

討4

コークスの反応性と石炭性状について

住金中技研○角南好彦, 西岡邦彦, 小川真資, 桐谷利信
住金化工 露口亨夫, 山田健彦

1. 緒言

高炉用コークスの熱間性状は、従来から重要な性状として考えられていたが、近年高炉の解体調査等により、高炉用コークスの必要な性状として熱間性状、特に反応性の重要性が明らかにされつつある。

コークスの反応性は、原料石炭の性状及びコークス化条件によって大きく支配されるので、これらの問題についてはコークス製造者には多大の関心の集まる所である。特に当社では非粘結炭を多量に使用して高炉用コークスを製造しているため、原料性状とコークス反応性についての種々の面より検討を行っている。今回は、コークスの基質の反応性と考えられる JIS 反応性と原料炭性状との関係及び、非粘結炭の改質機構についての検討結果について報告する。

2. 石炭組織成分とコークスの JIS 反応性

2-1 実験方法

各種石炭化度炭を C_6H_6 と CCl_4 の混合液により比重分離して、微細組織成分であるビトリニット (V), セミフジニット (SF), イナートニット (I) の各濃縮試料を得た。これら試料を小型エレマ炉で磁製ルツボ容器 ($55 \times 50 \text{ mm}$) 中に N_2 雰囲気、昇温速度 $4.5^\circ \text{C}/\text{min}$, 乾留温度 1000°C , 保持時間 2 hr で乾留した。得られた各組織成分濃縮コークスの反応性試験は JIS 法に基づいて行い、コークスの結晶構造は X 線粉末法によって求め、両者の関係から石炭組織による反応性の推定式を統計解析手法により求めた。

又、単味炭二種・三種配合炭を同様の方法でコークス化し、同様の試験を行った。

2-2 結果と考察

各種石炭の微細組織成分 (マセラル) 濃縮炭の組織分析結果は表 1 に示す。

これら各マセラルとそれに対応するコークス組織との顕微鏡写真を写真 1 に示す。イナート成分であるセミフジニット、フジニット、ミクリニットは全ての石炭化度炭において、写真で見られるごとく、乾留後も軟化溶解しないのに対して、粘結炭領域 (反射率 $R_0 \approx 0.5 \sim 1.8\%$) のビトリニットは乾留中軟化溶解し、固化後のコークス組織はその石炭化度 (R_0) で異なり写真 1 および図 1 に示すように低石炭化度の等方性構造から石炭化度が高くなるに従ってモザイク状構造 → 繊維状構造 → 葉片状構造へと高次の異方性構造に変化している。この光学的異方性構造の相違は結晶性や結晶配列の相違によるものと考えられ、ひいてはコークス基質の反応性に影響を与えたと考えられる。

そこで石炭組織とコークスの JIS 反応性との関係につき以下に検討した。

V コークスの JIS 反応性 (R_{JIS}) は石炭化度 (反射率 R_0) が低いものほど高く、炭化度が高くなるにしたがい反応性は低下し R_{JIS} と R_0 とは良い相関があり、ほぼ二次式で近似出来ることが判明した。(図 2)

イナート濃縮コークスについては図 3 に SF, I 含有率を加算した T, I 含有量と R_{JIS} との関係を示す。

各石炭化度炭とも SF, I の含有量が増加するにしたがって反応性は上昇している。しかし SF, I 成分は高度に濃縮する

表 1. マセラル濃縮炭の性状

No	炭種	分離比重	工業分析			マセラル分析				平均値
			Mo	VM	Ash	V+E	SF	I	MM	
1	A	125~128	1.4	46.2	3.8	96.1	—	1.6	2.2	0.63
2		126~132	2.6	35.3	3.9	83.2	7.4	7.6	1.8	0.93
3	B	135~139	2.3	32.2	7.6	45.8	19.5	30.5	4.2	0.95
4		145~155	1.9	28.6	17.3	14.7	16.1	60.8	8.4	0.95
5		125~130	1.8	30.3	3.6	92.9	3.3	2.7	1.1	1.08
6		127~131	1.2	26.1	3.6	89.3	4.6	4.5	1.6	1.27
7	D	135~140	1.1	23.2	8.2	30.9	44.2	21.3	3.6	1.31
8		145~155	1.1	24.5	20.6	29.8	19.3	51.0	9.0	1.29
9	E	125~128	1.4	28.1	1.8	98.8	—	0.3	0.9	1.31
10		135~140	1.8	22.0	9.6	72.7	9.0	14.0	4.3	1.41
11		128~131	1.7	22.8	1.4	87.5	7.3	4.5	0.8	1.64
12	F	139~140	1.8	16.2	5.8	31.7	35.7	29.9	2.7	1.81
13		145~155	1.6	15.5	14.7	15.8	30.2	47.9	6.1	1.81

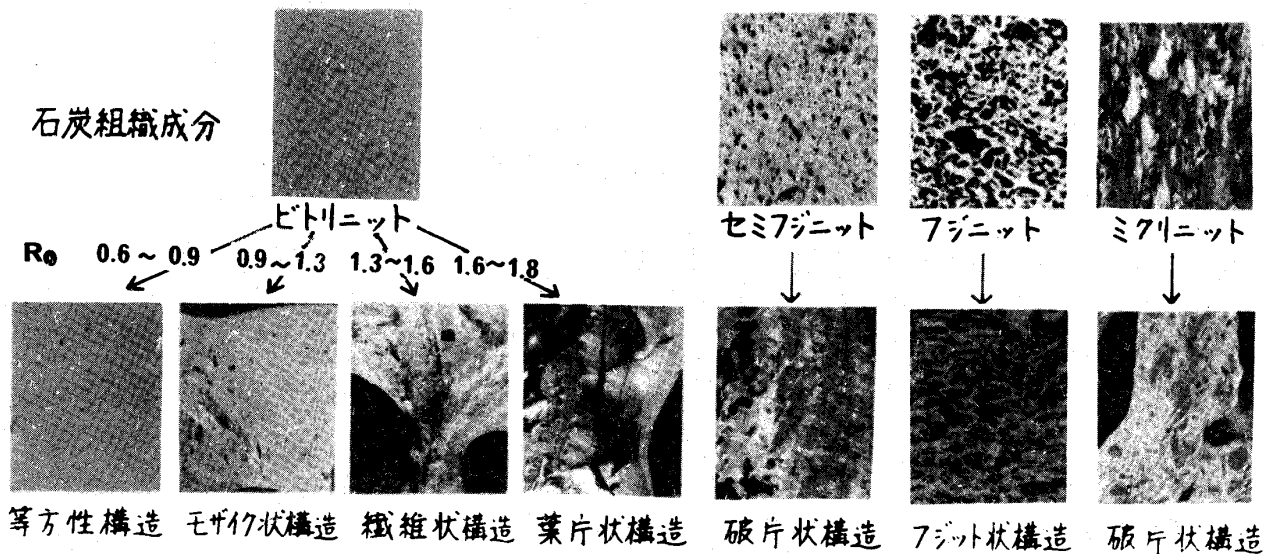


写真1 石炭組織とコークス組織の顕微鏡写真

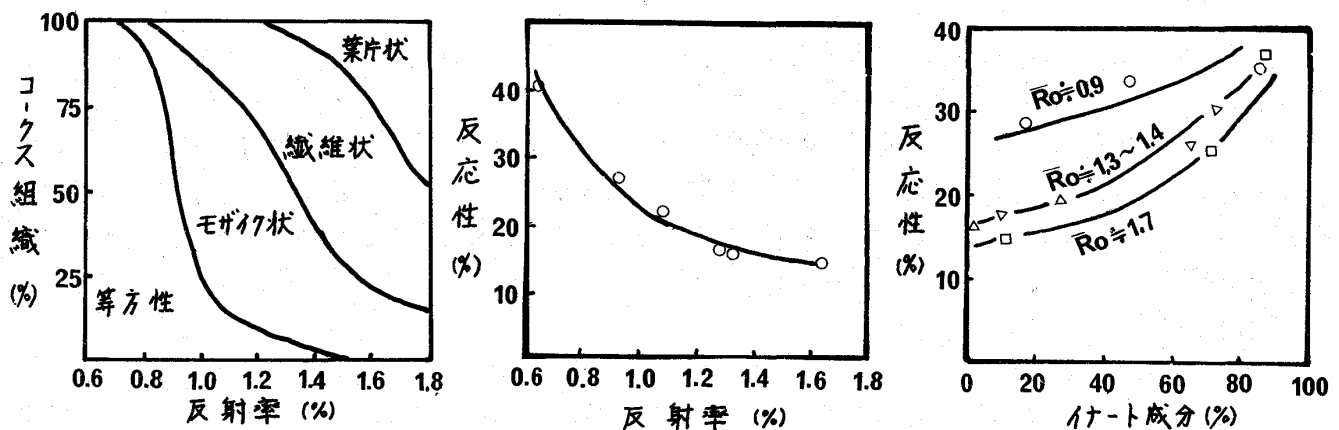


図1. ビトリニットの反射率とコークス組織 図2. ビトリニット成分の反射率と反応性

図3. イナーチ成分の含有率と反応性

これは困難なので、これら単体コークスの R_{JIS} は次のようにして求めた。各構成成分の R_{JIS} には加成性が成り立つとすると式(1)が書ける。

$$R_{JIS} = a_i \cdot W_V + b \cdot W_{SF} + c \cdot W_I \text{ ----- (1)}$$

a_i, b, c は各石炭における V, SF, I の単体コークスの反応性

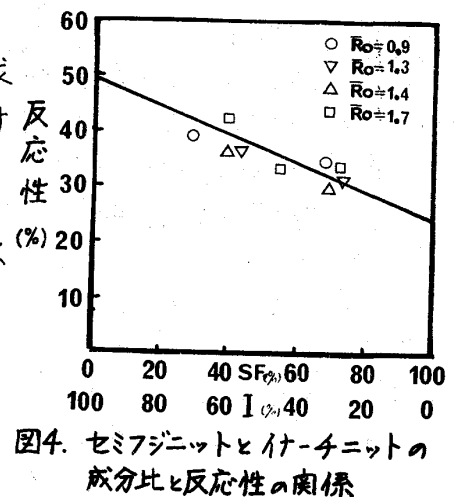
W_V, W_{SF}, W_I は各石炭中の各 V, SF, I 成分の含有率

各石炭の V 単体コークスの反応性は Fig. 2 の関係を 2 次式で近似すると式(2)が得られた。

$$a_i = 0.192 (\bar{R}_o - 1.70)^2 + 0.13 \text{ ----- (2)}$$

ここで各石炭化度の a_i と W_V とを式(1)に代入し SF と I 成分の二成分の反応性の式にして、この二成分系での反応性の関係を求めた結果を図4に示す。

この結果は、 I 成分が多くなるほど反応性は高くなり、かつ炭種にかかわらずほぼ一直線上にのる。このことから SF, I 成分は、いずれも石炭化度が異なってもその反応性は、ほぼ一定値であるとみなすことができる。そこで図4の直線を多重回帰により求めたところ SF, I 成分の各100%の反応



性はそれぞれ 24.4%, 49.8% であった。

以上の結果から石炭組織によるコークス (1000°C 乾留) の JIS 反応性推定式として次式を得た。

$$R_{JIS} = \{0.192(R_0 - 1.70)^2 + 0.13\} \times W_T + 0.244 W_{SF} + 0.498 W_I - 0.500$$

この推定式の精度確認のため、 R_0 が 0.4~2.0 までの各石炭化度炭 25 銘柄及びそれらの配合炭について、コークスの JIS 反応性の実測値と計算値との関係を調べた。この結果は図 5 に示す通りで、粘結炭の範囲では単炭、配合炭、コークスともに計算値と実測値とで良い一致を示した。

一部実測値が計算値より高い値を示しているが、これらは高揮発分、又は低揮発分の非粘結炭からのコークスのものであった。

この原因については以下の検討を行った。

JIS 反応性に影響する主要因としては、コークスの結晶化度 (L_c) 及び表面構造 (比表面積、細孔分布) とが考えられる。

そこで、上記コークスの L_c 及び比表面積について調べた。

結果は、図 6、7 に示す通りで、 L_c と R_{JIS} との関係は、粘結炭から製造したコークスのみについて見ると良い相関が認められた。非粘結炭からのコークスは、いずれも上記関係からはずれ R_{JIS} が高い方向にずれている。そこで、比表面積と R_0 との関係を見ると (図 7)、 R_0 が 0.6 以下及び 1.8 以上の非粘結炭コークスの比表面積が粘結炭 ($R_0 = 0.6 \sim 1.8$) コークスの比表面積に比し著しく大となっている。従って非粘結炭はコークス化時、軟化溶解しないためコークス中にマイクロ気孔が残留し、比表面積が粘結炭コークスより増大して R_{JIS} を高くするためと推察される。

以上をまとめると次の通りである。

コークス基質の反応性と考えられる JIS 反応性は、原料石炭の組織成分に大きく支配され、反射率 1.7% 程度のビトリニットコークスの反応性が最も低く、セミフジニットコークスが中間で、イナーニットコークスは反応性が高い。乾留時軟化溶解しない非粘結炭コークスのマイクロ気孔が多く、比表面積大いため、粘結炭コークスより反応性が高い。

3. ピッチ類添加コークスの反応性改良機構

前述の様に非粘結炭から製造したコークスの反応性は、粘結炭からのコークスの反応性に比較し、相対的に高くコークス品質が悪いので、一般には高炉コークス用原料として非粘結炭は使用出来ない。しかし当社では、種々研究の結果、かかる非粘結炭に特殊なピッチを添加して、高炉使用可能なコークスを製造する技術を開発している。⁽¹⁾ この技術は、特殊なピッチ添加による非粘結炭コークスの常温強度、熱間性状 (反応性) 改良に基づいていると前回報告している。⁽²⁾ 今回は、これらのうちピッチ類添加による反応性改良の機構について検討した結果を報告する。

3-1 実験方法

実験に供したアスファルトを熱分解して得た特殊ピッチ (ASP) 及びこれを有機溶剤で分別した 5

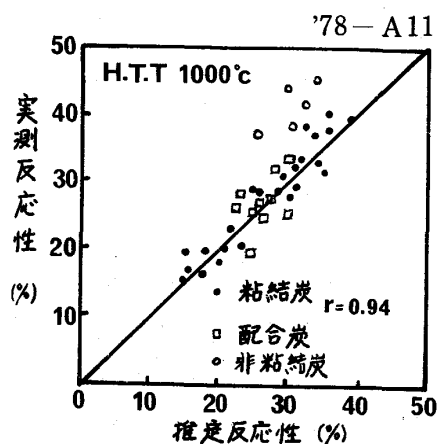


図5. 推定反応性と実測反応性

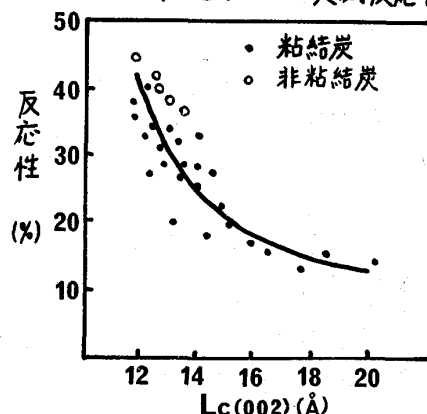


図6. 単炭コークスの結晶化度と反応性

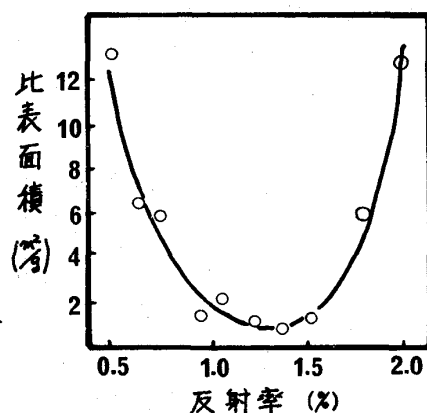


図7. 単炭の反射率と比表面積

成分の性状を 表 2 に示す。また、被改質用非粘結炭としては揮発分 32.5% 粘結性 CSN=1½ の豪州非粘結 A 炭を用いた。

3-2 結果とその考察

反応性が改良されるためには、コークス組織の変化があると考え、ASP の溶剤分別成分と A 炭との配合コークスの組織分析結果をもとに、等方性構造から異方性構造へと転化した状況を算出した結果を図 8 に示す。この結果は、A 炭単味コークスでは等方性構造のみであったものが、 f_1, f_2, f_3 成分添加により、等方性構造コークスの一部が、準強粘結炭、強粘結炭 ($R_o: 0.9 \sim 1.4$) からのコークスに見られる構造である異方性構造へと変化して、結晶化度向上効果のあることを示している。この結果は、 f_1, f_2, f_3 の順に大きく、特に f_3 成分添加では、等方性構造が大部分反応性の低い粗粒モザイク状に転化し、この効果が大きい。

一方、 f_4, f_5 成分添加時にはこのような変化は認められなかった。

なお、ASP 単味で同様効果を求め、また ASP の各溶剤分別成分毎含有率と転化率とから算出した転化率とを比較してみると、図 9 の通りで、計算値より実測値の方がはるかに大きく、溶剤分別成分の相互効果もあることが判る。

以上のように、コークス化のさい非粘結炭とピッチ類とが共存するとコークス組織の結晶化が促進して、反応性が改良されることが判明した。この様に結晶化が促進するためには、石炭が軟化溶解する必要があるが、本来軟化しない石炭がピッチ添加により軟化溶解して結晶化が促進する機構として次の 2 つが考えられる。

- 1) ピッチ類が石炭組織を溶解する。(相溶効果)
- 2) 熱安定性が高いピッチ類が石炭の熱分解過程で石炭組織を包容し、一次タール質の逸脱を防ぎ、軟化溶解を助長する。

1) の相溶効果確認として、ASP 溶剤分別成分と A 炭との配合コークスの S 濃度分布を EPMA にて線分析し、その濃度勾配より相溶範囲を測定した結果、 f_2, f_3 成分は、乾留中溶解しない A 炭ビトリニットと 150 μm 程度まで相溶していることを認めた。なお、 f_1, f_4, f_5 成分では相溶効果 2) の効果確認として、ASP の熱分解特性及び ASP 添加時の揮発分を測定した。ASP の熱分解最大速度は約 450℃ で、A 炭のそれより 10~20℃ 高い。また、ASP 添加炭のギーセラ流動性の軟化溶解範囲は 360~480℃ と幅広いものであった。更に、ASP 添加炭の揮発分は、ASP 及び A 炭の揮発分と配合率とからの計算値より 1~2% 低く、ピッチ添加によりガス又はタールとして揮発する成分の一部が固定されていることも判明した。

以上、ピッチ類添加による反応性改良の大きな理由としては、コークス化のさい異方性が促進されるためであり、その機構としてはピッチ類と石炭組織との相溶効果及び、揮発質発生抑制効果の 2 つがあることを明らかにした。また、これらの効果はピッチ中のベンゼン不溶で CS₂ 可溶成分に特に大きいことを明らかにした。

参考文献 (1) 越後、桐谷、蛭崎、大木、伊藤、南沢：鉄と鋼 63 (1977) S82

(2) 桐谷、露口、山田、角南、西岡：鉄と鋼 63 (1977) S81

宮崎、下田、岩永、桐谷、花田：鉄と鋼 63 (1977) S83

表 2. ASP の性状

試料	VM	C/H	S
ASP	42.1	1.27	7.0
f_1 n-H.S	85.6	0.81	4.1
f_2 n-H.I~B.S	39.9	1.15	6.9
f_3 B.I~CS ₂ .S	28.0	1.31	7.6
f_4 CS ₂ .I~Q.S	13.5	1.58	8.3
f_5 Q.I	8.3	1.80	6.1

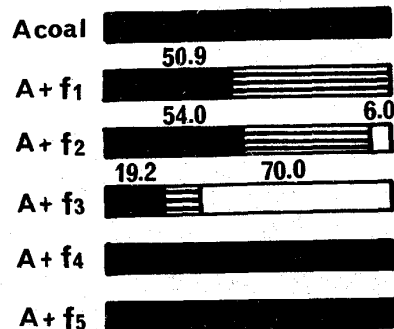


図 8. ASP 分別成分の異方性転化率

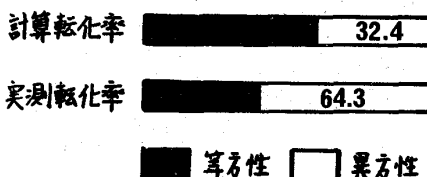


図 9. 異方性転化率の実測値と計算値の比較