

# 討1 石炭組織成分によるコークス品質の推定

新日本製鐵(株) 基礎研究所 ○原 行明 坂輪光弘  
桜井義久  
新日鉄化学(株) 君津製造所 小島鴻次郎

## 1. 緒 言

ここ数年来、各社が積極的に進めて来た高炉の解体調査は、高炉内現象の解明に飛躍的な進歩を持たせるとともに、高炉が要求するコークス品質についても、その本質的な特性を明らかにしつつある。すなわち、従来は単純に高強度コークスの製造が要請されてきたのに対して、最近では高炉内現象に立脚しての“高温特性”が重要視されてきている。

一方、資源面から成型炭配合法、成型コークス法、SRC法などの低品位炭活用技術が開発されつつあるが、それはまた、“コークス品質に寄与する石炭成分は何か”という基本的課題の究明を要求している。

現在、将に両課題を統合して、石炭、コークス、高炉の三者を一貫した視野からの石炭組織成分の評価体系の確立が必要であると考えられる。著者らもこの視点に立った研究を進めてきているので、二三の結果を紹介して、今後の発展に寄与したい。

## 2. 石炭の自動組織分析による冷間強度の推定

石炭の組織分析に基づいて、活性成分（ビトリニットグループ）と不活性成分（イナータートグループ）の最適配合比を求める Amosov ら<sup>1)</sup>、Shapiro ら<sup>2)</sup> のコークス強度推定法は、その分析手段の自動化によって、初めて有力な実用化技術になり得ると言える。現在自動組織分析装置の開発が世界各地で進められている。<sup>3)</sup> 著者らも1974年に石炭組織の自動反射率測定装置を開発した。<sup>4)</sup> その測定では、 $10\mu\text{m}$  +  $90\mu\text{m}$  の非等間隔 Scanning 方式を採用することによって、マセラルグループ分析が可能になり、高精度でコークス冷間強度を推定できるようになった。<sup>5)</sup>

図1は反射率測定の実例であり、図2はあるコークス炉における CBI (Composition Balance Index) と SI (Strength Index) によるドラム指数  $DI_{15}^{150}$  に対する等強度線図である。各コークス炉毎にこの種の線図を作ることによって、 $DI_{15}^{150}$  を  $\pm 0.5$  以内で推定が可能である。

図3は主要な産地別の CBI, SI 値を示したもので、この種の図から、銘柄毎の相対的な評価が可能になる。また最近のように、非、微粘結炭、あるいは各種の添加バインダー類を使用するようになると、それらの石炭組織上の評価も必要になる。それらは単味の評価は不能であるが、基準炭への

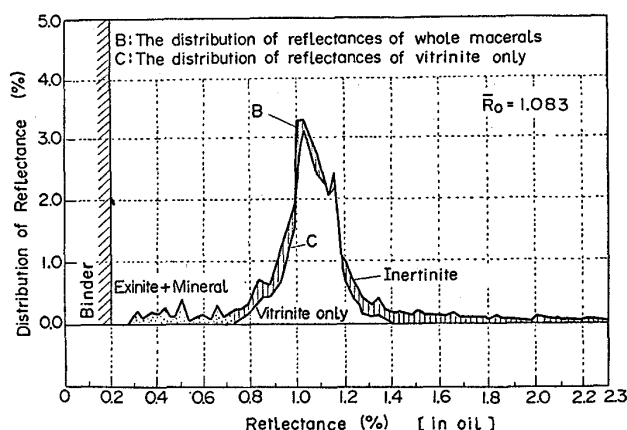


図1 石炭反射率分布自動測定の実例

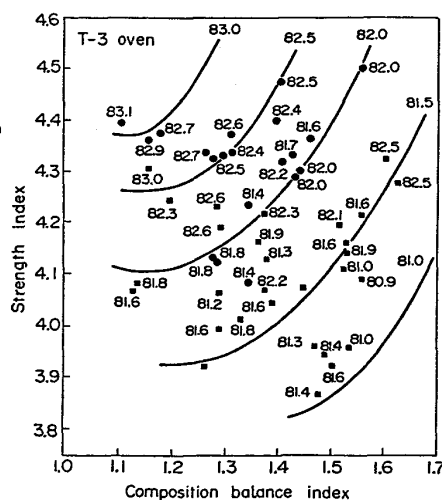


図2  $DI_{15}^{150}$  等強度線図の実例

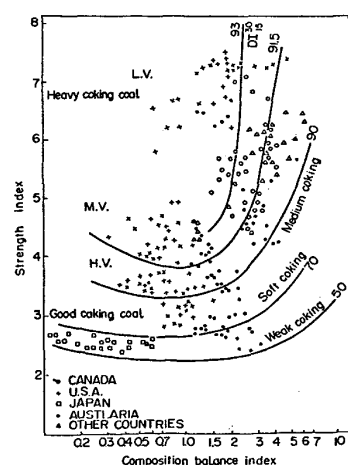


図3 主要産地別のコークス品質推定

配合試験から、等価な CBI, SI 値を得ることは可能である。<sup>6)</sup> 評価手法は十分汎用性があるものと言える。

### 3. コークスの熱間性状と石炭組織成分の関係

最近、高炉内条件を想定して、熱間強度が注目されてきている。特に高炉の解体調査<sup>7),8)</sup>から、レースウェイ近傍でのコークスの粉化現象が顕著であることが指摘されており、試験高炉等の直接観察<sup>9)</sup>でもその種のことが確められている。

コークスの熱間性状の試験法としては、CO<sub>2</sub> ガスとの反応後強度測定という形で、早くから提案<sup>10),11)</sup>されており、その簡易さから、小型 CO<sub>2</sub> 反応後試験法<sup>11)</sup>が比較的普及している。そこで、この小型 CO<sub>2</sub> 反応後強度 (CSR: Coke Strength after Reaction) に対する石炭組織の関係について考察してみる。

図4はCSRについての多くの測定値を原料炭の平均反射率  $\bar{R}_0$  をパラメーターにして、イナート量に対してプロットしたものである<sup>12)</sup>。これをみると、CSRでもイナート含量に最適値が存在し、冷間強度と同様に石炭組織成分から、ほぼその値を推定し得ることを示している。

ところで、図4では  $\bar{R}_0=1.4$  が最高値を示し、1.6, 1.7 になるとCSRは非常に低下している。冷間強度では  $\bar{R}_0=1.8-1.9$  が最高値を示すから<sup>2)</sup> この辺に由来、反応後強度と冷間強度の間に相関が無いとされてきた<sup>11)</sup> 原因があるものと思われる。

両者の違いが、CO<sub>2</sub> との反応にあることを考えると、図4では同伴する灰分の量と組成は考慮しておらず、 $\bar{R}_0=1.6-1.7$  の石炭が米炭系の比較的高アルカリ分の高い石炭である可能性が大きい。アルカリ分はCO<sub>2</sub>との反応に大きな触媒作用を持つから<sup>13)</sup> 反応後強度を考える場合は、石炭化度(平均反射率)とイナート量の他に、灰分の量と組成(塩基度)も当然考慮して検討する必要がある。

そこで、コークスの反応性に対する石炭化度、イナート量、灰分の影響を知るために、数種の石炭を選び、それらを比重分離(5段階)することによって<sup>14)</sup> 上記成分の含量を各種レベルで変えた試料炭を作った。これを机上実験でコークス化して、CO<sub>2</sub>との反応速度を測った。<sup>15)</sup>

図5は比重分離後の反射率分布の測定例であり、図6は熱天秤によるガス化速度の測定例である。比重分離によって大きく変化している。コークス中の細孔分布等も調べたが、それらは大きな変化は見られないので、反応速度はコークスの基質成分の特性に対応していると考えられる。

試料コークスは細粒であるので、ガス化速度を次式で定義して<sup>16)</sup> 速度係数を求めた。

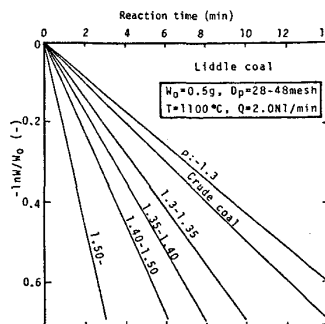


図6 反応速度測定例

したがって石炭組織分析によるこの

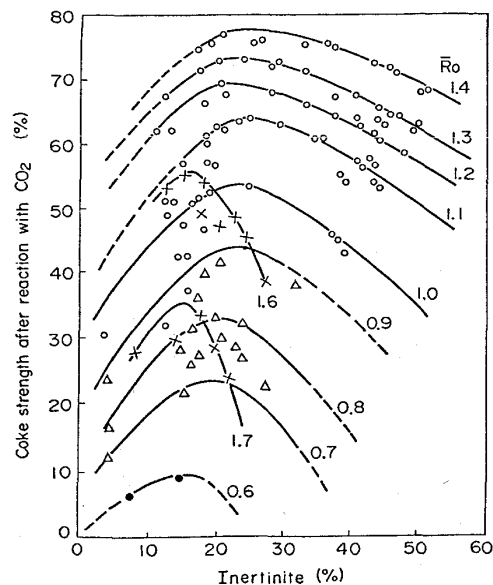


図4 平均反射率別のイナート量と反応後強度の関係

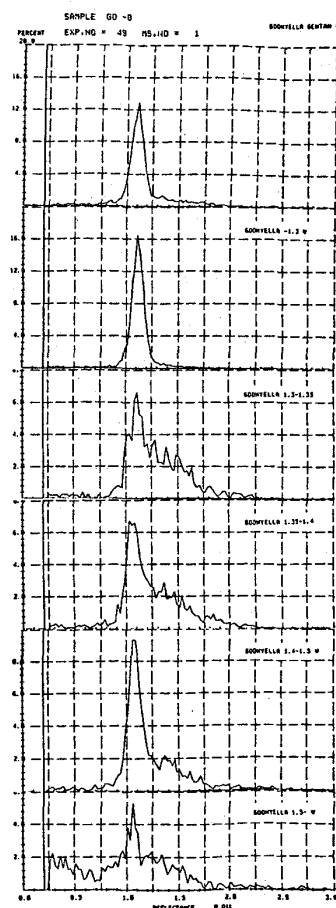


図5 比重分離後の反射率測定例 (Goonyella)

$$dW/dt = -kW \dots \dots \dots (1) \quad \ln(W/W_0) = -Kt \dots \dots \dots (2)$$

ここで,  $W, W_0$ : コークス中炭素量, 同初期値,  $t$ : 時間

全データについて係数  $K$  を求め, 統計的に処理して, 前記 3 因子に対する  $K$  の回帰式を求めると次式が得られた。

$$K = -2.037R^2 + 0.002I^2 - 0.065B^2 - 0.264RI - 0.023IB \\ + 1.626RB + 4.831R + 0.197I + 1.129B + 0.024 \dots \dots \dots (3)$$

ここで,  $R$ : 平均反射率 (%),  $I$ : イナート量 (%),

$$B: \text{灰分} \times \text{塩基度} = \text{Ash} (\%) \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

上式による計算値と実験値は相関係数 0.90 程度で一致している。そこで, (3) 式からイナート分およびビトリニット分の反応速度の反射率による変化を推定すると, 図 7 のようになる。(3) 式は物理的な意味が完全な式ではないが, 見掛け上ビトリニットのガス化速度が反射率で余り変化しないのに対して, イナート分のガス化速度は大幅に変化する結果になっている。灰分の反応性への影響も大きい, それはビトリニット反射率に対して特異性は持つものではなく, 均一的な加速効果を示すとみられる<sup>17)</sup> この結果から単純に基質としてのイナート成分, ビトリニット成分の反応性が図のようであると断定するのは早計と考えるが, 同伴しているビトリニット成分の質によって, イナート成分の反応性が大きく変ることは注目すべきことである。このことは, コークスの構造的な因子の反応性への関与を解明した上でないと正確なことは言えないので, 今後の研究課題であると考えている。

#### 4. 反応後強度と燃焼粉化性

先にも述べたように, コークスの熱間性状は本来, 高炉内状況に対応する特性として測られるべきものであり, この観点からの CSR の評価も重要である。一方, 著者らは羽口レースウェイ近傍でのコークスの粉化特性を測る試験法として, 燃焼粉化性試験法<sup>18)</sup>を提案した。後者では粉発生の速度: 平均粉化速度 (MDR: Mean Disintegrating Rate) と粉発生比率: 粉化比 (FCR: Fine Coke Ratio) の 2 指数が求まるが, それらは図 8 に示すように, それぞれ, ガス化速度, 限界ガス化率<sup>19)</sup>に関係している。

図 8 は燃焼粉化試験指数の特性

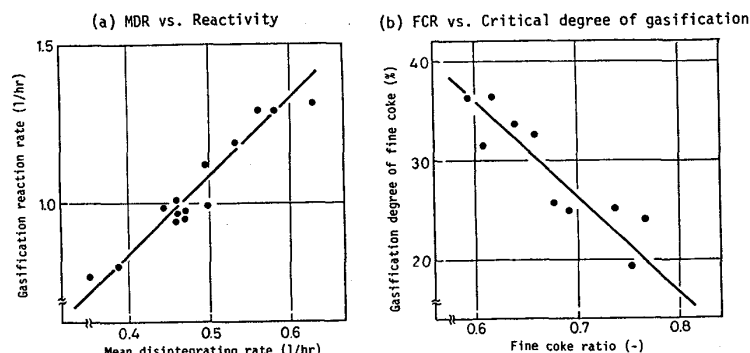


図 8 燃焼粉化性試験指数の特性

図 9 は燃焼粉化試験による MDR と  $\text{CO}_2$  反応後強度 CSR およびその反応量 CRI (Coke Reactivity Index) ならびに冷間強度  $\text{DI}_{15/15}$  との相関を調べたものである。これから CSR は炉内での粉化速度によく対応した指数であると考えられると同時に, コークス基質の反応性がそれに大きく影響しているとみることができる。

一方, 燃焼粉化試験における粉化比 FCR と他試験値との相関を調べると図 10 のようになる。この場合, 冷間強度 DI がやや相関を持つかとみられるが, CSR

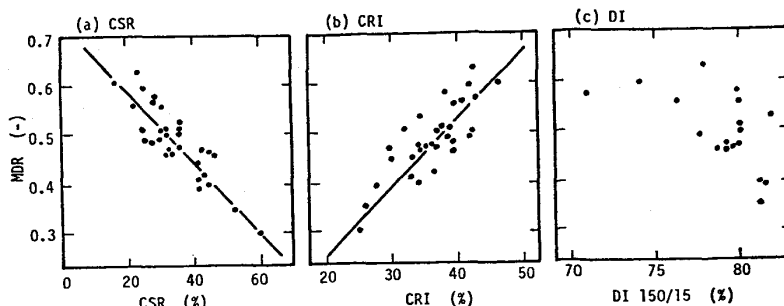


図 9 平均粉化速度 (MDR) と反応後強度, 冷間強度

# R, CRI, MS (Micro Strength)

ともに相関は認められない。

燃焼粉化性指数が十分高炉々況と対応するという結果を得

ているわけではない

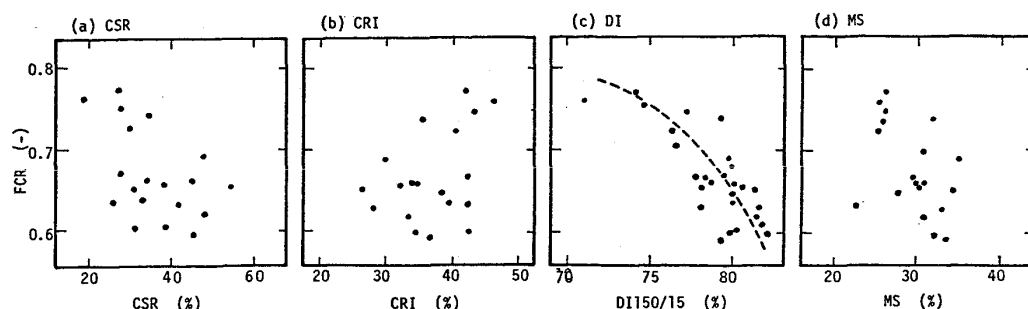


図 10 粉化比 (FCR) と反応後強度, 冷間強度, マイクロストレングス

が, コークスが一定条件下でガス化反応を受けている場合, 表面がどの程度反応したら, 粉化剥離が進行するかという“限界ガス化率”は, 高炉々況にとって重要指数のようである<sup>20)</sup> この特性については反応後強度は必ずしも適切な指数であるとは言えず, 正確ではないが, 冷間強度の方が重要性が大きいと思われる。この特性もコークスの構造と組織に関与するものであり, 乾留過程の影響を大きく受けるので, 今後の研究に待つ必要がある。

## 5. 結 言

コークス品質として, 冷間強度および熱間強度すなわち  $\text{CO}_2$  反応後強度を原料炭の組織成分から推定する手法についての研究結果, 並びに  $\text{CO}_2$  反応後強度と高炉内状況との対応を求める意味で燃焼粉化性試験との関係についての検討結果を報告した。

冷間強度の推定は, 組織分析の自動法の採用とあいまって, かなりの精度で可能である。 $\text{CO}_2$  反応後強度についても同様手法である程度の推定は可能であるが, この場合,  $\text{CO}_2$  との反応が関与することから灰分の量と組成の影響をより正確に把握する必要がある。燃焼粉化性から  $\text{CO}_2$  反応後強度指数をみた場合, 炉内粉化速度に対応する指数であるとは言えるが, 粉発生量に対応しているかどうかは更に検討を要しよう。また以上のコークス品質の推定は乾留条件の品質への影響は考慮していない。本来はコークス品質推定は乾留過程におけるコークス組織形成の解明の上になされるべきものである。この点に推定精度の限界と, 今後の研究課題が残されていると考えている。

## 引 用 文 献

- 1) I. I. Amosov, S. I. Sukhenko and L. S. Oshurkova: Koks i khinina, 12(1957), P. 9, 2) N. Schapiro, R. J. Gray and G. R. Eusner: Proc. Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials, 20(1961), P. 89,
- 3) The 9th International Congress of Carboniferous Stratigraphy and Geology, 1979, May 19-25, at Urbana, USA, 4) 小島, 桜井, 須貝, 茂木: 燃料協会誌, 53(1974), P. 1073, 5) 小島, 桜井: 鉄と鋼, 64(1978) P. 1661, 6) 小島: 未発表(第68回コークス部会発表予定), 7) 神原, 萩原, 重見, 近藤, 金山, 若林, 平本: 鉄と鋼, 62(1976), P. 535, 8) 小島, 西, 山口, 仲摩, 井田: 鉄と鋼, 62(1976), P. 570, 9) 館, 桑野, 鈴木, 張, 吳, 松崎: 鉄と鋼 62(1976), P. 495, 10) 井田, 西, 仲摩: コークスサーキュラー, 21(1972), P. 252, 11) 村上, 原, 石川: コークスサーキュラー, 23(1974), P. 8, 12) 小島, 桜井: 鉄と鋼, 64(1978), S1, 13) 小林, 大森: 鉄と鋼, 63(1977), S527, 14) 角南, 西岡, 小川, 桐谷, 露口, 山田: 鉄と鋼, 64(1978), A9, 15) 坂輪, 桜井, 原: 16th 石炭科学会議発表, 1979, Sep. 28, 札幌, 前刷 P. 233, 16) 田口, 岡部: 川鉄技報, 2(1970), P. 358, 17) 羽田野, 宮崎, 岩永: 鉄と鋼, 65(1979), P. 1509, 18) 土屋, 原: 鉄と鋼, 62(1976), S. 413, 65(1979), S-38, 19) 新日鉄基礎研: 13th コークス部会資料(1976. Dec. 3), 20) 張, 館: 鉄と鋼, 65(1979), P. 488.