

討 4

コークス組織の生成過程が熱間特性へ及ぼす影響

新日本製鐵生産技術研究所 ○西 徹, 山口徳二, 原口 博
工博 美浦義明, 桜井 哲

1. 序 言

高炉の解体調査により, コークスに要求される品質特性がかなり明確になり, 品質評価として高温性状がより重要視されるようになった。このコークスの高温性状に対するコークス組織の影響およびその生成過程の重要性を普通コークスと粘結剤添加コークスを対比させながらのべる。

2. コークス組織の生成過程

2.1 生成過程を支配する条件

石炭が, コークス炉で乾留されコークスになる過程において, コークスの気孔構造, 異方性組織を支配する条件を整理すると次のようになる。この中, 異方性組織については, 最近種々の検討^{1,6)}が行なわれているが, 気孔構造の生成過程^{2,4)}については比較的少く, 本報ではこの点に重点をおいた。

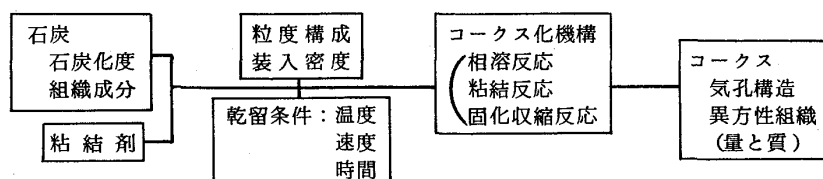


図 1. コークス組織の生成要因関連図

2.2 石炭粒子の加熱挙動⁸⁾

1) 石炭粒子のコークス化過程における形態変化

石炭粒子は乾留されると, 全般的に次のように変化し, 半成コークスを形成すると判断される。

- ① 石炭粒子が軟化して球状になる。
- ② 粒子内に気泡が発生する。
- ③ 発生した気泡が生長し, いくつかの気泡がまとまってさらに発達する。
- ④ 粒子が膨張する。
- ⑤ 粒子相互が結合する。
- ⑥ 再固化する。(半成コークスを生成する。)

しかし, 石炭の種類によりかなり異なった挙動をとり, 半成コークスとなった場合の気孔構造にも変化を生じる。

2) 石炭粒子相互の結合タイプ

石炭粒子相互の結合状態は, 次の2つのタイプに大別される。

- ① 粒子相互が接触して結合するのみで, 再固化後ももとの粒子の輪郭が残っている, いわゆる接触結合型。
- ② 膨張した粒子相互が流動し合って結合するため, 粒子の原形を失い変形している, いわゆる流動結合型。

これら2つのタイプは, その石炭に含まれている活性成分の性質に左右されているようである。さらに半成コークス組織に対しては, 石炭化度やマセラル組成などが影響し, 壁の性質および異方性の有無などに差異が生じている。

表 1. 石炭のコークス化過程における結合タイプ

大 分 類	小 分 類	結 合 タ イ プ の 型 式	タイプに属する石炭
A. 接触結合型	A - 1	石炭粒子がその輪郭を残したまま再固化し、コークス組織の壁が厚く、光学的異方性を示す。	Itmann Balmer
	A - 2	石炭粒子がその輪郭を残したまま再固化し、コークス組織の壁が薄く、光学的異方性を示さない。	大 之 浦 Newdell
B. 流動結合型	B - 1	活性成分に富み、顕著な流動現象を示し、再固化時には溶融したこれら成分が集合、融着して厚い壁を形成する。	Std Douglas 高 島
	B - 2	不活性成分が多く、溶融した活性成分が不活性成分を包み込んで厚い壁を形成する。	Coal Cliff Kuznetsk KJ ₁₄ Moura

2.3 粘結剤共存系における乾留過程

石炭と粘結剤との共存下における乾留時の挙動を、コークス組織変化の面とコークス化反応における膨張性の面より検討した。

1) 石炭と粘結剤の相溶反応⁵⁾

- ① 粘結剤は乾留過程において、フジニットあるいは無煙炭等の不活性成分の組織を変えることなく、コークス組織中に固定される。
- ② 粘結剤は、340～350℃になると、熱的に活性なビトリニット粒子周辺を変質させる。この変質部は温度上昇とともに幅が広くなり、20～50μに達する。
- ③ 熱的に活性で、粒径0.1mm以下のビトリニットは再固化後には、粘結剤との組織上の区別が困難になるが、1mm以上の石炭粒子は周辺部と中心部の偏光組織成分が異なる。

④ 異種ビトリニット粒子相互の接触界面

においては、界面周辺における両者の組織変化は小さいが、ビトリニットと粘結剤の接触界面は、3)に述べたようにその変化は大きい。以上の反応の結果、粘結剤添加コークスには、表2に示すように異方性組織が発達してくる。

表 2. コークスの異方性組織 (%)

粘 結 剤 添加(%)	等 方 性	フアイン モザイク	コ ー ク ス モザイク	繊 維 状	葉 片 状	不 活 性
0	29.2	21.2	11.2	11.6	5.0	21.8
5	23.2	20.0	21.0	15.0	5.0	15.8
10	11.6	22.8	42.8	8.8	1.8	12.2

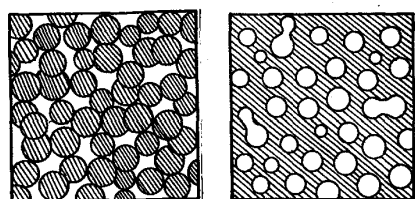
2) 乾留過程における膨張性の変化

石炭に粘結剤を添加するとジラトメータによる軟化開始温度、膨張開始温度および最大膨張率が著しく異なってくる。軟化開始温度の低下は、単に粘結剤の軟化温度が低いというためではなく、石炭との相溶反応によって現われるものと判断される。粘結剤添加によって石炭の軟化開始温度が低温側にずれることは、石炭の粘結作用の面からみれば、軟化溶融範囲が拡大することになるので非常に好ましいことである。石炭と粘結剤との相溶反応を熱天秤による熱分解挙動で見ると両者の相溶反応によって、単独では分解ガス化する物質が固定されていることから確認される。

以上のように、粘結剤共存系では粘結剤と石炭粒子の反応によって軟化溶融過程における溶融物の量が増大するという特徴がみられる。このことは、つぎにのべるように気孔構造の生成過程へ影響する。

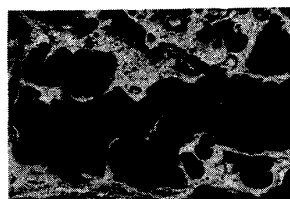
2.4 生成過程からみたコークスの気孔構造のモデル化

前述した石炭粒子混合系および石炭粘結剤混合系におけるコークス組織(粒子の結合組織)を、とくに気孔構造の点からモデル化⁷⁾して示したのが図2である。すなわち、S型は溶融物から生成し、壁が厚くかつ小数の丸い大き

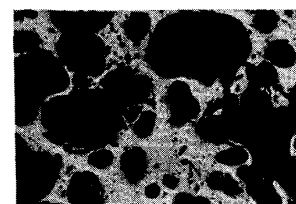


a) アグリゲート型(A) b) スポンジ型(S)

図2. コークス気孔の模式的構造



普通コークス



粘結剤添加コークス

写真1. 普通コークスおよび粘結剤添加コークスの組織(×50)

な気孔よりなる。A型は、固相が焼結して生成し、壁が薄くかつ不規則な形状の多数の気孔よりなる。したがって、コークス基質はS型の方が安定であり、かつCO₂反応に対しても次節でのべるように抵抗性が高い。写真1に普通コークスおよび粘結剤添加コークスの組織を示したが、粘結剤添加コークスは普通コークスよりS型に近い気孔構造を示している。

3. コークス組織とCO₂反応後強度

コークスの熱間性状のうち、CO₂との反応性および当社で採用されている小型反応後強度(CSR)をとりあげ、これらに対するコークスの異方性組織および気孔構造の影響度合について検討した。

3.1 コークスの異方性組織とCO₂反応性

同一塊コークスの頭部より切断したサンプルを熱天秤に入れ一定重量減まで、CO₂でガス化し、反応後のサンプルの偏光組織分析を行なった。その結果を表3に示す。傾向として次の点が明らかになった。

表3. ガス化率による偏光組織成分の変化⁸⁾

偏光組織成分 ガス化率(%)	Isotropic texture	Mosaic texture		Fibrous and Leaflet texture		Fragment and Fusite-like texture		Mineral matter
		Fine Mosaic texture	Coarse Mosaic texture	Fibrous texture	Leaflet* texture	Fragment texture	Fusite-like texture	
0	28.0	21.4	8.6	9.7	3.3	13.2	10.4	5.4
20	17.1	21.0	9.5	14.5	3.5	17.4	10.2	6.8
30	20.0	15.4	8.9	16.0	6.1	15.8	9.9	7.9
40	17.5	20.0	17.5	11.0	4.9	17.0	2.9	9.2
50	9.7	20.2	13.0	16.2	6.1	20.6	3.2	11.0
60	4.9	5.9	29.2	5.1	3.4	36.5	1.0	14.0

- ① 弱粘結炭由来の等方性組織およびファイン・モザイク組織がガス化率の増加にともなって減少する。
- ② 不活性成分中のフジット様組織もガス化の進行にともなって減少する。
- ③ 強粘結炭由来の繊維状組織および葉片状組織はガス化の進行にともなって、相対的に富化しコークス壁を維持している。
- ④ コース・モザイク組織および不活性成分中のフラグメント組織はガス化により富化する。

3.2 粘結剤添加コークスのCO₂反応後強度

前述したように石炭に粘結剤を添加し乾留してコークスを製造すると石炭と粘結剤との相溶反応により表4に示

表4. コークスの異方性組織と気孔構造

粘結剤添加量(%)	異方性組織 (%)				気孔構造	
	等方性	モザイク	繊維片状	不活性	気孔率(%)	細孔容積(m ³ /g)
0	29.2	32.4	16.6	21.8	48.2	0.141
5	23.2	41.0	20.0	15.8	50.0	0.111
10	11.6	65.6	10.6	12.2	51.8	0.102

表5. CO₂反応後強度

粘結剤添加量(%)	CO ₂ 反応後強度(%)	
	CRI	CSR
0	35.9	45.7
5	30.5	54.3
10	27.5	57.5

すように異方性組織が発達するとともに軟化溶融物の量の増大による気孔構造の生成条件が変化して気孔率は大きくなるが、細孔容積の減少に見られるように、気孔が大きくなり、かつ気孔壁が厚くなる。この結果、表5に示すようにコークスの熱間

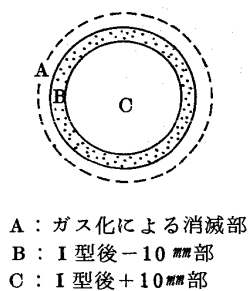


図3. 反応モデル図

性状が改良される。CO₂反応後強度測定におけるコークス粒の細粒化機構を図3に示す。すなわち、表面からのガス化による消滅部(A)と塊部(B)(C)で構成されており、I型ドラムによる強度測定時に反応大の粉化部(B)と反応小の塊部(C)に分離される。この考え方を普通コークスと粘結剤添加コークスに適用しモデル化して作図したのが図4

である。すなわち、粘結剤添加コークスは、異方性

組織の発達によりコークス表面からの反応が少なく、かつ大きな気孔が多いことより、塊内部まで反応が進行しているが、コークス壁が厚いことより、塊中央部は普通コークス以上に反応されていてもこわれずに残存していることが判る。このようにコークスのCO₂反応後強度に関しては、コークスの異方性組織と気孔構造が影響するわけであるが、この両者の寄与率に関しては、今後の検討課題である。

4. 結 言

コークスの熱間特性(CO₂反応後強度)は、コークスの異方性組織と気孔構造とによって大きく影響を受ける。粘結剤添加によって、この両者を改善することが可能であるが、本報ではこれまであまり調べられていない気孔構造の生成要因について力点を置いた。今後は、熱間性状に対する気孔構造および異方性組織の寄与率について解明することが必要である。

参考文献

- 1) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄; 燃協誌, 49, 744(1970)
- 2) Douglas Hays, John W. Patrick and Alan Walker; Fuel, 55, 297(1976)
- 3) 井田四郎, 山口徳二, 奥原捷晃; 第54回コークス特別会講演要旨(1973)
- 4) Marie-Therese Mackowsky and Era-Marie Wolff; "Coal science" Advances in chemistry series 55, Amer. chem. Soc. 1966
- 5) 山口徳二, 西徹, 美浦義明; 第62回特別会講演要旨(1977)
- 6) Isao Mochida et al; Fuel, 58, 482(1979)
- 7) 竹内雍; "最近の化学工学"多孔材料—製法, 性質, 応用—化学工学協会関東支部編(昭51.11.20)
- 8) 小嶋鴻次郎, 西徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎; 鉄と鋼, 62, 570(1976)

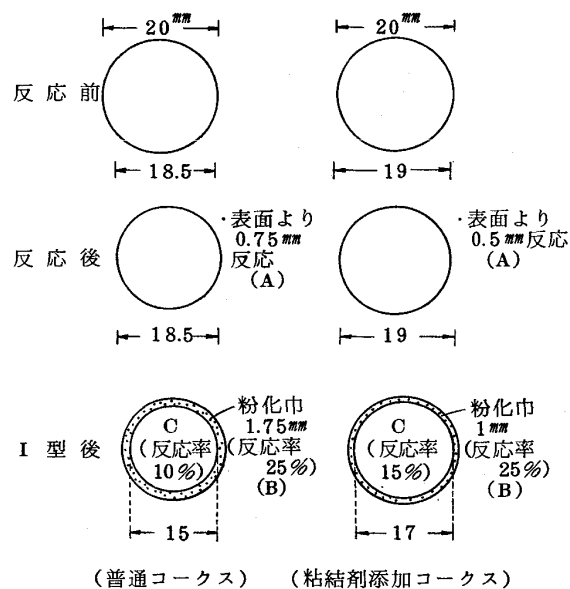


図4. 普通コークスと粘結剤添加コークスの反応状態の差