

表面張力と浸透距離に基づく石炭の新評価・配合技術

New Evaluation and Blending Technique of Coking Coal Based on Surface Tension and Permeation Distance Measurement

土肥 勇介 DOHI Yusuke JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (課長)
永山 幹也 NAGAYAMA Mikiya JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (副課長)
井川 大輔 IGAWA Daisuke JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (係長)

要旨

新たな石炭の評価・配合技術,「アドバンスド MOF ダイアグラムシステム」を開発した。新システムは,従来の MOF ダイアグラム (石炭化度 (\bar{R}_o) と最高流動度 (MF) に基づく石炭評価・配合技術) と新しい評価指標「表面張力」および「浸透距離」で構成する。MF は, 軟化溶融特性の重要な指標であるが, 特に高 MF および低 MF の領域の評価に問題があった。そこで, 石炭粒子間の接着強度に影響を与える「表面張力」と, 気孔壁の形成に影響を与える「浸透距離」の測定方法を考案した。新測定方法により, 低 MF 炭と高 MF 炭の軟化溶融特性およびコークス化特性を, 高感度で評価できるようになった。開発技術により, 石炭の有効利用とコークスの品質管理の高度化を実現した。

Abstract:

JFE Steel has developed a new coal evaluation and blending technique named “Advanced MOF diagram system”. The new system is composed of conventional MOF diagram, which is a coal evaluation and blending technique based on coal rank (\bar{R}_o) and maximum fluidity (MF), and novel evaluation indices, “surface tension” and “permeation distance”. While the MF is well known as the most important caking property, the evaluation is sometimes ineffective especially in the high and low fluidity range. To improve the evaluation of the thermoplasticity, two measurement approaches were devised: “surface tension” which influences adhesion strength among coal grains and “permeation distance” which affects the pore-wall formation. The new approaches enable us to evaluate the thermoplasticity and coking property of the low and high MF coals with high sensitivity. Thanks to this development, JFE Steel has successfully achieved efficient coal utilization and improvements in control of coke quality using the new technique.

1. はじめに

近年, 石炭価格の高騰に加え, 高炉で要求されるコークスの強度も高まっていることから, コークス製造に使用する石炭銘柄の合理的選択・配合の重要性が増している。従来, コークス強度の制御には, MOF ダイアグラムシステム¹⁾ が広く使用されていた。このシステムでは, 石炭化度の指標としてビトリニットの平均最大反射率 (\bar{R}_o , JIS M 8816), 粘結性の指標として Gieseler プラストメータの最高流動度 (Maximum Fluidity; MF, JIS M 8801) を用いる。MF は, 200~1 000 ddpm の範囲が最適であり, それ以外では, コークス強度が低下する傾向を示すことから, 低 MF 炭 (MF が 200 ddpm 以下) と高 MF 炭 (MF が 1 000 ddpm 以上) を用いてコークス強度を高位に制御できる技術の開発が望まれていた。

低 MF 炭は溶融性が不十分である。そのため, 炭化中の

石炭粒子間の結合形態として, 融着が減少する一方で, 接着が支配的になると考えられる²⁾。しかし, 石炭粒子間の接着結合の効果は, 従来ほとんど考慮されていない。加えて, コークス強度の低下の程度は, 配合炭を構成する石炭銘柄の「組合せ」によって変化する³⁾ (相性効果として知られる) が, その原因は十分には解明されていない。

筆者らは, 特に低 MF 領域で, 石炭の接着性がコークス強度の重要な因子になると考えた。さらに, 石炭銘柄の組合せによってコークス強度の低下幅が異なる現象は, 石炭粒子間の接着強度の差に起因すると推測した。各種材料間の接着に関して, 表面張力が接着強度に影響することが広く知られている。そこで, 熱処理した石炭の表面張力に基づくコークス強度の制御技術を開発した⁴⁾。

一方, 高 MF 炭も, コークス強度を安定的に高位に制御することが困難である。高 MF 炭は, プラストメータの攪拌棒に巻き上がり, それにより攪拌棒が空転⁵⁾ することがあるため, 測定される MF の信頼性が疑問視され, 高 MF 炭を含む配合炭のコークス強度の制御には, 粘結性の指標と

してMFが有効でない場合があると考えられた。

そこで、筆者らは、高MF炭も含めて、石炭の軟化溶融特性を高精度に評価できる浸透距離測定法、および浸透距離に基づくコークス強度の制御技術を開発した⁶⁾。

本報では、表面張力および浸透距離の研究開発で得られた知見を概括し、新たに開発した原料炭の評価・配合技術である、「アドバンスドMOFダイアグラムシステム」を紹介する。

2. 表面張力測定

2.1 実験

加熱して軟化溶融した石炭の表面張力を *in situ* で測定するのは困難なため、代わりに、石炭を500℃で熱処理して得たセミコークスの表面張力を、Film flotation法⁷⁾で測定した。気乾した石炭を200μm以下に粉碎し、嵩密度800 kg-dry/m³でるつばに装入し、3℃/minで500℃まで加熱した。その後、液体窒素中で急冷し、150μm以下に粉碎した。得られた試料を、エタノール水溶液（エタノール濃度：0~75 wt%。濃度に応じて水溶液の表面張力が異なる）の表面にふりかけた。エタノール水溶液の表面張力と試料の表面張力の大小関係に対応して、試料が浮遊ないし沈降するので、浮遊したセミコークス粒子のみを回収し、乾燥後の重量を測定した。

測定した表面張力の頻度分布の一例を図1に示す。この分布の加重平均値 γ を各石炭の表面張力の代表値とした。種々の石炭の γ の測定値は、概ね37~45 mN/mであった。

次に、石炭間の界面構造に及ぼす異種の石炭間の表面張力差($\Delta\gamma$)の影響を評価するために、上下に異なる石炭を配置した2層の錠剤試料を作製、乾留し、界面構造を観察した。使用した石炭の性状を表1に示す。まず、 $\Delta\gamma$ の小さい組合せ(R1とA1)および大きい組合せ(R1とA2)を選択した。次に、それぞれの石炭を気乾後、200μm以下に粉碎した。下層の石炭(A1またはA2)をモールドに充填し、ついで上層の石炭(R1)を充填して負荷をかけ、2層の錠剤試料(ϕ 6.7 mm×H 2.3 mm)を作製した。炭化容器(W 200 mm×L 200 mm×H 70 mm)に錠剤試料と酸化抑止のための粉コークスを充填し、3℃/minで1000℃まで加熱してコークス化した。冷却後、得られたコークスの垂直断面を、顕微鏡を用いて観察した。

さらに、2銘柄の配合炭に由来するコークスの、表面張力差($\Delta\gamma$)と接着強度の関係を調べた。まず、75μm以下に粉碎した単味炭試料と、75μm以下に粉碎後、50:50の重量比で混合した $\Delta\gamma$ が小さい組合せ(R2とA3)および大きい組合せ(R2とA4)の2つの混合試料を調製した。石炭性状を表2および表3に示す。石炭試料を、錠剤(ϕ 6.7 mm×H 2.3 mm)に成型した。錠剤試料を、炭化容器に粉コークスとともに配置し、3℃/minで1000℃まで加熱

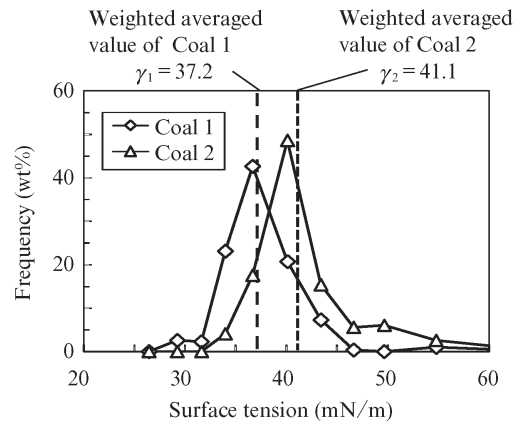


図1 測定した表面張力分布の一例

Fig. 1 An example of measured surface tension distribution

表1 2層錠剤試料に使用した石炭の性状

Table 1 Properties of coal used in two-layered tablet sample

Coal	\bar{R}_o (%)	log MF (log ddpm)	γ (mN/m)	$\Delta\gamma$ to coal R1 (mN/m)
R1	0.73	2.37	40.9	(Reference)
A1	1.28	1.23	40.8	0.1 (Small)
A2	1.23	0.6	38.4	2.5 (Large)

表2 2銘柄混合試料に使用した石炭の性状

Table 2 Properties of coal that used in binary coal blends

Coal	\bar{R}_o (%)	log MF (log ddpm)	γ (mN/m)
R2	1.62	1.28	37.8
A3	1.07	2.09	38.9
A4	1.00	2.43	39.6

表3 2銘柄混合試料の配合条件

Table 3 Blending condition of binary coal blends

Sample No.	Combination of coals	\bar{R}_o (%)	log MF (log ddpm)	$\Delta\gamma$ (mN/m)
1	R2, A3	1.35	1.68	1.1
2	R2, A4	1.31	1.86	1.8

してコークス化した。回収した試料を1 mm/minのプレス速度で、錠剤試料の高さ方向に万能試験機(島津, AG-I 50 kN)で圧縮し、圧縮強度を測定した。一つの水準につき10回試験し、その平均値を算出した。

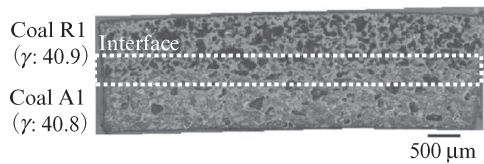
次に、コークス工場で商用的に使用されている多銘柄の配合炭について、表面張力とコークスの強度との関係を明らかにするため、乾留試験ならびにドラム強度試験を実施した。石炭試料の性状と配合条件を表4に示す。石炭試料を3 mm以下に粉碎し、水分8 wt%に調整した。配合炭の構成を中 γ 炭(石炭B1~B5)から、高 γ 炭(石炭H1)または低 γ 炭(石炭L1~L3)に振替え、配合炭の表面張力の標準偏差である $\sigma\gamma$ を調整した。この操作により、 $\Delta\gamma$ の異なる界

表 4 多銘柄配合炭試料に使用した石炭の性状と配合条件

Table 4 Properties of used coal and blending condition of multi-coal blends

Coal	\bar{R}_o (%)	log MF (log ddpm)	γ (mN/m)	Note	Coal	Blending ratio (wt%)		
						BLEND 1	BLEND 2	BLEND 3
H1	0.65	4.11	41.4	Higher γ	H1	3	18	22
B1	0.85	3.13	40.9	Middle γ	B1	20	17	
B2	0.75	1.82	40.6		B2	12		2
B3	1.29	1.04	40.6		B3	25	15	15
B4	0.98	2.88	40.1		B4			5
B5	1.07	3.18	40.1		B5	40		
L1	1.1	2.88	39.5	Lower γ	L1		10	
L2	1.1	2.03	39.4		L2		40	40
L3	1.06	3.21	38.9		L3			16
\bar{R}_o (%)						1.01	1.01	1.01
log MF (log ddpm)						2.35	2.35	2.35
$\sigma\gamma$ (mN/m)						0.35	0.82	0.91

(a) Sample No. 1 ($\Delta\gamma = 0.1$)



(b) Sample No. 2 ($\Delta\gamma = 2.5$)

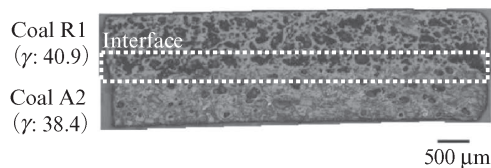


図 2 2層錠剤試料の石炭界面の微細構造

Fig. 2 Interfacial structure of two-layered tablet samples

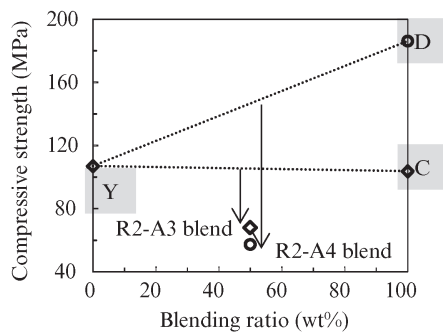


図 3 2銘柄混合試料の圧縮強度

Fig. 3 Compressive strength of coke from binary coal mixtures

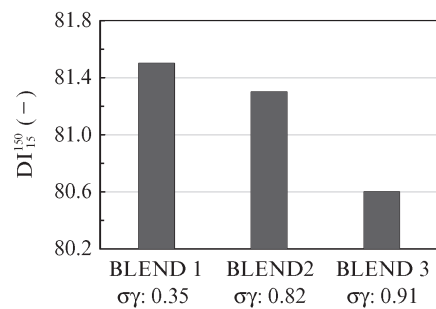


図 4 表面張力の標準偏差 ($\sigma\gamma$) がコークス強度に及ぼす影響

Fig. 4 Effect of standard deviation of surface tension ($\sigma\gamma$) on coke strength

面の割合が変化すると考えられる。なお、配合炭の従来品位 (加重平均 \bar{R}_o , log MF) は一定とした。作製した配合炭を、炭化容器 (W 273 mm×L 260 mm×H 300 mm) に嵩密度 750 kg-dry/m³ で充填後、炉壁温度を 1 100℃に制御した電気炉内で乾留した。冷却後、得られたコークスのドラム強度 (DI_{15}^{50} , JIS K 2151) を測定した。

2.2 結果と考察

炭化後の石炭界面の微細構造を図 2 に示す。それぞれ、表面張力差 ($\Delta\gamma$) が 0.1 mN/m (Sample No. 1) と 2.5 mN/m (Sample No. 2) の試料である。Sample No. 1 は、界面に良好な濡れと強固な接着構造が観察された。一方で、Sample No. 2 は、界面近傍で、濡れの悪さに起因するとみられる、

粗大な気孔の形成が観察された。これらの結果から、異種の石炭界面の $\Delta\gamma$ が大きいと接着不良を引き起こすと考えられる。

単味炭および混合炭由来のコークスの圧縮強度を **図 3** に示す。加重平均値は、単味炭コークスの強度（図中の Y, C, D; 順に石炭 R2, A3, A4 由来のコークスの圧縮強度）と配合割合から算出した。混合炭由来のコークスの強度は加重平均値より低かった。さらに、配合炭の $\Delta\gamma$ が大きい場合（R2-A4 の組合せ）、コークス強度の実測値が、加重平均値より顕著に低下した。これは、 $\Delta\gamma$ の大きい石炭間の界面の接着不良部が破壊されたことに起因すると考えられる。

図 4 に多銘柄配合炭の表面張力の標準偏差 ($\sigma\gamma$) とコークスのドラム強度の関係を示す。ドラム強度は $\sigma\gamma$ の増加とともに低下した。 $\sigma\gamma$ の増加に伴い、 $\Delta\gamma$ が比較的大きい界面の数が増加する。そのため、接着不良となる欠陥が増加し、ドラム強度が低下したと推察される。

以上より、セミコークスの表面張力が、コークスの接着性とドラム強度に影響する重要な因子であることを明らかにした。また、従来の方法では検出が困難であった、配合炭の「組合せ」による相性効果を $\sigma\gamma$ で評価できることを示した。

3. 浸透距離測定

3.1 実験

開発した浸透距離測定装置を **図 5** に示す。本装置は、コークス炉内の石炭粒子が、熱軟化溶解時に周辺の空隙に浸透する現象を再現している。試料石炭の上部に浸透領域を模擬したガラスビーズの充填層を配置し、さらにその上部から、コークス炉内の拘束条件を想定し、重りで圧力をかけた。加熱により軟化溶解した試料石炭は、上部のガラスビーズ充填層に浸透したので、浸透距離を評価指標として測定した。測定方法の詳細は、既報⁶⁾を参照されたい。

種々の石炭の浸透距離と $\log MF$ の関係を **図 6** に示す。浸透距離は $\log MF$ と概ね正の相関を示したが、高 MF 炭で大きな較差が確認されたことから、浸透距離は、従来評価できなかった高 MF 炭の較差を検出できる、固有の指標であると言える。

次に、コークス強度と構造に及ぼす高 MF 炭の浸透距離の影響を調べた。石炭の配合条件を **表 5** に示す。浸透距離の異なる高 MF 炭（石炭 A, B, C）を、配合炭中の割合が 20 wt% となるように他の石炭と配合した。Blend4 は 10 wt% の石炭 A と石炭 B を配合した。作製した配合炭を **表 6** に示す条件で、電気炉で乾留し、生成したコークスを窒素中で冷却した。回収したコークスをドラム強度試験に供した。さらに、Blend1-3 から作製されたコークスを樹脂に埋め込み、研磨した。次に、光学顕微鏡により 100 倍の倍率で、研磨面の写真を撮影した。コークスの気孔壁構造を定量化するために、各画像の気孔壁の厚みを画像解析ソ

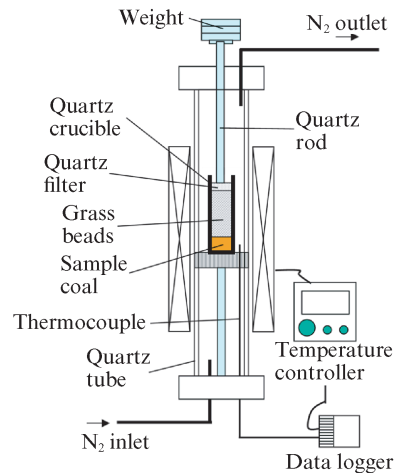


図 5 浸透距離測定装置

Fig. 5 Schematic diagram of measurement apparatus for permeation distance

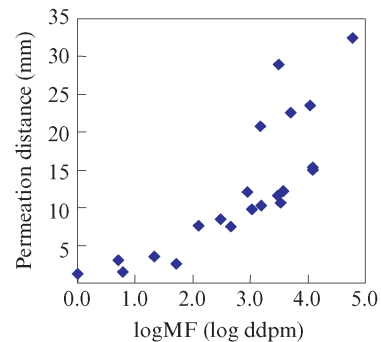


図 6 浸透距離と $\log MF$ の関係

Fig. 6 Comparison between permeation distance and MF

表 5 配合炭試料の配合条件

Table 5 Blending condition of coal blends

	\bar{R}_o (%)	log MF (log ddpm)	High MF coal conditions		
			Brand	Blending ratio (wt%)	Permeation distance (mm)
Blend 1	0.99	2.22	Coal A	20	12.2
Blend 2	0.99	2.17	Coal B	20	20.8
Blend 3	0.99	2.14	Coal C	20	22.6
Blend 4	0.99	2.20	Coal A Coal B	10 10	16.5

表 6 乾留試験の条件

Table 6 Carbonization test condition

Coal size (wt%)	- 3 mm: 100
Moisture content (wt%)	8
Bulk density (kg-dry/m ³)	750
Dimensions (mm)	W 250 × H 600 × L 413
Wall temperature (°C)	1 050
Coking time (min)	500

ソフトウェアで測定した。

3.2 結果と考察

図7に、配合炭 (Blend1-4) に含まれる高 MF 炭の浸透距離とコークス強度との関係を示す。高 MF 炭の浸透距離が長いほど、乾留後のコークス強度が低下した。図8に Blend1 と Blend2 の光学顕微鏡像を示す。浸透距離の長い石炭 (石炭 B) を含む Blend2 から得られたコークスの気孔壁の厚みは、浸透距離の短い石炭 A を配合した場合 (写真

(a)) より薄いことが観察された。高 MF 炭の浸透距離と平均孔壁厚みの関係を図9に示す。浸透距離が長い石炭は気孔壁が薄くなり、その結果、コークス構造が弱くなると推察される。

高 MF 炭の、浸透距離の違いによる、形成する気孔壁構造および推定される形成挙動の違いを図10に示す。図10 (b) のとおり、浸透距離の長い石炭は、加熱時に充填粒子間の隙間に浸透する。浸透が完了すると薄い気孔壁が形成され、粒子が元々存在していた場所に大きな気孔が残り欠

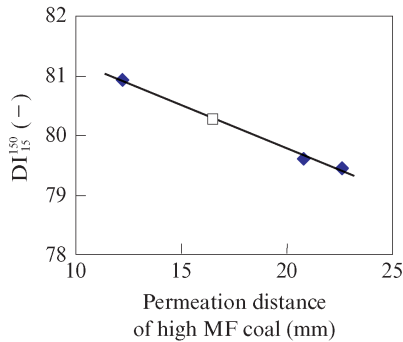


図7 高 MF 炭の浸透距離がコークス強度に及ぼす影響 (Blend 1-4)

Fig. 7 Effect of permeation distance of high MF coal on coke strength (Blend 1-4)

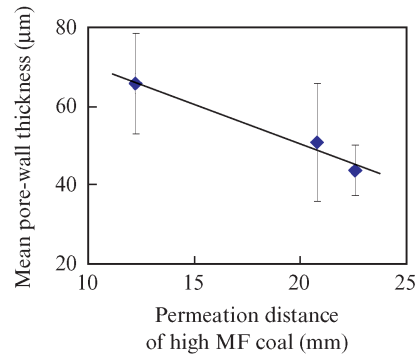


図9 高 MF 炭の浸透距離がコークスの気孔壁厚みに及ぼす影響 (Blend 1-3)

Fig. 9 Effect of permeation distance of high MF coal on mean pore-wall thickness (Blend 1-3)

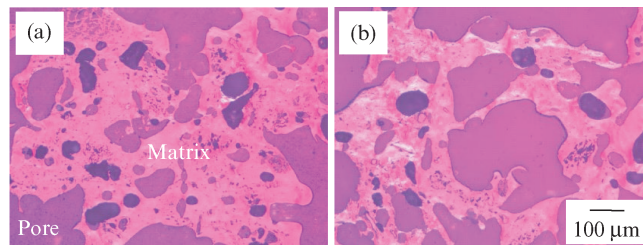
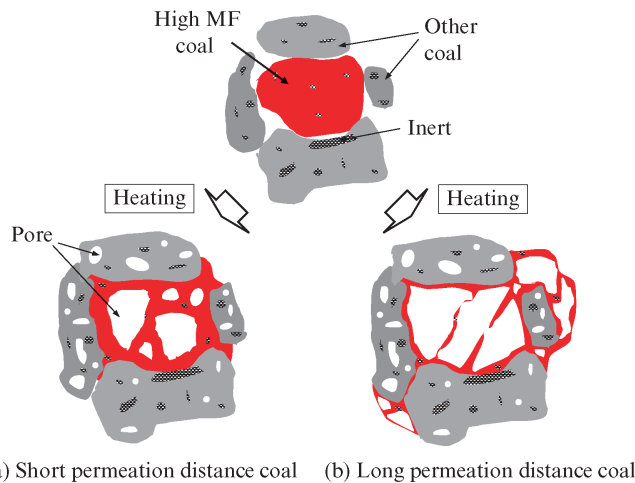


図8 コークス構造の偏光顕微鏡像 ((a) Blend 1, (b) Blend 2)

Fig. 8 Polarizing microscope image of coke structure ((a) Blend 1, (b) Blend 2)



(a) Short permeation distance coal (b) Long permeation distance coal

図10 浸透距離が長いまたは短い石炭の気孔壁構造の形成挙動

Fig. 10 Schematic illustration of pore-wall formation behavior of coal with short or long permeation distance

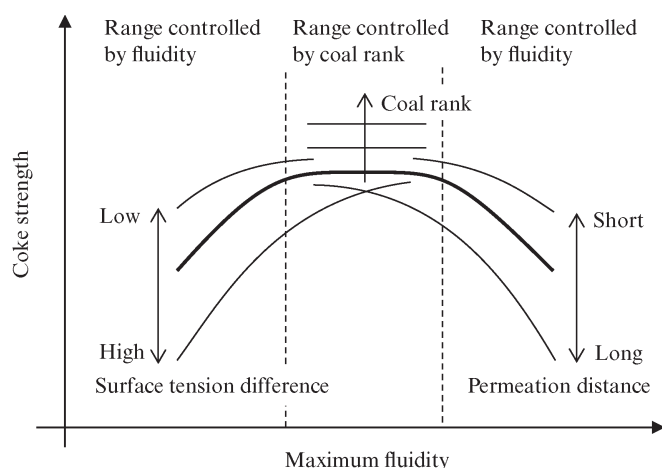


図 11 表面張力と浸透距離の考え方を導入したアドバンスド MOF ダイアグラムシステム

Fig. 11 Conceptual diagram for advanced MOF system, including effects of surface tension and permeation distance

陥となるため、コークス強度が低下すると考えられる。一方で、図 10 (a) に示すとおり、浸透距離の短い石炭は、浸透距離の長い石炭より空隙に浸透する程度が小さい。その結果、比較的厚い気孔壁が形成され、大きな気孔の生成が抑制される。コークス強度と気孔構造との関係を調査した既往の研究によれば、特に mm スケールの直径を有する粗大な気孔がコークスの欠陥となり、コークス強度を低下させる⁸⁻¹⁰⁾。また、コークス強度は気孔壁の厚さが薄くなるにつれて低下することが報告されている¹¹⁾。したがって、浸透後に形成される気孔および気孔壁構造の差により、浸透距離がコークス強度に影響を及ぼすと推察される。

以上より、浸透距離が、従来の MF で評価できない、高 MF 炭の軟化溶解特性の差およびコークス強度に及ぼす影響の差を検出できる有効な指標であることが分かった。

4. アドバンスド MOF ダイアグラムシステム

筆者らは、従来の MOF ダイアグラムシステムに、表面張力、浸透距離測定の研究開発で得られた知見を融合させ、図 11 に示す「アドバンスド MOF ダイアグラムシステム」を新たに提唱した。MOF ダイアグラムシステムは、配合炭の加重平均 \bar{R}_o と MF に基づいてコークス強度を制御する方法である。アドバンスド MOF ダイアグラムシステムでは、配合炭の平均的な特性に加えて、個々の石炭の特性がコークス強度に及ぼす影響を考慮しており、配合設計の考え方を、以下の通り整理した。

- (1) コークス強度は、石炭の流動度 (MF) のみならず、濡れ性ひいては接着強度に影響を受ける。2 種類の石炭間の接着強度は、セミコークスの表面張力の差 ($\Delta\gamma$) によって評価可能である。低 MF 炭を配合炭に使用すると、配合炭全体として軟化溶解性が低下し、石炭粒子間の結合が、融着よりも単純な接着に

支配され、接着強度がコークス強度に対しより敏感に影響する。このことから、低 MF の配合炭を使用する場合、配合炭を構成する石炭の表面張力差を減少させ接着強度を高めることで、コークス強度の低下を抑止できると言える。

- (2) コークス強度は、浸透距離が過度に長い石炭を多量に使用すると低下する。一般的に、浸透距離の長い石炭は MF も高い。したがって、加重平均 MF が高い配合炭は、潜在的に浸透距離の長い石炭を多量に含むため、コークス強度が低下する可能性がある。このことから、高 MF の配合炭であっても、浸透距離の長い石炭の使用割合を減らすことで、コークス強度の低下を抑止できると言える。

また、アドバンスド MOF ダイアグラムシステムの考え方に基づいて、コークス製造のための石炭銘柄の選択方法について、以下の通り整理した。

- (3) 配合炭の構成炭を考える場合、表面張力の差が小さい石炭を選ぶことでコークス強度が高まる。つまり、表面張力を指標とすることで、コークス製造に適した石炭の「組合せ」を見つけることができる。新規に使用する石炭を選択する場合には、現状使用している配合炭の平均的な表面張力を把握し、その表面張力に近い石炭を選ぶことが望ましい。
- (4) 高 MF 炭を選択する場合、他の品位が同等であれば、石炭の浸透距離が相対的に短い石炭を選ぶことが、高強度コークスの製造にとって望ましい。

5. おわりに

本報で紹介した石炭の新評価・配合技術により、使用する石炭銘柄の選択、および配合設計がより合理的になった。その結果、石炭資源の有効利用と、コークス強度の管理の

高度化に貢献している。

参考文献

- 1) 宮津隆, 奥山泰男, 鈴木喜夫, 福山辰夫, 森高. 多種配合計画ならびに原料炭の評価. 日本鋼管技報. 1975, no. 67, p. 125-137.
- 2) 奥山泰男, 宮津隆, 杉村秀彦, 熊谷光照. 顕微鏡による原料炭のコークス化性の検討. 燃料協会誌. 1970, vol. 49, no. 522, p. 736-743.
- 3) Leeder, R.; Ng, K. W.; Giroux, L.; MacPhee, T.; Kolijn, C. Prediction Model for Blending Coking Coals. AISTech 2013, 2013.
- 4) Nagayama, M.; Fukada, K.; Matsui, T.; Fujimoto, H.; Dohi, Y.; Sumi, H.; Shimoyama, I. Evaluation of Coal Compatibility Effect in Coke Strength by Surface Tension of Semi-coke. ISIJ Int.. 2017, vol. 57, no. 6, p. 989-995.
- 5) 諸富秀俊, 鈴木喜夫, 宮津隆, 志村勝. ギーセラ流動性の測定方法(第2報)—標準粘土液を用いる装置. 燃料協会誌. 1974, vol. 53, no. 569, p. 779-790.
- 6) Dohi, Y.; Fukuda, K.; Yamamoto, T.; Matsui, T.; Sumi, H.; Shimoyama, I. A Novel Measurement Method for Coal Thermoplasticity: Permeation Distance. ISIJ Int.. 2014, vol. 54, no. 11, p. 2484-2492.
- 7) Williams, M. C.; Fuerstenau, D. W. A Simple Flotation Method for Rapidly Assessing the Hydrophobicity of Coal Particles. Int. J. Miner. Process. 1987, vol. 20, no. 1-2, p. 153-157.
- 8) 有馬孝. コークスの表面破壊強度への欠陥の影響. 鉄と鋼. 2001, vol.

87, no. 5, p. 274-281.

- 9) 逆井基次, 西村亮, 西村勝, 福田耕一. 冶金用コークスの破壊強度—材料力学的評価—. 鉄と鋼. 2006, vol. 92, no. 3, p. 164-170.
- 10) 上岡健太, 尾形知輝, 松下洋介, 青木秀之, 三浦隆利, 福田耕一, 松平寛司. 数値解析によるコークス強度に関する微子構造支配因子の特定. 鉄と鋼. 2007, vol. 93, no. 12, p. 728-735.
- 11) 西村勝, 松平寛司, 朝田真吾. 冶金用コークスの気孔壁強度の評価. 鉄と鋼. 1996, vol. 82, no. 5, p. 431-435.

© 2019 by AIST. Distributed by JFE Steel Corporation with permission of AIST. All other distribution is strictly prohibited.



土肥 勇介



井川 大輔



永山 幹也