

討2

石炭およびコークスの顕微鏡組織とコークスの熱間性状の関連

住金化工

露口亨夫

○山路正広

杉本行広

1. 緒言

コークスの反応性に関する原料炭性因子には、石炭化度・熱可塑性・マセラルなどがあり、これらの性状に加えて灰の組成や乾留条件などが複雑に絡みあって、コークスの反応性が決定されるものと思われる。反応性を原料炭性状や乾留条件などから推定する方法に関しては、いくつかの報告があるがこの問題に対してコークス反射率に関する検討結果を採用することによって、さらに新しい発展が期待できると思われる。

2. 石炭性状と熱間性状（広畑方式）の関連

2.1 重回帰式

当社で使用している原料炭およびこれらの配合炭約50種について、その性状と反応後強度との関係を重回帰によって求めたところ次式が得られた。

$$\text{反応後強度} = 1.75 + 30.44(R_0) + 6.91(FI) + 0.42(SF+M) - 21.74(\text{コークス中のFe量}) \quad (1)$$

R_0 : 石炭の反射率

FI : logゼーラー最高流動度

$SF+M$: 石炭組織

反応後強度に関する因子の中で、 R_0 ・ FI ・イナー트는正の相関を持っているのに対し、灰分中のFeは CO_2 との反応を促進して反応後強度を低下させている。実炉コークスの反応後強度に対しては、さらに乾留条件因子を加味する必要があるが、ほぼ同一条件で乾留されに実炉焙焼コークスについての計算反応後強度と実測値の関係は図1.のようになる。

2.2 イナートの影響

反応前後のコークスを顕微鏡で観察し、ポイントカウンター法で定量比較すると、コークス組織成分の劣化率は図2.のようにまとめられる。等方性・モザイク状

繊維状組織の順に劣化程度が小さくなる。一方石炭のイナート

から由来するコークス組織は等方性組織とほぼ同等で劣化程度は平均劣化率より大きく、反応量に対してはプラス、反応後強度にはマイナス因子になるものと思われる。しかし石炭のイナートはできたコークスの見掛け密度と図3.に示す関係があり、イナート含有量のある適当な範囲内では微視的に緻密なコークスを作ることによって反応後強度に対してプラスサイドの働きをしているものと考えられる。

図1. 計算反応後強度と実測値

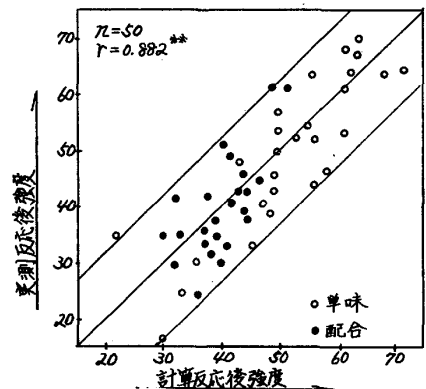


図3. 石炭のイナートとコークス見掛け密度

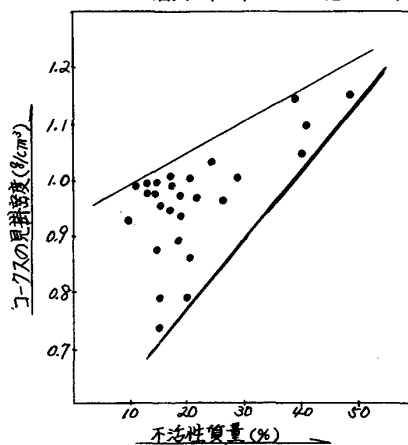
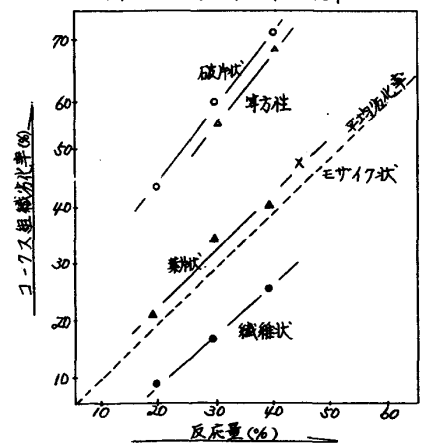


図2. コークス組織の劣化率



$$\text{劣化率} = \left\{ \frac{A_i - (B_i \times \frac{100-C}{100})}{A_i} \right\} \times 100$$

A_i : 反応前コークスの組織含有 (%)

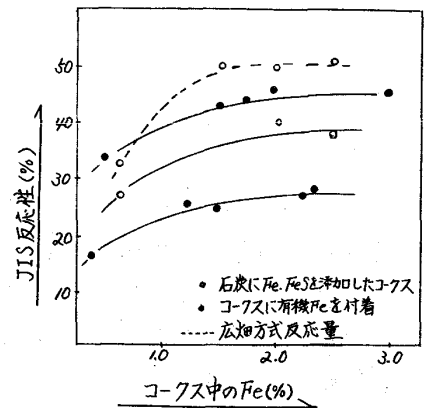
B_i : 反応後コークスの組織含有 (%)

C : 試料重量減(反応量) (%)

2.3 灰分中に含まれるFeの影響

高炉内でのコークス劣化に対するアルカリ金属の影響についてはよく知られている。²⁾³⁾ アルカリは低沸点元素であるところから炉下部での気化・炉上部での凝縮をくり返し、かなりの量が高炉内を循環蓄積し、コークスのガス化を促進していると考えられる。一方限られた試料量で測定された反応後強度に対しては灰中のFeがマイナス因子となったので、この結果を確認するため通常装入炭にFeおよびFeSを添加して得たコークスおよび通常のコークス表面に水溶性有機鉄化合物を浸漬付着させて鉄含有量を変化させた試料を作り、コークス中铁分が反応性に与える影響を検討した。結果を図4.に示す。石炭にFeおよびFeSを添加したコークスの冷間強度には全く変化が認められなかったが、反応性は著しく高い値を示した。

図4. コークス中のFe量と反応性



3. コークス性状と熱間性状の関連

3.1 重回帰式

2.1 で用いたコークス試料について、その顕微鏡組織、密度などの性状と反応後強度との関係について重回帰式を求めると次式が得られた。

$$\text{反応後強度} = 40.84 - 0.34 (\text{等方性組織}) + 37.24 (\text{見掛密度}) - 33.56 (\text{コークス中Fe量}) \quad (2)$$

$$r = 0.823^{**} \quad n = 30$$

(1) 式と対比してみると、コークスの等方性組織は石炭のRoとよい関係があり、また見掛密度はFIとイナート量を反映していると思われるから定性的には従来の知見と予想するところはなく、これらの石炭の性質とコークスの性質との対応を定量化していくことが汎用性のある反応後強度の推測に有用であると考えられる。

4. コークス組織とコークス品位の関係

先に述べたようにコークス組織は反応後強度と深い関連が認められ、またドラム強度とも密接なつながりがあると言われていることなどから冷間強度、熱間強度に対してコークス基地の性質をあらわしているコークス組織とその分布が非常に重要な因子になると考えられる。しかし、このコークス組織は肉眼による判断にたよるため相当な熟練が要求され、かつ個人差の解消が容易でない。しかも総合的な数値化がむずかしいことなどからコークス組織に代るものとして、コークス反射率のMax RoとMin Roの差 (Bireflectance in oil. 以下BRoと略す) を用いて冷間強度および反応量との関連を検討した。

4.1 反応量とBRoの関係

コークス炉の幅方向サンパルすなわち頭部・胴部・足部に区分したコークスを用いて測定した反応量とBRoの関係を図5.に示す。

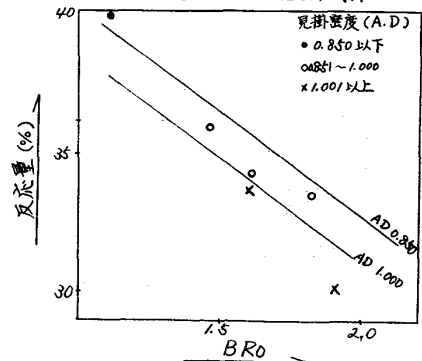
このようなコークスについては、見掛密度を加味すればBRoと反応量には良い関係があり、今後の検討結果によっては熱間性状に対して有効な因子になる可能性が大きい。

4.2 ドラム強度とBRo

原料炭性状からドラム強度の予測は容易なことではなく、今までに多くの報告がある³⁾、しかし決定的方法には至っていない。

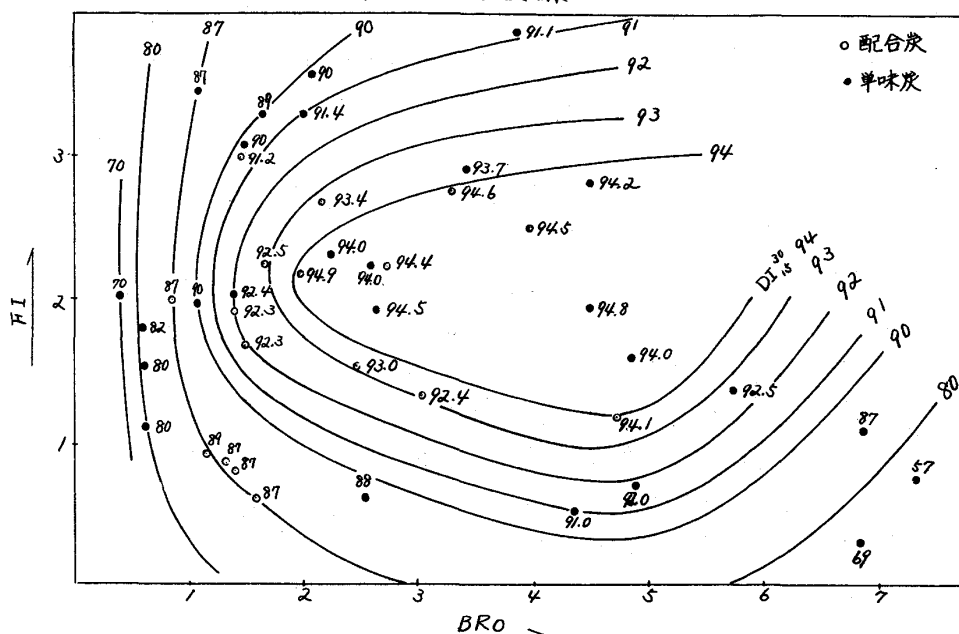
この問題に対する新しい試みとして、BRoとFIを用いてドラム強度の等強度曲線を作成したところ図6.に示すような結果が得られた。

図5. BRoと反応量の関係



本図では、FIに対する
コークス化条件が取り込
まれていないこともあっ
て十分とは言えないが、
BRoがコークス性質を表
わす重要なインデックスで
あることを示すものと思
われる。したがって今後
BRoと原料炭性状との関
連やBRoに対する乾留条
件の影響がはっきりすれ
ば反応量および反応後強
度予測に関しても大きな
発展が期待できると考え
られる。

図6. BR_0 と FI を用いた DI_{30}^{30} の等強度曲線



5. 石炭性状とBR₀の関連

現在、コークス組織に関する知見は一般化されつつあり、原料炭性状や乾留条件との関連についていくつかの報告がある。⁵⁾ 一方、コークスの反射率に関しては、まだ報告も少なく基礎研究に力を入れる必要があると思われる。

しかし先に述べたように BR_o はコークスの性質を反映するインデックスの一つであり、コークス基質を表わしていると考えられる。この BR_o とコークス組織の関係は、図7. のようであり異方性組織が低次のものから高次なものになるにしたがって、 BR_o も高くなりコークス組織の種類と分布を反映しているものと考えられる。一方、コークスの $Max R_o$ は杉村氏等も報告しているように原料炭の炭化度とは関係ないようである⁵⁾。しかし、 BR_o と石炭化度には図8. のような関係があり、石炭化度が同一の時は FI の高い方が BR_o は高くなる。この結果は、単味炭を実炉缶焼したものであるが、乾留温度や乾留速度がコントロールできる装置を用いた配合炭の結果では、 $R_o \cdot FI$ とさらにイナート因子が絡んでいることが見出されている。

図7. コークス組織とBRD

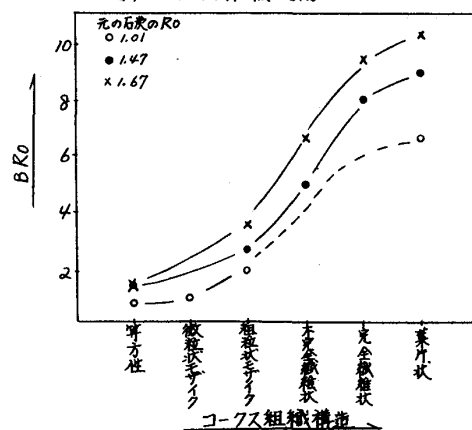
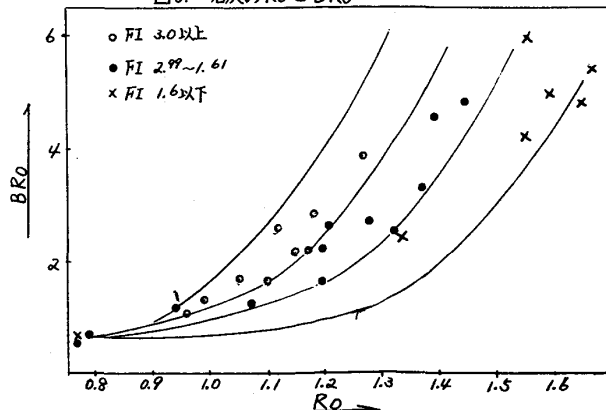


図8. 石炭のRoとBRo



6.1 石炭乾留速度とBRo

石炭化度に差のある単味炭11試料を使用して、乾留温度1000℃一定で速度を1.5℃/min, 3.0℃/min, 4.5℃/minの範囲で変化させ、生成コークスのBRoを測定した。乾留速度を変えて得られたコークスのBRoは前記の乾留速度に対応するFIとよい関係がある。すなわち乾留速度が大きくなるに伴って、FIとBRoが高くなる。しかし石炭化度の高い2試料についてはFIと逆の傾向を示す。

このコークス1試料について組織分布を測定すると、図9. のようである。

炭化度の高い石炭からのコークスには、Roが高く溶解性の低いビトリニットから由来するといわれている葉片状組織が多く、乾留速度が早くなるとこの組織の一部が流れ構造になるものと思われる。

さて、以上の結果から乾留速度に対するBRoの変化は熱可塑性に左右されるようであるが、その影響の度合は原料炭の石炭化と深い関係があるようで、一般的な配合原料炭である $Ro \div 1.1$ 程度のものが最も乾留速度の影響を受けやすい。その様相を図10. に示した。

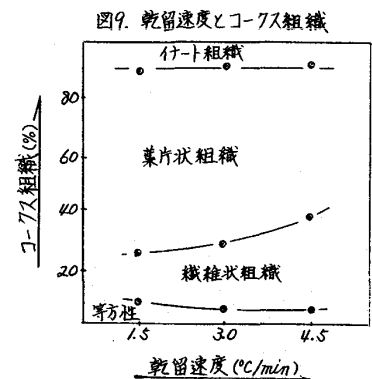
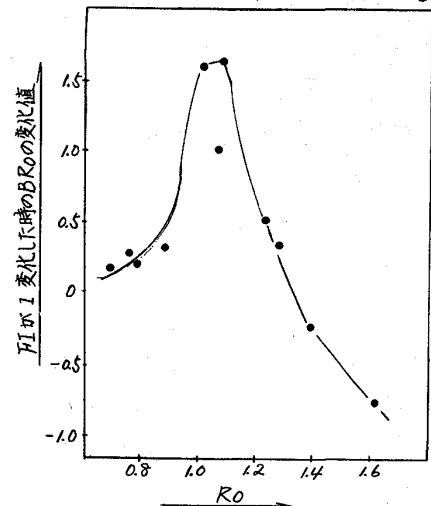


図10. 石炭化度からみたBRoに対するFIの影響



7. 結 論

コークスの熱間性状を支配する因子として原料炭の石炭化度・流動性・顕微鏡組織構成・などが重要であることは明らかである。

一方これらの因子は、コークスの *Bireflectance* を支配する因子でもあり、しかも石炭からコークスへ変化する過程自体も *Bireflectance* に反映される。この変化過程の反映は、石炭の熱可塑性の挙動を通じてのものであり熱間性状にかぎらず、コークス品質を推定するに当って原料の熱可塑性の評価を行なうには、現在のように静的な測定値のみではなく、熱的因子などを取込んだ動的なものとして行なう必要があろう。

実際問題としては、新たに温度・密度などを因子として取込むのが現実的であると思われるが、そのような方向に対して *Bireflectance* は有力な検討資料を提供するものと考えられる。

参考文献

- 1) 村上昭三・原義明・石川功 : コークスサキュラー, 23(1974)2
- 2) 近藤幹夫・小西行雄・岡部俊児 : 鉄と鋼, '78 A13
- 3) 木村英雄・藤井修治 : 石炭化学と工業
- 4) 杉村秀彦・熊谷光照・木村英雄 : 燃料協会誌, 49(1970)522
- 5) 杉村秀彦・熊谷光照・木村英雄・本田英昌 : 燃料協会誌, 48(1969)512
- 6) 吉田雄次 : 燃料協会誌, 58(1979)622
- 7) 山本賢則・熊谷光照・木庭敏一郎・井田四郎 : 鉄と鋼 '76 S414
- 8) 小嶋瑞次郎・西徹・山口徳二・仲摩博至・井田四郎 : 鉄と鋼 62(1976)5