留した。乾留後コークスにドラム試験機で 30 回転衝撃を加え、+25 mm の平均粒径をコークス平均粒度とした。

(2) 実験結果と考察

図 1 に複数の石炭の収縮係数の温度変化を示す^{10,11)}。図 1 より、収縮開始直後の収縮係数が最も大きく(第 1 ピーク)、約 550℃ で極小値を示し、約 700℃ 付近で水素脱離に伴い極大値(第 2 ピーク)があることがわかる。また、収縮開始温度直後のピークは石炭の種類により大きく異なるが、550℃ 付近の最小値以後の領域においては、石炭の種類による収縮係数の差は小さいことがわかる。

図 2 に石炭の VM とコークス粒度の関係を示す^{10,11)}。石炭の VM が低いほどコークス粒度は大きくなる傾向にあるが、相関係数は 0.221 と低く、同一 VM でもコークス粒度が大きく異なる場合があることがわかる。一方、図 3 にコークス収縮率とコークス粒度の関係を示す^{10,11)}。コークス収縮率が小さいとコークス粒度が大きくなる傾向にあり、コークス収縮率とコークス粒度の相関は VM よりも強いことがわかる。

配合炭においても、コークス粒度と単味炭の収縮率の加重平均値に良好な相関があることが確認されている¹¹⁾。また、本知見を基に大分製鉄所のコークス工場 (No.1 および

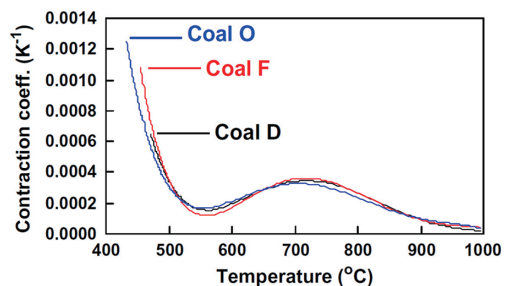


図 1 複数の石炭の収縮係数の温度変化^{10,11)}
Contraction behavior of various coals^{10,11)}

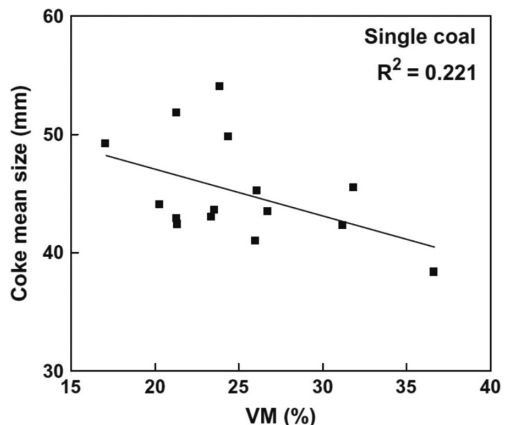


図 2 単味炭から製造した石炭の揮発分とコークスの平均粒度の関係^{10,11)}
Relationship between volatile matter of single coal and mean coke size carbonized from single coal^{10,11)}

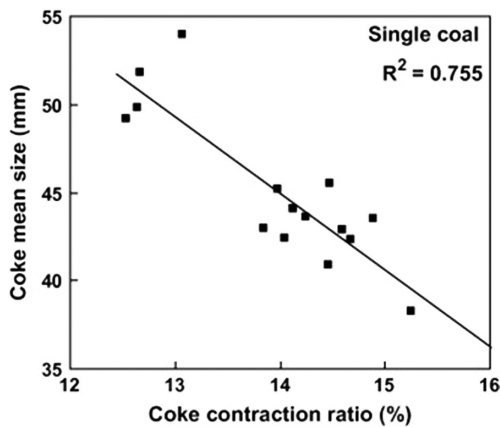


図3 単味炭から製造したコークスの平均粒度とコークスの収縮率の関係^{10, 11)}

Relationship between coke contraction ratio and mean coke size carbonized from single coal^{10, 11)}

No.2 コークス炉, 合計 156 窯, 炉幅 440mm, 炉高 158000 mm, 炉頂 5925mm)において, 5 週間にわたり実機試験を行い, 実機においてもコークス粒度と単味炭の収縮率の加重平均値に良好な相関があることを確認している¹¹⁾。

以上により, 高温ジラトメーターを用いた単味炭の収縮率を測定し, 炭種を組み合わせることでコークス粒度を制御することが可能であることがわかった。

3. 高強度コークス製造のための石炭配合技術¹²⁻¹⁴⁾

コークス強度支配因子を定量的に把握できれば, 強度支配因子を効率よく制御し, 高強度コークスの製造技術の開発に繋がると考えられる。

図4にコークス強度の支配因子を示す¹²⁾。コークス微視組織の機械的物性と欠陥はコークスの強度に大きな影響を及ぼすと考えられている。微視組織の機械的物性については, 機械的物性の一種である弾性係数およびビッカース硬さを測定した例が報告されており, 同一組織では石炭化度の高い粘結炭由来のコークスと石炭化度が低い非粘結炭のコークスで大きな差が無いことが示されている¹⁹⁻²¹⁾。通常, 粘結炭から製造したコークスの強度のほうが, 非粘結炭から製造したコークスの強度よりも高いため, 微視組織の機械的物性よりも欠陥のほうがコークス強度に及ぼす影響が大きいと考えられる。

コークス強度に関係する欠陥は, 亀裂と気孔に大別される。特にコークス強度と密接に関係すると考えられている

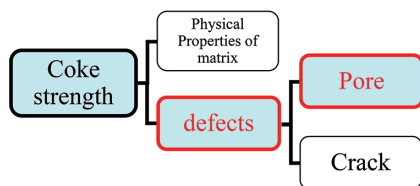


図4 コークス強度の支配因子¹²⁾
Factors determining coke strength¹²⁾

mmオーダーの微細亀裂は, イナーチニットとピトリニットの収縮率の差によって発生し, イナーチニットの粒度を細かくすることによって微細亀裂によるコークス強度の低下を抑制可能であることが報告されている²²⁾。

本章では, コークス強度の支配因子と考えられるコークス中の気孔に着目した高強度コークスの製造のための石炭配合技術について報告する。

3.1 コークス強度と気孔構造の関係性の定量評価¹²⁾

強度に大きな影響を及ぼすと考えられる気孔に関しては, コークスの顕微鏡写真を用いた画像解析により気孔構造を指数化し, コークス強度との関係性を評価した例が多数ある^{23, 24)}。しかしながら, 破壊の原因となるコークス中の欠陥について議論されておらず, これらの報告で使用された指数とコークス強度との関係性は, よい相関を示すに至っていない。一方, 定性的にコークス中の欠陥として, 光学顕微鏡によって観察される連結気孔に着目しているが²⁵⁾, 定量的な連結気孔の評価には至っていない。そこで, 本節では, 連結気孔の定量評価方法およびコークス強度と気孔構造の関係性について報告する。

図5にコークス気孔構造の形成過程の模式図を示す¹²⁾。高強度のコークスを得るためには, 乾留過程で石炭粒子が粒子間の空隙に膨張して互いに接着する必要がある^{5, 12, 25)}。石炭の膨張率が十分に高い場合, 粒子間空隙が完全に充填され, 石炭粒子は全表面で接着する。この場合, 粒子間の空隙は消滅し, 粒子内に気泡が残り, コークスの気孔になると考えられる。膨張率が十分でない場合には, 粒子間の空隙の一部が接着不良になり欠陥となる。また, 石炭粒子は膨張を拘束されず自由膨張状態となり, 薄い気泡膜が破裂し, 連結気孔²⁵⁾が生成する。

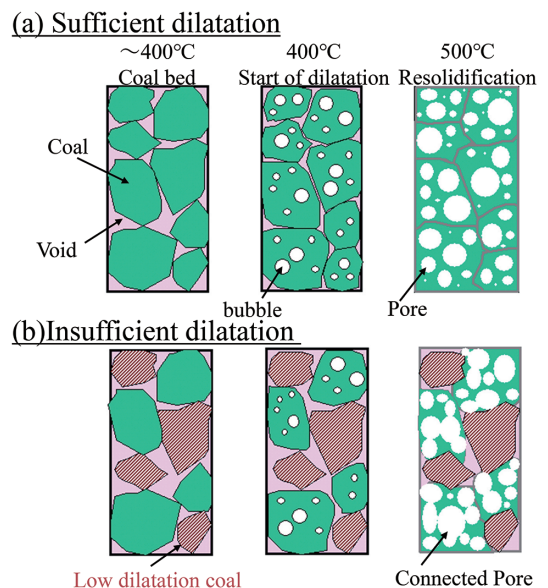


図5 コークスの気孔形成過程¹²⁾
Processes of coke pore formation¹²⁾

2次元断面における連結気孔の形状特徴は、気孔壁が不連続であり、逆に複数の気孔が連結し、複雑な形状になっている点である。この特徴を指数化するため、(3)式に示す円形度を用いた。

$$R = 4\pi S/L^2 \quad (3)$$

(3)式において、Rは円形度(-)、Sは気孔面積(mm²)、Lは気孔周囲長(mm)である。円形度Rは、円の場合に最大値の1となり、形状が複雑になるほど小さな値をとる。

(1) 実験方法

試験で使用した石炭は、幅広い強度レベルのコークスをを用いてコークス中の連結気孔を評価するため、ビトリニット平均反射率(Ro)が0.75~1.45(%), 全膨張率(TD: Total Dilatation)が29~177(%)の範囲の10種類の石炭を使用した。

乾留試験については、石炭を-3mm 85±2%に粉碎した後、配合炭を調整し、水分3%に調整した後、装入密度(d.b.)が850kg/m³で電気加熱式試験コークス炉⁵⁾に装入し、実コークス炉におけるフリー温度1250℃での炭中昇温パターンに合うように電気発熱体の温度を調整し、18.5h乾留した。乾留後の赤熱コークスは、コークスケーキの状態で、窒素雰囲気中で常温まで冷却し、コークス強度を測定した。

また、冷却後のコークスを炉壁から70mmの位置にて、加熱壁に対して平行に切断し、切断面を樹脂埋めおよび研磨した。研磨面から18.5mm×14.5mmの顕微鏡写真を24枚撮影した。この顕微鏡写真の画像解析により、コークス中の欠陥の定量評価を試みた。

(2) 実験結果と考察

図6にコークス強度DI¹⁵⁰の異なるコークスの画像解析後の顕微鏡写真を示す¹²⁾。円形度0.2以下の気孔を緑色でマーキングした画像を示す。なお、イナート組織は白色でマーキングしている。黒色の部分は、cmオーダーの亀裂である。図6に示すように、DI¹⁵⁰の低下に伴い、低円形度気孔の領域(緑色の部分)が増加することがわかる。

図7(a)および(b)に、全気孔の合計面積および合計周囲長とコークス強度DI¹⁵⁰の関係、図7(c)および(d)に低円形度気孔の合計面積および合計周囲長とDI¹⁵⁰の関係を示す¹²⁾。図7に示すように、全気孔を対象とした指数より

も、低円形度気孔に着目した指数を用いたほうが、明らかにDI¹⁵⁰との相関がよい。また、配合炭においても、コークスの低円形度気孔(円形度0.2以下)の合計周囲長とDI¹⁵⁰に良好な相関があることが確認されている¹²⁾。

以上により、全気孔を対象とした指数よりも、円形度0.2以下に着目して定量化した指数を用いたほうが、DI¹⁵⁰との相関が良好であり、この点は、円形度0.2以下の気孔は、破壊の起点になりやすいことを示唆している。

3.2 底面加熱炉およびμフォーカスX線CTを用いたコークスの気孔形成過程の観察¹³⁾

前述したように、コークス気孔構造とコークスの強度に密接な関連がある。そのため、コークス強度に密接な関連があるコークス気孔構造を制御する技術の開発が有効であると考えられ、コークスの気孔形成過程を明らかにする必要がある。そこで、本節では底面加熱炉およびμフォーカスX線CTを用いてコークスの気孔形成過程を観察した結果を報告する。

(1) 実験方法

実験には、-3mm 100%に粉碎した粘結炭(Ash(d.b.)9.1%, VM(d.b.)24.5%, TD73%)を用いた。石炭を装入密度(d.b.)が800kg/m³で装入し、底面加熱炉(内径75mm×30mm高さ)¹³⁾を用いて乾留した。乾留過程での石炭充填層の上部への自由膨張を防ぐために、試料上部をピストンで固定した。このとき、試料の充填層中に熱電対を複数設置し、昇温過程における温度変化を測定した。炉温は、800℃まで20℃/minで昇温し、その後800℃で保持した。加熱を開始してから約1時間経過し、試料底面より25mmの位置が350℃に到達した時点で水冷し、試料上部の到達温度が350℃で試料下部の到達温度が550℃と、試料の上下で到達温度に勾配のある試料を作成した。

試料の中心部分(内径20mm×30mm高さ)をくり抜き、μフォーカスX線CT(東芝ITコントロールシステム(株)製TOSCANER-32250μhd)を用いて加熱壁に対して平行な断面を撮影した。このとき、画面解像度を9.1μm/pixel, 画像サイズを1024×1024pixel, スライスピッチを26μmとし、軟化熔融層近傍を約1300枚撮像した。得られた画像に対

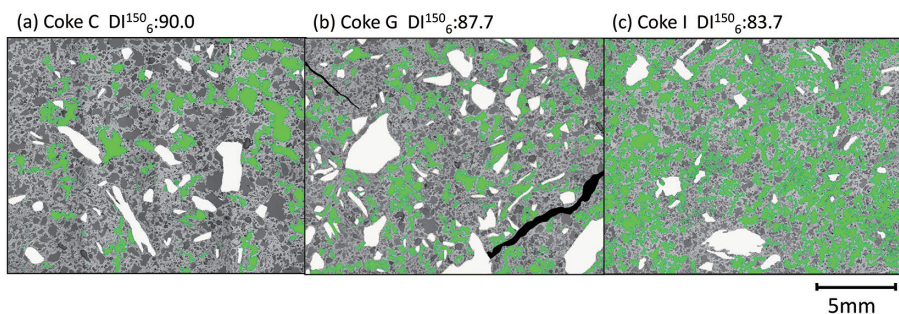


図6 強度が異なるコークス中の円形度気孔¹²⁾
Low roundness pores in coke of different strength¹²⁾

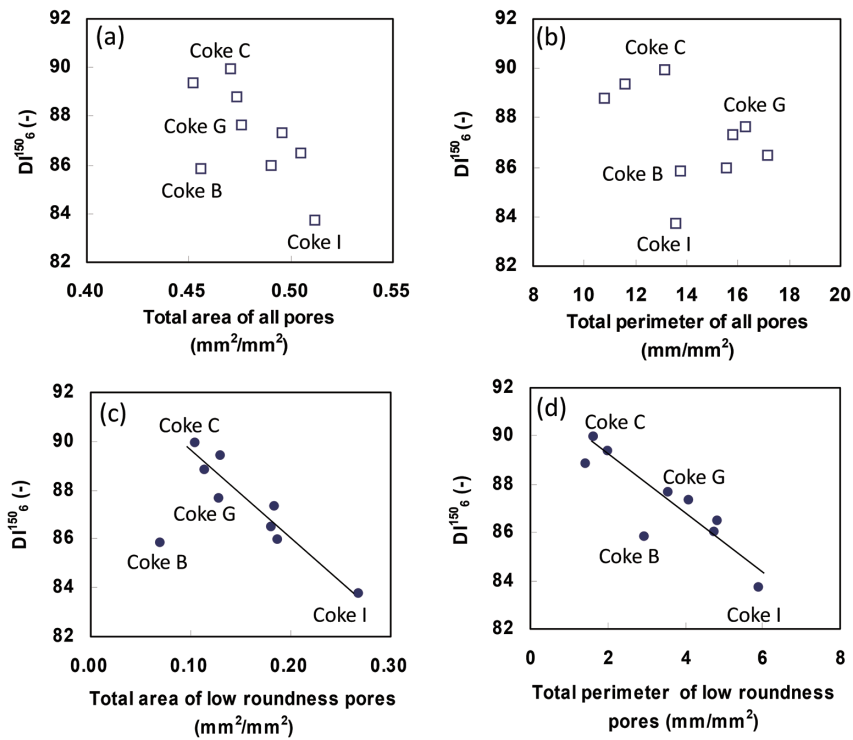


図7 コークス強度 DI^{150}_6 と (a) 全気孔の合計面積, (b) 全気孔の合計周囲長, (c) 低円形度気孔の合計面積, (d) 低円形度気孔の合計周囲長の関係¹²⁾
 Relationship between (a) Total area of all pores, (b) Total perimeter of all pores, (c) Total area of low roundness pores and (d) Total perimeter of low roundness pores and DI^{150}_6 ¹²⁾

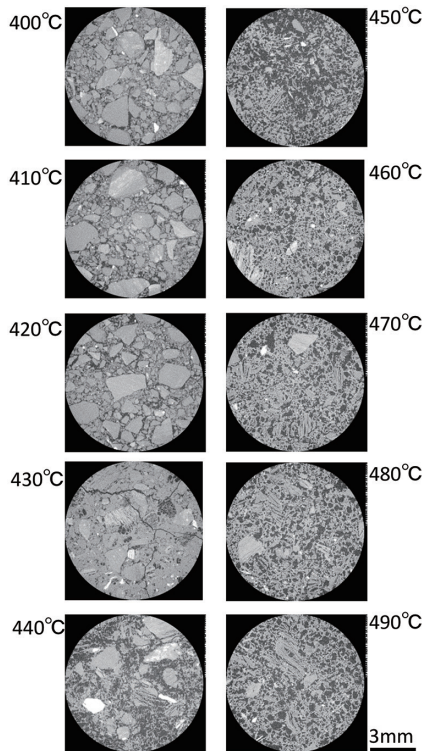


図8 気孔形成過程 (400~490°C) のX線CT像¹³⁾
 CT images in temperature range of 400~490°C¹³⁾

し、画像解析を行い、気孔率を算出した。

(2) 実験結果と考察

図8に、粘結炭の400~490°Cの10°Cピッチ毎のCT断面画像を示す¹³⁾。図8では10°Cピッチの画像を示している

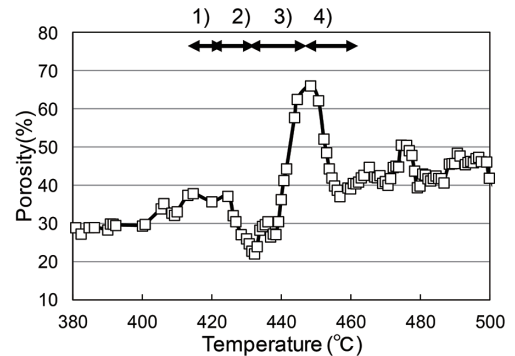


図9 画像解析によって求めた気孔率の変化
 1) 初期気孔形成過程, 2) 初期軟化溶融過程, 3) 中期軟化溶融過程, 4) 末期軟化溶融過程 (再固化過程)¹³⁾
 Variation of porosity calculated by image analysis
 1) Initial softening process of pore formation, 2) Initial softening process, 3) Intermediate softening process and 4) Final softening process (resolidification process)¹³⁾

が、実際には約0.15°Cピッチ (スライスピッチ 26 μ m) で撮影しているため、石炭軟化溶融および再固化時の気孔形成過程を詳細に観察することが可能である。図9にCT断面画像の画像解析によって得られた到達温度毎の気孔率を示す¹³⁾。気孔率は温度上昇に伴い増減している。底面加熱炉および μ フォーカスX線CTを用いた軟化溶融層の観察結果により、コークスの軟化溶融層は、図9に示すように、以下の4つの段階に分類されることが明らかになった。1) 粗大粒子内部から気孔が生じる初期気孔形成過程, 2) 気孔成長, 石炭の膨張, 粒子間空隙の充填, 気孔率の低下が

生じる初期軟化溶融過程, 3) 気孔率が最大気孔率まで増加する中期軟化溶融過程, 4) 再固化温度に向けて, 気孔サイズおよび気孔率が低下する末期軟化溶融過程 (再固化過程) である。

図 10 に石炭の軟化溶融層の概念図を示す¹³⁾。底面加熱炉で作成した観察サンプルには, コークス炉の炭化室内と同様に, 石炭層, 軟化溶融層, 再固化層およびコークス層が同時に存在する。軟化溶融層は, 石炭層, 再固化層およびコークス層に挟まれており, 中期軟化溶融過程はガス圧により膨張し, ガス圧の低い初期軟化溶融過程を炭中側に, 末期軟化溶融過程を加熱壁側に圧密し, さらに加熱壁のコークス層の収縮により生じたスペースに体積を拡大していると考えられる^{26,27)}。本温度域での気孔率の減少は, 軟化溶融層内でのガス圧差による膨張および圧密によって生じたと考えられる。気孔構造の制御のためには, このような軟化溶融層内のガス圧差による膨張および圧密が重要であると考えられる。

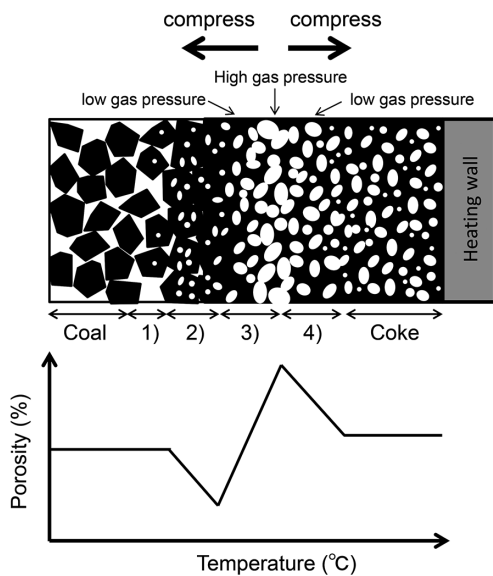


図 10 石炭の軟化溶融層の概念図¹³⁾
Schematic diagram of coal thermoplastic layer¹³⁾

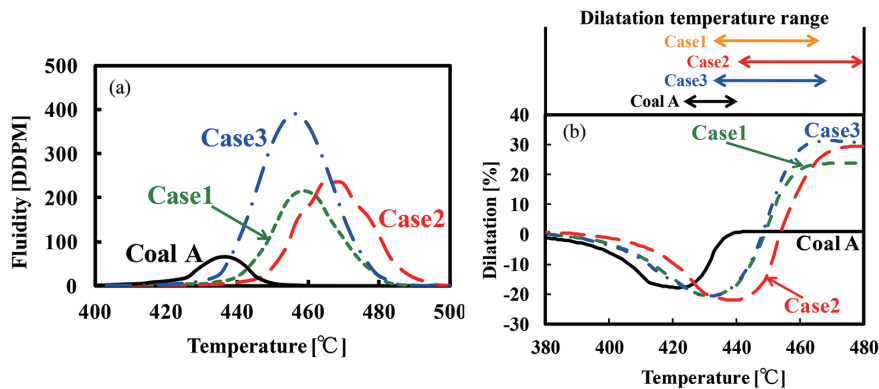


図 11 各種石炭の溶融・膨張温度域¹⁴⁾
Difference of (a) Coal thermoplastic temperature range and (b) Coal dilatation temperature range¹⁴⁾

3.3 コークス気孔構造解析に基づいた石炭軟化溶融挙動の評価¹⁴⁾

コークス中の気孔は, 石炭が軟化溶融することで形成される。石炭が軟化溶融膨張する温度域は, 石炭の種類によって大きく異なる⁹⁾。そのため, 配合炭の軟化溶融膨張挙動は極めて複雑であり, 単純に流動性測定や膨張率測定を行っただけでは, その挙動を詳細に把握できるとは言い難い。そこで本節では, 配合炭を構成する炭種間の軟化溶融温度域の違いによる気孔構造変化を解析し, コークス強度変化との関係性について報告する。

(1) 実験方法

図 11 に実験に用いた Case1~3 の配合炭および石炭A (VM (d.b.) 36.7%, Ro 0.69%, TD 19%) のギーセラープラストメーターによる流動性測定結果と, ジラトメーターによる膨張率測定結果を示す¹⁴⁾。図 11 (b) に記載している矢印は, 各 Case の配合炭および低石炭化度炭である石炭A の最大収縮温度から最大膨張温度までの範囲を表しており, 石炭の膨張温度域に相当する。Case1, 3 は溶融・膨張温度域は同程度だが, 最高流動度および膨張率が異なる。一方, Case2 は Case1, 3 に比べ 10°C 程度高温側で軟化溶融・膨張する。つまり, Case2 は石炭A との溶融温度域のずれが, Case1, 3 に比べ大きい配合炭となっている。

各 Case の配合炭に石炭A を配合率が 0, 20, 50% となるように添加し, 乾留を行った。乾留は 225mm 幅×600mm 長さ×600mm 高さの鉄製乾留容器に石炭を充填し, 充填層上部から 80kg の錘を乗せ, 炭化室幅 290mm の両面加熱炉²⁸⁾ に装入して行った。石炭粉碎粒度を -3mm 80%, 水分を 6.5% とし, 装入密度 (d.b.) は 760kg/m³ とした。乾留温度は炭中部の温度が実炉の炭中ヒートパターンに合うように調整した。乾留時間は 18 時間とした。乾留終了後, コークスを N₂ 雰囲気下にて常温まで冷却した。冷却後のコークスの加熱面中央部付近からコークス塊を採取し, 加熱面から 50mm の位置が顕微鏡観察面となるようにコークス片を切り出した。コークス片のサイズは 30~50mm 角であり, 1つのコークス塊から 3~5 個切り出した。各コーク

ス片を樹脂埋めおよび研磨し、研磨面のほぼ全領域を実体顕微鏡にて撮影し、画像解析により気孔構造の定量評価を行った。残りのコークスはドラム試験に供した。

(2) 実験結果と考察

図 12 に各 Case の配合炭に石炭Aを加えた際の DI^{150}_{15} の変化を示す¹⁴⁾。いずれも石炭A配合率の増加に伴い DI^{150}_{15} は低下しているが、その低下幅は Case2 が最も大きくなっている。Case2 は石炭A との溶融温度域のずれが Case1, 3 に比べ大きいことから、低石炭化度炭と高石炭化度炭の溶融温度域のずれが大きくなると、低石炭化度炭添加時の DI^{150}_{15} 低下傾向が大きくなることが示された。

コークス基質は低石炭化度炭由来部分と高石炭化度炭由来部分において光学的異方性の発達度合いが異なるため、顕微鏡画像で観察すると基質部分の輝度に違いが生じる。そこで目視にて基質部分の輝度の違いを確認し、低石炭化度炭由来領域と高石炭化度炭由来領域に手動で分けた。以後、低石炭化度炭由来領域: Texture derived from Low Rank Coal (TLRC), 高石炭化度炭由来領域: Texture derived from High Rank Coal (THRC), と称する。

図 13 (a) に TLRC における低円形度気孔率, (b) に THRC における低円形度気孔率を画像解析から算出した結果を示す¹⁴⁾。いずれの Case においても、石炭Aを50%配合時の低円形度気孔率は TLRC < THRC となっている。THRC に

おいてこのような低円形度気孔が多数生成した理由として、高石炭化度炭に比べ低温側で固化する低石炭化度炭が、イナータとして作用したことが挙げられる²⁹⁾。つまり、低石炭化度炭が固化することにより、隣接する高石炭化度炭粒子内からガス抜けが生じやすくなり、膨張率が低下する。その結果、低石炭化度炭に隣接しておらず、膨張率低下影響を受けない高石炭化度炭が代わりに空隙を埋めようと過剰に膨張するため、自由膨張状態となり、結果として気泡破裂に至り、低円形度気孔の生成に至ったものと考えられる。

また、TLRC における低円形度気孔率を各 Case で比較すると、Case2 の低円形度気孔率が Case1, 3 に比べ著しく大きい結果となっている。THRC においては、石炭Aを加えていない場合には Case2 が最も低円形度気孔率が低いものの、石炭Aを50%配合することにより、Case2 で最も低円形度気孔率が高い結果となっている。以上の結果から、低石炭化度炭と高石炭化度炭の軟化溶融膨張温度域のずれが大きい場合には、TLRC, THRC のどちらにおいても低円形度気孔が増加し、大幅な DI^{150}_{15} 低下に繋がるものと考えられた。

ここで、まず溶融温度域のずれが大きい場合に TLRC において低円形度気孔が大幅に増加した理由について考察した。Case1, 3 においては、図 11 (b) より、石炭Aが膨張している間に高石炭化度炭が膨張を開始するため、低石炭化度炭の膨張はある程度拘束され自由膨張とはならない。その結果、粒子内で気泡が破裂するようなことはなく、低円形度気孔はほとんど発生しなかったものと考えられる。一方、Case2 においては、石炭Aが膨張する間は高石炭化度炭が膨張を開始していない。そのため石炭Aの膨張は拘束されず自由膨張状態となり、粒子内で気泡が破裂し低円形度気孔が生成したものと考えられる。

また THRC においても、Case2 において低円形度気孔率が高い理由について考察した。Case2 においては、高石炭化度炭が膨張を開始する時点で既に石炭Aは固化していることから、高石炭化度炭が膨張する間は、常にガス抜け作用を及ぼし続けることになる。また、低石炭化度炭は固化直後の一次収縮率が高いため^{10, 11)}、その収縮挙動により空

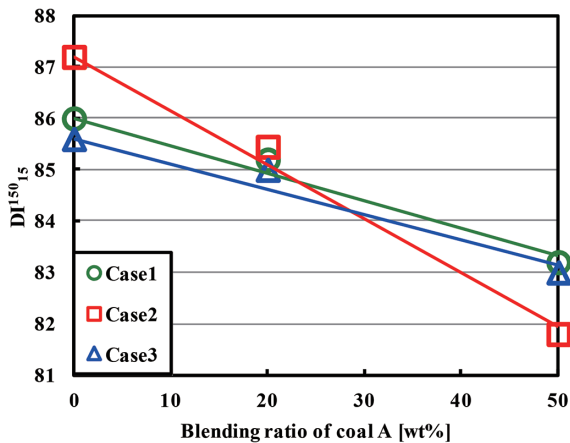


図 12 石炭Aの配合率とコークス強度 DI^{150}_{15} の関係¹⁴⁾
Relationship between blending ratio of coal A and DI^{150}_{15} ¹⁴⁾

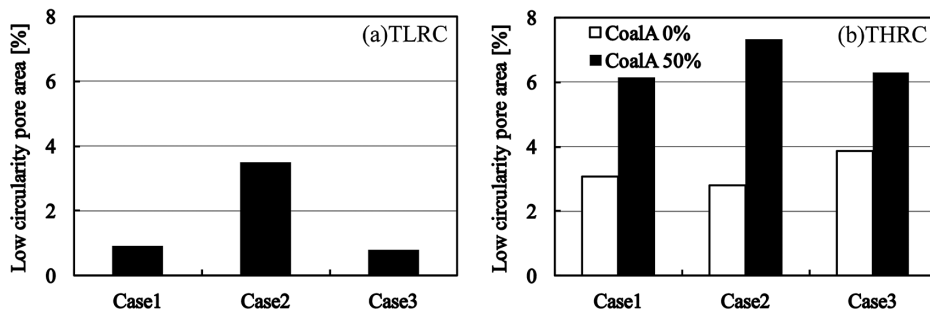


図 13 画像解析によって算出した低円形度気孔率 (a) TLRC, (b) THRC¹⁴⁾
Low roundness pore area of (a) TLRC and (b) THRC in each cases¹⁴⁾

隙が生じる。特に Case2 においては高石炭化度炭膨張時に常に収縮し続けるため、生じる空隙量も多くなることが考えられる。そのため、低石炭化度炭に隣接する高石炭化度炭の膨張率が大幅に低下し、高炭化度炭が自由膨張状態に達しやすく、かつ、粒子間空隙が残存しやすくなり、低円形度気孔率が増加したものと推察される。

以上により、低石炭化度炭と高石炭化度炭の軟化溶融温度域のずれが大きい場合は、低石炭化度炭添加時に TLRC, THRC のいずれにおいても低円形度気孔が増加し、コークス強度が低下することが明らかになった。

4. 結 言

本報では、高強度および大粒径コークスの製造に向けた石炭配合技術について述べた。大粒径コークスの製造のための石炭配合技術に関しては、コークス粒度の支配因子と考えられるコークス収縮率の測定手段および炭種の組み合わせによるコークス粒度の制御方法について報告した。高強度コークスの製造のための石炭配合技術に関しては、コークス強度の支配因子と考えられるコークス中の気孔に着目した高強度コークスの製造のための石炭配合技術について報告した。今後、DAPS および SCOPE21 などの事前処理技術および石炭の配合技術の高度化により、さらなる高品質コークスの製造および石炭資源の自由度拡大が期待される。

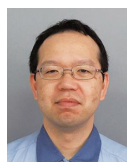
参考文献

- 1) Wakuri, S. et al.: AIME 45th Ironmaking Conference Proceedings. 303 (1986)
- 2) Nakashima, Y. et al.: 2nd Int. Cokemaking Congr. 1992, p.518
- 3) Tanaka, S. et al.: AIME 56th Ironmaking Conference Proceedings.

- 139 (1997)
- 4) 加藤健次: 鉄と鋼. 96 (5), 196 (2010)
- 5) Nomura, S. et al.: Fuel. 83 (13), 1771 (2004)
- 6) 宮津隆 ほか: 日本鋼管技報. 67, 125 (1975)
- 7) 美浦義明: 燃料協会誌. 57 (6), 384 (1978)
- 8) 西岡邦彦 ほか: 鉄と鋼. 70 (3), 351 (1984)
- 9) 有馬孝: 鉄と鋼. 92 (3), 106 (2006)
- 10) 野村誠治 ほか: 材料とプロセス. 24, 837 (2011)
- 11) Nomura, S. et al.: Fuel. 105, 176 (2013)
- 12) 窪田征弘 ほか: 鉄と鋼. 96 (5), 328 (2010)
- 13) Hayashizaki, H. et al.: ISIJ International. 54 (11), 2477 (2014)
- 14) 林裕介 ほか: 鉄と鋼. 100 (2), 118 (2014)
- 15) Gransden, J.F. et al.: AIME 47th Ironmaking Conference Proceedings. 155 (1988)
- 16) Loison, R. et al.: Coke Quality and Production. 2nd Ed. Butterworth & Co., 1989, p.236
- 17) 窪田征弘 ほか: 鉄と鋼. 90 (9), 686 (2004)
- 18) 深田喜代志 ほか: 鉄と鋼. 93 (6), 438 (2007)
- 19) 三橋雅彦 ほか: 鉄と鋼. 88 (4), 188 (2002)
- 20) 尾形智輝 ほか: 鉄と鋼. 92 (3), 171 (2006)
- 21) 上坊和弥 ほか: 鉄と鋼. 92 (3), 177 (2006)
- 22) 窪田征弘 ほか: 鉄と鋼. 92 (12), 833 (2006)
- 23) Patrick, J.W.: Journal of Microscopy. 109 (1), 137 (1977)
- 24) 窪田征弘 ほか: 日本エネルギー学会誌. 95 (7), 548 (2016)
- 25) 有馬孝: 鉄と鋼. 87 (5), 274 (2001)
- 26) Hays, D. et al.: Fuel. 55, 297 (1976)
- 27) 野村誠治 ほか: 鉄と鋼. 86 (8), 507 (2000)
- 28) 愛澤慎典 ほか: 鉄と鋼. 96 (5), 337 (2010)
- 29) 有馬孝 ほか: 鉄と鋼. 82 (5), 409 (1996)



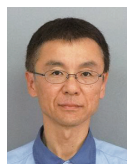
林崎秀幸 Hideyuki HAYASHIZAKI
プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員
博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



上坊和弥 Kazuya UEBO
プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員



林 裕介 Yusuke HAYASHI
君津製鉄所 製鉄部 主査



野村誠治 Seiji NOMURA
プロセス研究所 製鉄研究部長 Ph.D



窪田征弘 Yukihiro KUBOTA
技術開発企画部 主幹 博士(環境科学)