

# 討6

## 高炉用コークスの高温性状と原料性状

住友金属工業株式会社中央技術研究所 角南好彦 ○西岡邦彦

岩永祐治 小川真資 押栗憲昭

### I 緒言

高炉用コークスの性状を常温性状と高温性状とに大別した場合、常温性状に比較して高温性状の研究は少なく、未検討な分野といえる。しかし高温の高炉内においてコークスが物理的、化学的にどのような挙動を示すかは、コークス製造上、高炉操作上極めて重要な問題である。

従来のコークスの高温性状の研究は、高温処理後の物性変化および高温での強度について行なわれているが、必ずしも原料性状と結びつけて論じられているとはいえない。<sup>1~5)</sup>

当社においても、コークスの高温性状の研究は緒についたばかりで、従来の研究の域を脱するまでには至っていないが、1500℃までの高温強度が測定できる回転強度試験機を用い高温性状と原料性状との関係について現在検討を進めている段階である。

ここでは、主としてコークスの高温加熱時の強度劣化について、原料性状の面より検討した結果を報告する。

### II 実験

#### II-1 高温回転強度試験機

コークスの高温状態での回転強度が測定できる装置として、第1図に示すような試験機を用いた。

主な仕様は、次の通りである。

- i) 電気容量：36KW
- ii) 加熱温度：最高1500℃±10℃
- iii) 炉芯管寸法：内寸130φ×700mm
- iv) 炉芯管材質：高純度炭化硅素
- v) 回転数：20r.p.m.×30min
- vi) 雰囲気：N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> ガス送入可能

上記の炉芯管寸法は、広畑方式のCO<sub>2</sub>反応後強度測定用I型ドラムと同一である。

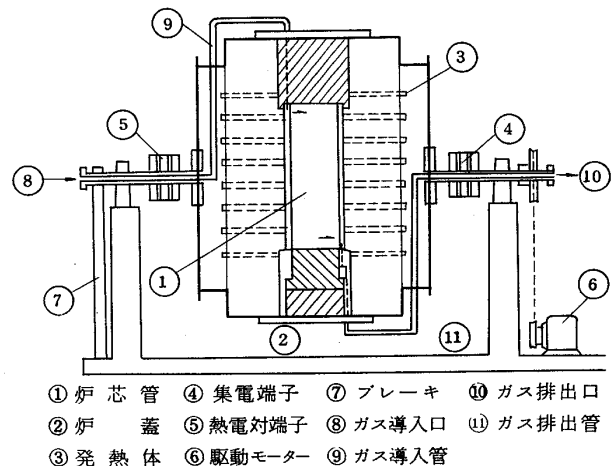
#### II-2 実験方法

供試コークスは、第1、2表に示す通常コークス、成型コークス各2種を用いた。これらのコークスの特徴は次の通りである。

A、Bコークス：Aに比較し、Bは若干強度が低く、反応性が高い。組織は等方性構造および不活性質が多い。

C、Dコークス：いずれも強度、反応性とも良好で、組織は等方性構造および不活性質が多い。なおいずれもオイル・コークス配合のため、不完全繊維構造が多い。

これらコークスについて、粒度20±1mmに調整後、所定温度に調整された炉芯管（N雰囲気）に200φ装入する。



第1図 高温回転強度試験機

第1表 供試コークスの性状

| 性状                           | コークス種                           | 通常コークス |      | 成型コークス |      |
|------------------------------|---------------------------------|--------|------|--------|------|
|                              |                                 | A      | B    | C      | D    |
| 工業分析                         | Ash(%)                          | 10.5   | 11.4 | 8.9    | 9.3  |
|                              | VM(%)                           | 2.4    | 3.3  | 1.9    | 1.4  |
| 真比重 (g/cm <sup>3</sup> )     |                                 | 1.91   | 1.89 | 1.90   | 1.92 |
| 気孔率 (%)                      |                                 | 46.1   | 44.5 | 26.8   | 34.4 |
| 結晶子大きさ(Lc)                   |                                 | 15.1   | 17.1 | 19.5   | 14.5 |
| マイクロストレッチ(MI <sub>65</sub> ) |                                 | 57.6   | 56.4 | 72.8   | 53.8 |
| ドラム強度                        | DI <sub>15</sub> <sup>30</sup>  | 93.5   | 93.4 | 94.5   | 95.6 |
|                              | DI <sub>15</sub> <sup>150</sup> | 80.4   | 79.5 | 84.8   | 85.8 |
| 小型反応性                        | 反応量(%)                          | 29.7   | 37.2 | 34.1   | 32.8 |
|                              | 強度                              | 52.2   | 48.6 | 50.1   | 55.5 |
| JIS反応性(%)                    |                                 | 17.0   | 37.9 | 19.0   | 29.5 |

装入後、所定回転後取り出されたコークスは、 $N_2$ 雰囲気下で冷却する。

冷却後のコークスは、粒度測定後、ミクロストレングス、気孔率、黒鉛化性等の測定用に供した。

### Ⅲ 結 果

#### Ⅲ-1 高温回転強度

各コークスの1100, 1300, 1500℃における回転強度(10mmフルイ上重量%)を測定し、第2図の結果を得た。

- これより高温強度には、次の2つの挙動を示すことが判った。
- i) A, Cコークスのように、1300℃までは高温加熱により強度が向上するものの、それ以上の高温で強度低下となる。
  - ii) B, Dコークスのように、高温加熱するほど強度が逐次低下する。

また、第2表のコークス組織と対応してみた場合、次の傾向が認められる。

- iii) 通常コークス：高温強度が劣るBがAより等方性構造、不活性質量が多い。
- iv) 成型コークス：高温強度が劣るDがCより等方性構造、葉片状構造、不活性質量が多い。

上記結果から、常温では良好な強度を示すコークスも、コークス組織成分差により高温強度の挙動が異なることが推測される。

このような高温加熱時の挙動は、高炉使用上重要な問題であり、その機構を明確にするため、高温処理コークスの性状を調査した。

#### Ⅲ-2 高温処理コークスの性状

##### (1) ミクロストレングス

コークスの生地強度を示すと考えられるミクロストレングスは、第3図に示すように、処理温度が高い程向上する。とくに1300℃までの強度向上は大きい。

なお、Cコークスは、A, B, Dより大きな値を示しているがこれは気孔率の低いことによる影響が含まれていると考えられる。

いずれにしても、コークスの生地強度は処理温度が高くなるほど向上しており、高温強度の挙動を説明することはむづかしい。

##### (2) 黒鉛化性

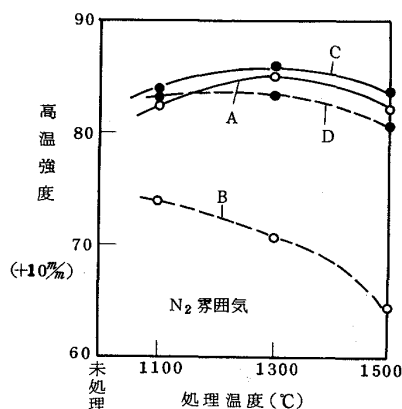
高温処理に伴うコークスの黒鉛化性向上が、コークス種とどのような関係にあるかを調べた結果、第4図のごとく4種のコークスの黒鉛化性の挙動に顕著な差は認められなかった。

これは成型コークスであるC, Dに黒鉛化性が良好なオイルコークスが配合されているため、通常コークスとの差がなかったものとみなされる。

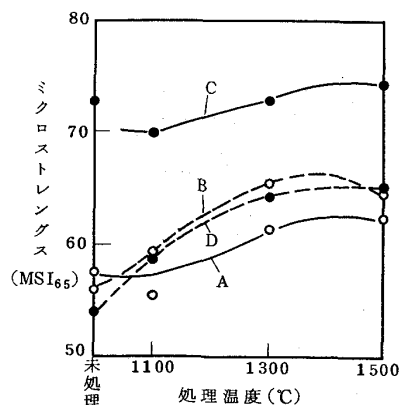
第2表 供試コークスの組織分析値

| コークス種<br>組 織 | 通常コークス |      | 成型コークス |      |
|--------------|--------|------|--------|------|
|              | A      | B    | C      | D    |
| 等方性構造        | 16.9   | 19.5 | 15.5   | 25.9 |
| 微粒モザイク       | 3.1    | 5.4  | 0.7    | 1.6  |
| 粗粒モザイク       | 34.7   | 27.6 | 4.2    | 7.5  |
| 不完全繊維        | 18.8   | 16.1 | 29.9   | 25.0 |
| 完全繊維         | 2.4    | 1.5  | 2.2    | 3.0  |
| 葉片状          | 4.5    | 5.8  | 6.5    | 14.3 |
| 不活性質         | 19.6   | 24.1 | 41.0   | 22.7 |

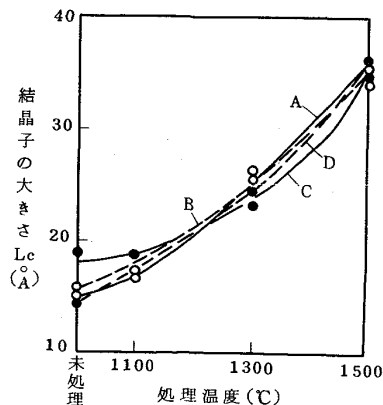
(Vol%)



第2図 処理温度と高温回転強度



第3図 処理温度とミクロストレングス



第4図 処理温度と黒鉛化性

## (3) 気孔率

高温処理コークスの気孔率は、第5図からいづれのコークスも1100℃で最も低下した後、更に高温になるほど大きくなる傾向を有する。

すなわち、1100℃までは体積収縮が揮発成分や灰分の一部蒸発による重量損失を上回っていることを示し、それ以上の高温では体積収縮が小さいことを意味している。

なお、重量損失については、第6図に示すように灰分の蒸発が0.5~10%と小さいことから、1100℃と1500℃との気孔差率(約4%)への影響は小さいといえる。

従って、1100℃以上での気孔率の増大は、黒鉛化性向上に伴う収縮が阻害され、コークス気孔壁に亀裂が生じたためと推定され、これが高温強度低下の大きな要因と考えられる。

## Ⅲ-3 原料性状と黒鉛化性

コークスの高温挙動はコークスの黒鉛化性と密接な関係にあると言えるが、この黒鉛化性はまた原料性状に大きく左右されている。

そこで、原料性状の黒鉛化性に及ぼす影響について、若干検討を行ない、高温性状との関連を調べた。

## (1) 炭化度、不活性成分量と黒鉛化性

炭化度の異なる石炭をそれぞれ比重液にて活性成分、不活性成分を分離濃縮し、それらの配合割合を変えて1000℃乾留した結果、第7図を得た。これらの結果より次の2点を確認した。

- i) 炭化度が高いほど黒鉛化性は良好である。
- ii) 不活性成分量が多くなると黒鉛化性は低下する。

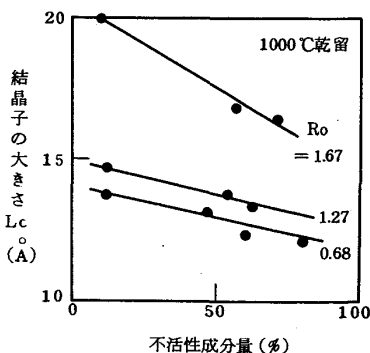
## (2) 加熱処理温度と黒鉛化性

前記(1)と同様な方法で得られた活性成分濃縮炭をコークス化する際に、最終加熱温度を1000, 1100, 1200℃まで変えた場合の黒鉛化性は第8図の通りである。

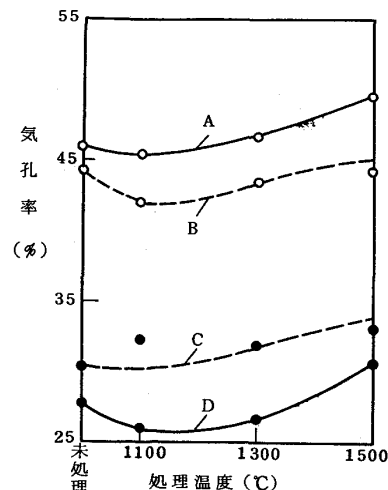
この結果から、熱処理温度上昇による結晶子の発達は、炭化度により異なることが明らかである。

すなわち、(1)、(2)の結果から、原料性状として炭化度に差のある配合、不活性成分量の多い配合より製造されるコークスは、高温加熱時の黒鉛化性に差が生じる原因になると言える。

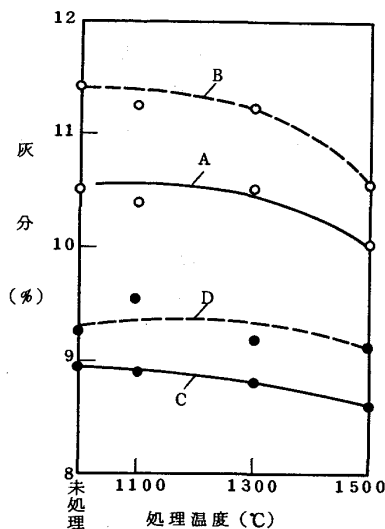
従って、黒鉛化性向上に伴う収縮も不均一となり、コークス気孔壁に亀裂を生じる要因になると推定される。



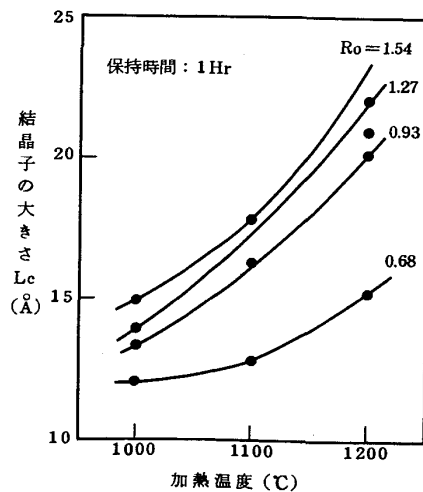
第7図 不活性成分量と結晶性



第5図 処理温度と気孔率



第6図 処理温度と灰分量



第8図 加熱温度とV濃縮炭の黒鉛化性

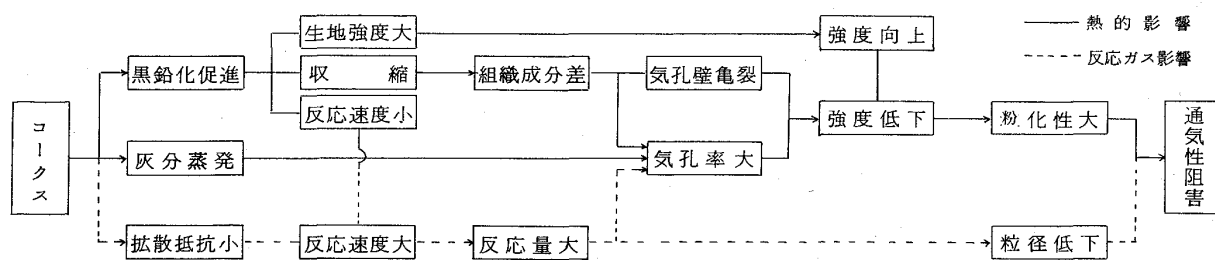
## V 考 察

コークスの高温加熱性状として重要な強度の劣化機構について、これまでの知見を総括してみると第9図のごとくだろう。すなわち、1000℃前後で乾留されたコークスは更に高温加熱されると黒鉛化が促進され、生地強度の向上は計られるものの主に原料性状に起因するコークス組織成分差による不均一な収縮により気孔壁に亀裂が生じ強度劣化に結びつくものと推定される。

また灰分の蒸発も気孔率を増大させ強度劣化に結びつくと考えた方が妥当であろう。

上記熱的影響に加え、第9図の破線で示したように高温になるほどガス化反応速度が増大し、粒径低下に結びつく一方、気孔率を増大させて強度劣化を促進するものと考えられる。

このようにして、強度低下に伴う粉化性の増大と粒径低下により、高炉炉況として最も重要な通気性を阻害することに結びつくと判断される。



第9図 コークスの高温挙動と高炉炉況に及ぼす影響要因図

なお、原料性状面で高温強度劣化を改善しようとする場合には、炭化度の差が小さい配合を行うとともに不活性成分量を低減するかもしくは極力微粉碎して不均一収縮時の応力集中を避けるようにすることが考えられる。また石炭と相溶性のよい粘結剤の配合は、炭化度に差のある原料に対して均一熔融体を形成させることに有効と考えられ、高温での強度劣化を防止するのに効果的であろう。

## VI 結 言

高炉用コークスの性状として重要な高温性状について、1500℃までの高温状態での回転強度を測定できる試験機を用い、4種のコークスの高温強度および高温処理性状を測定した。

その結果、1300℃以上の高温で強度低下することを確認するとともに、その強度劣化機構は、黒鉛化促進に伴う収縮時のコークス気孔壁における亀裂発生が原因であると推論した。

このような亀裂発生は、コークス用原料配合炭の炭化度差および不活性成分量に影響されるようであると推定される。

今後、原料性状および加熱条件とコークス組織との関係を更に明確にしていくとともに、コークス組織成分の収縮差について検討を進めていく予定である。また、CO<sub>2</sub>雰囲気下でのコークスの劣化機構を明らかにし、高炉操業およびコークス製造面に反映していく予定である。

なお、本報告の高温回転強度試験機は、コークスの高温性状の評価に簡便で有効と考えられる。

## 参考文献

1. 木村他、コークス・サーキュラー、第18巻、第3号、91 P (1969)
2. 福山他、燃協誌、第47巻、第496号 (1968)
3. H. Honda, et al, Carbon Vol.3, 421~428 P (1966)
4. Rolf Linder, Jernkont, Ann., 147 Vol.3 (1963)
5. J. Varga, Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Conference 601~611P(1960)