

コークス強度とその試験法

Mechanical Strength of Coke and the Measuring Method

近 藤 幹 夫*

Mikio Kondo

小 西 行 雄**

Yukio Konishi

岡 部 俠 児***

Kyoji Okabe

Synopsis:

The mechanical strength of coke at high temperature has become more important for the blast furnace operation. At first, the basic values are attained show the distribution of coke characteristics in a coke oven and the accuracies of sampling and measurement. In order to get the significantly different measuring methods, four sorts of coke distilled in a test oven are subjected to several experiments. As a result of statistical analysis the micro-strength and reactivity by JIS are found as the most effective methods to distinguish the sorts of coke. However, the detecting power of high-temperature strength shows low value.

Moreover, the discussions are carried out on an effect of graphitization and thermal expansion at high temperatures upon strength and reactivity of coke.

1. 緒 言

高炉用コークスの特性を表わす指数について、従来、多くの研究がなされ、すでに常温強度などは日常管理にとり入れられているが、近年、炉下部でのコークス性状が注目され^{1,2)}、高温性状を含めて、諸特性値と高炉炉況との関係を統計解析により調査する試みも行なわれるようになった³⁾。

当所でも、コークス性状管理システムを確立するために関係部課とともにテーマを分担し、検討してきた。本報はその一環として行なった高温試験を含めたコークス試験法の検討と、1000°C以上の高温域におけるコークスの熱膨脹挙動とコー

クス・カーボンの黒鉛化が強度に及ぼす影響についての調査をまとめたものである。

2. コークス試験法の検討

高炉装入物の品質管理では炉内通気性を良好な状態に保持することが目標の1つとされ、炉前の平均粒径、粒度構成および炉内での粒径変化を重視する。コークスの場合も例外ではなく、従来の強度試験法はコークス粒の転動と落下運動に伴う機械的な摩耗と破碎の程度を検知し、輸送の諸過程や炉内での粒径低下を示す指標としてきた。コークスが化学反応にほとんど関与せず、また、温度上昇による強度変化の小さいシャフト中部ま

* 技術研究所製鉄研究室主任研究員
*** 技術研究所製鉄研究室室長

** 技術研究所製鉄研究室

では、これまでの強度試験法でも十分である。しかし、900°C以上になると、ソリューションロス反応が起り、反応率の上昇につれ、マイクロ強度は向上するが、ドラム強度は低下して粒径が低下すると報告されている¹⁾、溶融帯より下部ではコークスが通気性を保証する唯一の固相であるから、粒度および強度の重要性は一層高まると考えられ高温強度試験法の検討がなされつつある²⁾。

どのような試験法を採用しても、得られる結果は代用特性値であって、その有用性は高炉操業との相関関係から最終的に判定されるが、そのまゝに、コークス製造プロセスに内在するコークス諸特性値の変動要因と試験法の精度を調査し、試験法を取捨選択しなければならぬ。

本節では、コークス炉内におけるコークス諸特性値の分布調査、測定精度とサンプリング精度の比較を行なった後、常温試験法とは傾向の異なる結果を与える高温試験法を得るため、4種の試料コークスに各種の試験法を適用し、コークス銘柄間の差の検出力を調べた。

本研究を通して、測定したコークスの諸特性値と試験法を **Table 1** に、また新しく考案した試験に用いた装置を **Fig. 1** に示す。常温試験は、耐圧耐摩耗試験 (**Table 1** (a), No. 3) を除いてよく用いられるものである。耐圧耐摩耗試験では、上部回転部の重量が荷重として働き、上下2個ずつのつめでコークス粒をおさえつつ回転部が回転し、おもにコークス粒子間の摩耗による粒径低下を測定する。一方、高温試験では、ガス化反応性およびガス化反応により、組織の劣化したコークスの耐摩耗性と耐破砕性に着目している。ガス化耐摩耗試験 (**Table 1** (b), No. 3) では鉄鉱石の還元崩壊試験装置を用いて、転動しつつCO₂ガスと反応するコークスの粒径低下を測定する。ガス化後耐摩耗試験 (**Table 1** (b), No. 4) では、コークス粒固定層のガス化速度測定装置⁷⁾で、約20%の反応率までコークスをガス化した後、常温で転動による粒径低下を測定する。この試験より試料量を増し、コークス粒径を大きくしたのが、ガス化後ミニドラム試験 (**Table 1** (b), No. 5) である。

Table 1 (a) Methods for the measurement of each characteristic of coke (Room-temperature test)

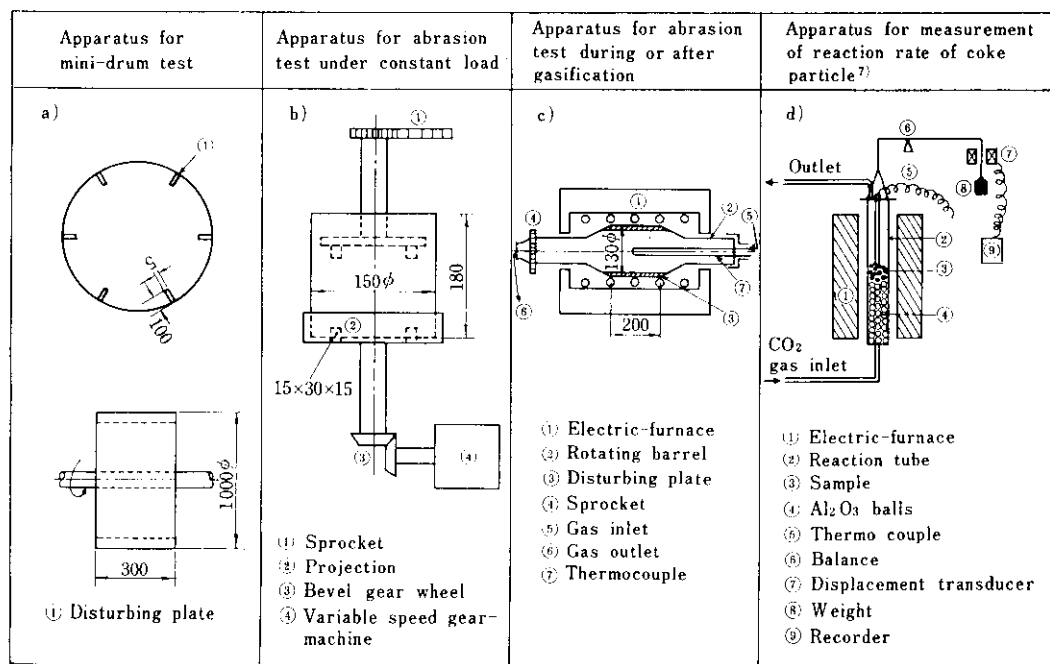
No.	Characteristic	Sign	Repeating times	Method for measurement
1	Drum index	DI ₃₀ , DI ₁₅ (%)	2~3	JIS K2151 (1972)
2	Tumbler index	TI ₂₅ , TI ₆ (%)	2~3	JIS K2151 (1972)
3	† Mini-drum index	MDI ₁₅ (+15mm wt%)	2~3	Apparatus : Cf. Fig. 1 (a) Sample : Weight 500g, size 20~50mm Condition : 15r.p.m, 45, 90 rotations
4	Micro-strength index	MSI ₂₅ , MSI ₄₅ (%)	2~5	Almost same as H. L. Riley's method ⁸⁾
5	Crushing-strength index	CSI (kg)	12	By Amsler's universal material-testing machine, Sample size: 10mm cubic
6	† Abrasion index under constant load	LAI ₂₀ , LAI ₁ (+20 or +1mm wt%)	2~3	Apparatus : Cf. Fig. 1 (b) Sample : Weight, 500g, size 30~35mm Condition : 5r.p.m, 800 rotations, load : 5kg
7	Specific gravity	ρ (—)	6	JIS K2151 (1972)
8	Apparent specific gravity	ρ_a (—)	2	
9	Porosity	ϵ_p (%)	2	
10	Thickness of crystallite	L_a, L_c (Å)	1	X-ray diffraction
11	Proximate analysis		1	JIS M8812 (1963)
12	Chemical analysis of ash		1	JIS R2212 (1958)

† Originally devised testing method

Table 1 (b) Methods for the measurement of each characteristic of coke (High temperature test)

No.	Characteristics	Sign	Repeating times	Method for measurement
1	Reactivity index	$RI: CO/(CO+CO_2)$ (%)	2~3	Almost same as JIS K2151 (1972)
2	† Reaction rate of coke ⁷⁾ particle	R_p : Rate constant (l/min)	2~3	Apparatus: Fig. 1 (a) Sample: Weight 50g, size 5~10mm Temperature: 1050°C Gas: CO ₂ 100%, 30 l/min
3	† Abrasion index during gasification	GAI ₂₀ GAI ₁ (+20 or + 1mmwt%)	2~3	Apparatus: Fig. 1 (c) 40r.p.m, 2 400 rotations Sample: Weight 200g, size 20~25mm Temperature: 1050°C Gas: CO ₂ 100%, 5 l/min
4	† Abrasion index after gasification	AGAI ₂₀ AGAI ₁ (20 or + 1mmwt%)	2	Apparatus: Fig. 1 (c) 40r.p.m, 2 400 rotations Temperature: room temp. [Gasification] Apparatus: Fig. 1 (d) Sample: Weight 200g, size 20~25mm Temperature: 1 000°C Gas CO ₂ 100%, 40 l/min Duration: 2hr
5	† Mini-drum index: after gasification	GMDI ₁₅ (+15mmwt%)	2	[Gasification] Apparatus: Fig. 1 (d) Sample: Weight 500g, size 20~50mm Gas: CO ₂ 100%, 110 l/min Duration: 2hr

† Originally devised testing method

**Fig. 1** Apparatus for originally devised test

2.1 コークス炉内の位置によるコークス 諸特性値の分布

コークス炉炭化室内では、装入炭の自重によって、下部ほど充填密度は高くなる。また、乾留過程において炭化室内の伝熱が水平方向の一次元熱伝導によって起るため、炉壁からの位置によって加熱速度が異なり^{6,7)}、コークス諸特性値も変化する^{8,9)}。これらの諸特性値の炉内分布を $\frac{1}{4}$ t試験炉を用いて調査した。

2.1.1 試験方法

原料炭として Rowwollondilly (豪準) 炭を単味で使用し、乾留温度 1150°C 、乾留時間 13hr、置き時間 1 hr、添加水分 8% とした。(本研究を通して、 $\frac{1}{4}$ t 試験炉の乾留条件はこれらの値に固定した)

乾留後、上部のあわ状コークスを除去し、ケーキを Fig. 2 に示すように、水平方向には頭(outer part)、胴(intermediate part) および足(inner part) に 3 等分し、高さ方向にも上部(upper part)、中央部(middle part) および下部(lower part) に 3 等分した。さらに奥行き方向には前部(machine side) と後部(coke side) に 2 等分して合計 18 個の試料に分割した。

測定した特性値は、工業分析値、見掛け比重、真比重、マイクロ強度、圧潰強度、耐圧耐摩耗強

度、塊コークス反応速度、ガス化摩耗強度である。

Table 2 に示すように因子と水準を選び、繰り返しのある三元配置法による分散分析を行ない、位置による特性値の差を判別した¹⁰⁾。

Table 2 Factor and its level in analysis of variance

Symbol	Factor	Number of level		
		1	2	3
a	Horizontal position	Inner part	Intermediate part	Outer part
b	Longitudinal position	Machine side	Coke side	
c	Vertical position	Upper part	Middle part	Lower part

2.1.2 試験結果

Fig. 3 には特性値の炉内分布を図示し、Table 3 には分散分析結果の一つである分散比を示す。

Table 3 Variance ratio (F-ratio) obtained by means of variance analysis with three-way layout

Characteristic		Variance ratio		
		Factor		
		A	B	C
Porosity	ε_p	2.14	4.74*	46.5**
Specific gravity	ρ	3.11 ^Δ	0.250	4.33*
Micro-strength index	MSI ₄₈	11.9**	0.059	8.89**
Crushing-strength index	CSI	5.10*	0.47	9.92**
Abrasion index under constant load	LAI ₁	14.9**	6.91*	53.0**
Reactivity of coke particle	R_p	13.8**	29.3**	2.59 ^Δ
Abrasion index under gasification	GAI ₁	62.3**	14.1**	51.8**

***, **, ^Δ: Significant at the 1%, 5% and 10% level respectively

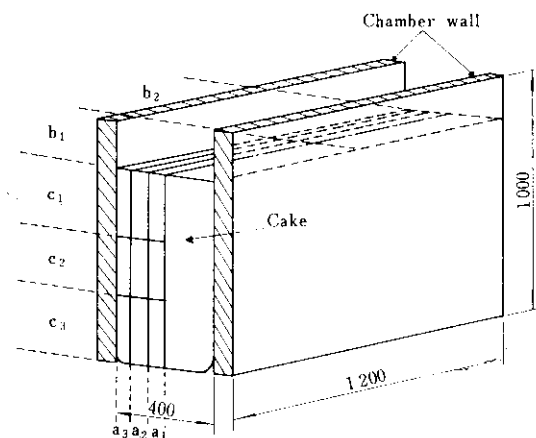


Fig. 2 Sampling points

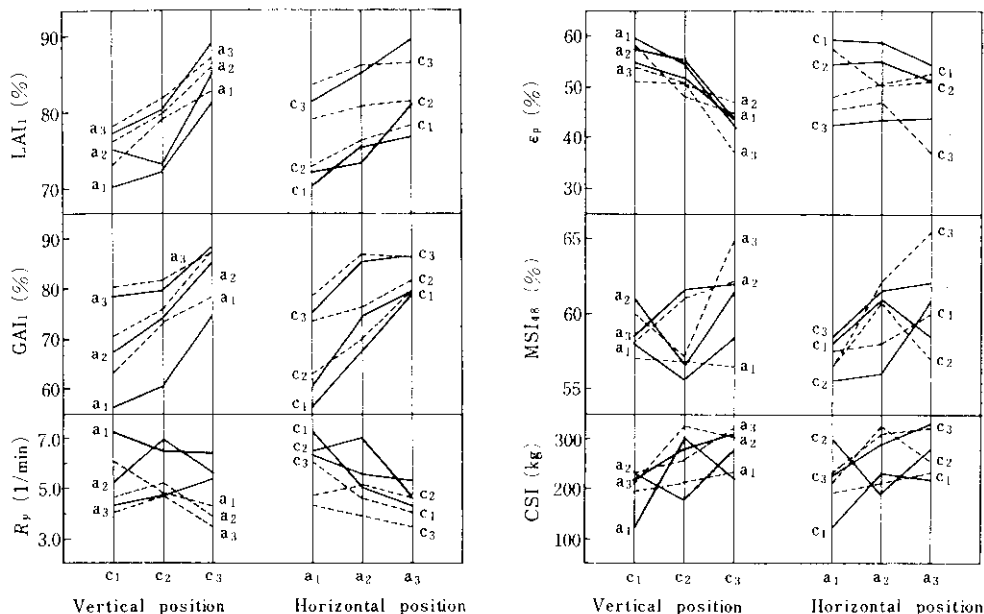


Fig. 3 Distribution of each characteristic of coke in coke oven
(solid line : b_1 , dotted line : b_2)

(1) 工業分析値, 真比重

単味炭を用いているので位置による差は小さく側定値は図示していない。

(2) 見掛け比重, 気孔率

気孔率のみを図示した。見掛け比重は明らかに高さ方向で差があり, 下部ほど大きく, 充填密度の差がそのままあらわれている。真比重の変化が小さいので, 気孔率は見掛け比重に強く依存する。水平方向には差は認められない。

(3) マイクロ強度, 圧潰強度

両指数とも, 水平方向では炉壁に近いほど, 高さ方向では下部ほど大きくなり, 危険率1%あるいは5%で有意となっているが, 分散比は必ずしも大きくはない。試料内の亀裂の有無が圧潰強度には影響し, またマイクロ強度試験では試料粒径が1~2 mmと小さいため, 気孔率の強度におよぼす影響が弱められている。

(4) 耐圧耐摩耗強度

本試験の荷重は圧潰強度よりはるかに小さいので, この指数は粒子間摩耗の難易度

を示すと考えられる。高さ方向の分散比はマイクロ強度や圧潰強度のそれより5~6倍大きく, 気孔率に強く依存していることがうかがわれる。水平方向の差も明りょうになり, 加熱速度の影響があらわれている。

(5) 塊コークス反応速度

水平方向には炉壁に近いほど低下するが, 高さ方向には明らかな傾向はない。この指数には, 奥行方向の差が顕著にあらわれていることと関係があると思われるが明らかでない。

(6) ガス化耐摩耗強度

各方向の位置による差が最も顕著にあらわれている指数である。ガス化反応による強度の低下が水平方向の分散比を耐圧耐摩耗強度のそれより高める原因であろう。

以上の結果から, 位置による差をよく検出するのは気孔率と摩耗強度系の指数であることがわかった。

2.2 実炉コークスを対象としたサンプリング精度と縮分測定精度

コークス炉から排出されるコークスの諸特性値が広く分布することから、採取されたコークスの炉内での位置にかたよがりがあると、サンプリング精度が特性値の変動を定めることになる。そこで、サンプリング精度と縮分測定精度を比較するため、昭和46年11月16日より10日間にわたって、川鉄化学千葉工場第5コークス炉のワーフからコークスを採取し、JIS 反応性とマイクロ強度を測定し、分散分析を行なった。

2.2.1 試料の採取、縮分および調整方法

ワーフ後コンベアー上の任意の3ヶ所から合計30kg採取した。1日の採取時刻は7時30分(試料No. 1)、15時30分(同一窯内から2個採取: No. 2', 4)と23時30分(No. 5)の3回とした。30kgの試料から、破碎、篩分けおよび縮分の操作を各3回づつ繰返して粒度を最終的に、 -2 mm とし、これを測定に供した。なお、縮分測定精度を求めるため、試料2'を最後の粉碎の直前に試料2と3に2分した。

2.2.2 試験結果

解析の目的は、縮分を含んだ測定精度、サンプリング精度および日内窯間変動を求めることである。それぞれは試料グループ(2, 3), (2, 3, 4)と(1, 2, 3, 4, 5)の測定値から(1)~(5)式により計算できる¹⁰⁾。

$$(1) \text{縮分測定変動} \quad \sigma_{RM}^2 = (\bar{R}_{bc}/d_2)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$(2) \text{窯内総変動} \quad \sigma_E^2 = (\bar{R}_{bcd}/d_2)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$(3) \text{窯内サンプリング変動} \quad \sigma_S^2 = \sigma_E^2 - \sigma_{RM}^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$(4) \text{日内総変動} \quad \sigma_T^2 = (\bar{R}_{abcde}/d_2)^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$(5) \text{日内窯間変動} \quad \sigma_W^2 = \sigma_T^2 - \sigma_E^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

Table 4 Calculated results of various variations

Kind of variation		Index	
		Reactivity	Micro-strength
Variation of reduction and measurement	σ_{RM}^2	1.5	5.3
Variation of sampling within same oven	σ_S^2	1.1	0.6
Total variation within same oven	σ_E^2	2.6	5.9
Variation among different ovens in a day	σ_W^2	5.2	5.3
Total variation in a day	σ_T^2	7.8	11.2

ここに $\bar{R}$ は範囲の日間平均値、 d_2 は R/σ の期待値である。

Table 4 に示す解析結果から、窯内総変動に対する縮分測定変動と窯内サンプリング変動の寄与は、JIS 反応性の場合、前者がいくらか大きく、マイクロ強度では前者が圧倒的に大きく、全般的にサンプリング精度は予想外に小さい。この原因としては炉内の位置により特性値が分布しているも消火車からワーフに移動する過程で混合されるためであろう。

上記のサンプリング、縮分および測定方法によれば、一窯から採取した試料の JIS 反応性測定値はある程度窯間の差を検出できるが、1日の測定値の精度を向上させるにはサンプリングする窯数を増すことと、縮分測定精度を上げることが必要である。

2.3 コークスの高温強度試験について

コークスの高温強度試験の有効性は、常温強度が同じでも、高温かつ CO_2 雰囲気のもとでの強度が常温強度とは異り、それによって常温試験とは異ったコークスの粒径変化を生じるかどうかで決まるであろう。また、上述のように試験法の選定にあたっては測定精度のよいものが望ましいので、これらの観点から、各種の常温および高温試

験を行ない、コークス銘柄間の差の検出力がよく、測定精度の高い試験法を見出すようつとめた。

2.3.1 試験方法

試験は前後2回行ない、それぞれを実験1と実験2とした。実験1ではドラム強度、タンブラー強度、耐圧耐摩耗強度およびマイクロ強度の常温特性値と、JIS反応性、塊コークス反応速度およびガス化耐摩耗強度の高温特性値を測定し、実験2ではドラム強度、タンブラー強度、ミニドラム強度およびマイクロ強度の常温特性値と、塊コークス反応速度、ガス化後ミニドラム強度およびガス化後耐摩耗強度の高温特性値を測定した。

おもにドラム強度とタンブラー強度の異なる試料を製造するため、Table 5 に示す4種類の配

Table 5 Raw coal used to the production of sample coke

	Raw coal
A	Itmann 100%
B	Poland MJ 30%, Liddell 70%
C	Beatrice 30%, Yubari 70%
D	Kuznetsk K-10 30%, Yubari 70%

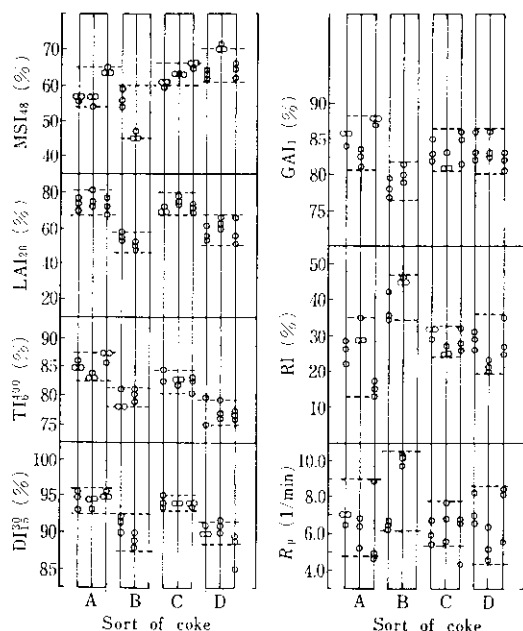


Fig. 4 (a) Experimental results (Exp. No. 1)

合炭を4 t 試験炉で乾留した。なお実験2ではBのポーランドMJ炭を米中 Rowland 炭に変更した。乾溜は同一の配合に対し3回行なって試料数は合計12とし、炉内のあらゆる位置から均等に採取して1個の試料とした。測定回数は同一試料に対し実験1では3回、実験2では2回ずつ繰返している。

2.3.2 試験結果と考察

測定結果の一部を Fig. 4 (a), (b) に示す。常温強度のうちドラム強度、タンブラー強度、耐圧耐摩耗強度は同じ傾向を示すが、マイクロ強度だけはこれらと異り、ドラム強度が最低のDが最高値を示す。一方、高温特性値のうち、ガス化耐摩耗強度、ガス化後耐摩耗強度および塊コークス反応速度は銘柄内の変動が大きく、傾向はあいまいである。

(1) 試験法の検出力

銘柄間の差の検出力を各試験別の分散分析によって判定した¹²⁾。結果を Table 6 (a), (b) に示す。検出力は分散比が大きいほど高い。実験1では、ガス化耐摩耗強度が5%有意である以外は、すべて1%有意であり、実験2では塊コークス反応速度以外はすべて1%有意となって、ほとんど

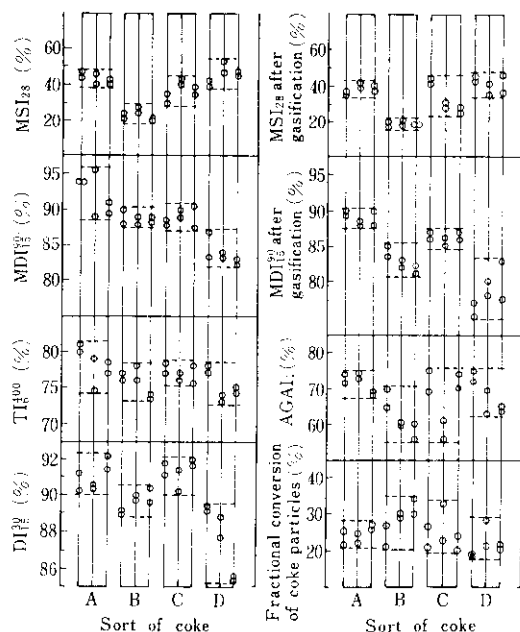


Fig. (b) Experimental results (Exp. No. 2)

Table 6 (a) Variance analysis of experiment No. 1

Characteristic		Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Unbiased estimate of variance	Variance ratio
Drum index	DI ₁₅ ³⁰	† B	181.15	10	18.12	14.98**
		† W	25.36	21	1.21	
	DI ₁₅ ¹⁵⁰	B	844.06	10	84.41	81.73**
		W	21.69	21	1.03	
Tumbler index	TI ₆ ⁴⁰⁰	B	341.73	10	34.17	27.34**
		W	25.10	20	1.25	
	TI ₉ ¹⁴⁰⁰	B	400.97	10	40.10	12.57**
		W	63.81	20	3.19	
Abrasion index under constant load	LAI ₂₀	B	2643.58	10	264.36	25.32**
		W	229.62	22	10.44	
	LAI ₁	B	353.03	10	35.30	10.93**
		W	71.04	22	3.23	
Micro-strength index	MSI ₂₈	B	1986.33	10	198.63	128.98**
		W	33.92	22	1.54	
	MSI ₄₈	B	1172.23	10	117.22	94.53**
		W	27.31	22	1.24	
Reaction rate coke particle	R _p	B	57.40	10	5.74	6.11**
		W	20.69	22	0.94	
Reactivity index	RI	B	1850.31	10	185.03	22.82**
		W	178.31	22	8.11	
Abrasion index during gasification	GAI ₂₀	B	2191.64	10	219.16	3.01*
		W	1601.80	22	72.81	
	GAI ₁	B	201.43	10	20.14	9.20**
		W	48.24	22	2.19	

† B : Between samples, W : Within samples.

Table 6 (b) Variance analysis of experiment No. 2

Characteristic		Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Unbiased estimate of variance	Variance ratio
Drum index	DI ₁₅ ³⁰	† B	72.69	11	6.61	28.74**
		† W	2.75	12	0.23	
	DI ₁₅ ¹⁵⁰	B	363.48	11	33.04	19.42**
		W	20.42	12	1.70	
Tumbler index	TI ₆ ⁴⁰⁰	B	90.04	11	8.19	8.53**
		W	11.55	12	0.96	
	TI ₆ ¹⁴⁰⁰	B	262.64	11	23.88	16.73**
		W	17.13	12	1.43	
Mini-drum index	MDI ₁₅ ⁴⁵	B	67.55	11	6.14	2.97*
		W	24.84	12	2.07	
	MDI ₁₅ ⁹⁰	B	190.12	11	17.28	8.88**
		W	23.31	12	1.95	
Mini-drum index after gasification	GM DI ₁₅ ⁴⁵	B	219.74	11	19.98	12.32**
		W	19.45	12	1.62	
	GM DI ₁₅ ⁹⁰	B	262.34	11	32.94	14.44**
		W	27.39	12	2.28	
Micro-strength index	MSI ₂₈	B	2044.20	11	185.84	30.73**
		W	72.56	12	6.05	
Micro-strength index after gasification	GMSI ₂₈	B	2111.73	11	191.98	25.73**
		W	89.55	12	7.46	
Abrasion index after gasification	AGAI ₂₀	B	1836.77	11	166.98	4.92**
		W	406.91	12	33.91	
	AGAI ₁	B	803.11	11	73.01	8.87**
		W	98.78	12	8.23	
Reaction rate of coke particle	R _p	B	299.02	11	27.18	2.36
		W	138.50	12	11.54	

† B : Between samples, W ; Within samples,

の試験法が銘柄間の差を検出することがわかる。2回の実験でマイクロ強度は最高の検出力を示し、そのほか、ドラム強度、タンブラー強度、ガス化後マイクロ強度、耐圧耐摩耗強度、JIS 反応性などが高い検出力を示すが、概して高温強度試験の検出力は通常の常温強度試験より劣っている。

常温試験では供試粒度が大きく、コークス製造時に発生した亀裂がコークス粒内に内在している、コークスの差による特性変化があらわれやすいが、ガス化反応が関係する高温試験の場合には、塊コークス反応速度が検出力の低い部類に属すること、試験の性格上、粒度を小さくしなければならないために、試料調整の際に亀裂が減少して本来の強度差が小さくなることにより、検出力が低下すると思われる。

しかし、ミニドラム強度は逆にガス化後に検出力が向上し、ドラム強度の傾向に接近するという形であらわれている。コークス粒のガス化反応を粒子全体にわたって起る一次不可逆反応として解析しても実験データをよく説明できるが⁹⁾、実際には表面に近いほど反応率が高いから亀裂があれば、その近傍では粒子内部より容易にガス化が進み、ガス化後のドラム強度の検出力は向上すると考えられる。

3. コークス・カーボンの黒鉛化とマイクロ強度および反応性への影響

高炉羽根部でコークス温度は 1500°C を越えると考えられ、コークス化温度以上の高温域における物性変化は高炉下部でのコークスの挙動を知るうえで重要な意味をもっている。すでに木村ら^{11,12)}、福山ら¹³⁾は高炉用コークス、鋳物用コークス、単味炭コークスおよびガスコークスについて、1000~2000°C の温度範囲で物性変化を研究し、加熱による減量、灰分および全Sなどの成分変化、反応性、マイクロ強度および結晶子の大きさにおよぼす熱処理温度と保持時間の影響を報告している。

ここでは、まずX線回折による結晶子の大きさの決定法を検討したのち、高炉に使用される各種

のコークス、高炉羽根部から採用した2種のコークスおよび通常の高炉用コークスに1200~2000°C の温度範囲で熱処理した試料について結晶子の大きさを求め、黒鉛化度と反応性およびマイクロ強度との関係を調査した。

3.1 X線回折試料の作成とX線回折条件

コークスのX線回折を行なう場合、試料の灰分量、粒度および格子歪みなどが、黒鉛の回折線に影響をおよぼす。灰分の約50%を占める α -quartzの(101)面と黒鉛の(002)面の回折角が近いので、これを除去しなければならない。-325meshの試料をHClとHFの容積比が1:1の混合溶液中に2日間以上浸しておくで灰分は2%以下になり、 α -quartzの回折線はあらわれないことがわかったので、10日間保持することにした。

粒度と格子歪みは回折ピークの半価幅に影響するが、200mesh以下では半価幅に差はでないで試料粒度は-325meshとした。また、試料調整の粉碎過程で格子歪みが生じ、粉碎時間を増すと半価幅が大きくなる。50gの試料を振動ミルに入れ、粉碎時間をかけて半価幅を測定したところ、30secが最適であった。

熱処理試料の作成方法は次のとおりである。試料は川鉄化学千葉工場第5コークス炉から採取したもので、粒度を1~2mmとした後、高周波誘導炉により、約5gを黒鉛るつぼ内で、1200, 1400, 1600, 1800および2000°Cに加熱し、保持時間を1, 3hrとした。試料と黒鉛るつぼの酸化防止のため、アルゴン雰囲気保ち、測温は光高温計によった。X線回折試料として約1gをとり、脱灰処理を行なった。

実験に使用したX線回折装置はローターフレックスRU-3L型X線回折装置(理学電機製)で測定条件は次のとおりである。

X線	Co K α 線
フィルター	Fe箔
電圧	40 kV
電流	40 mA
Time constant	4 sec
Full-scale count	2000~8000c/s
Scanning speed	1°/min

Chart speed 2cm/min
Slit $1^\circ-1^\circ-0.3\text{mm}$

3.2 結晶子の大きさの算定

黒鉛の結晶系は六方晶系であるが、コークス中Cの結晶構造は石炭およびコークス化の初期段階でみられる統計的単位結晶が2次元結晶を形成する乱層系¹⁴⁾と黒鉛の3次元格子構造の中間にあって、高温での加熱処理によって、しだいに黒鉛の結晶構造へと規則化されていく。この黒鉛化の過程で結晶子の大きさは増し、 $[hkl]$ 方向の値 $L_{(hkl)}$ (Å) は (hkl) 面の回折角 θ 、回折線の半価幅 β (ラジアン) およびX線の波長 λ (Å) とから Scherrer の式により求められる。

$$L_{(hkl)} = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (6)$$

ここに K は結晶の形、 β の定義、原子網面の指数、および L の定義によって変る定数である。二次元格子なら1.84、三次元格子なら0.9となるが、二次元格子から三次元格子へと規則化される過程にあるコークス中Cでは、R. E. Franklin が提唱した p 値¹⁵⁾ に基づいて決定するのが妥当である。

$$K = 0.9 + (1.84 - 0.9)p \quad (7)$$

p は全C中の未黒鉛化Cの分率に相当し、(002)面の面間隔 $d_{(002)}$ の間に(8)式の関係がある¹⁵⁾。

$$d_{(002)} = 3440 - 0.086(1-p^2) \quad (8)$$

ここでは、高橋の見解¹⁶⁾に従って、 $L_{(002)}$ すなわち層面が積み重なる方向の大きさを求めるには

K を0.9とし、炭素網平面の拡がりを示す $L_{(110)}$ の計算には(7)、(8)式の補正を用いた。なお、簡単のため、 $L_{(002)}$ 、 $d_{(002)}$ 、 $L_{(110)}$ および $d_{(002)}$ をそれぞれ L_c 、 d_c 、 L_a 、 d_a とあらわす。

また、試料の真の回折線の半価幅 β は、装置による回折線の拡がり b と、試料による拡がり B とから、 b/B 対 β/B の補正曲線により求めた。標準物質には石英を用いた。

3.3 結晶子の大きさの測定結果

高温で熱処理した試料も含めて、測定したすべてのコークスについて、Fig. 5 (a) に L_c と d_c の関係を、そして Fig. 5 (b) に L_a と d_a の関係を示す。 d_c が小さくなると L_c は大きくなり、 d_c が黒鉛の $d_c (=3.37\text{\AA})$ に接近するにつれ、 L_c は急激に増加する。一方 d_a が大きくなると、結晶子に含まれる a 軸方向の単位格子の数を増しつつ、 L_a も増加し、 d_a が黒鉛の $d_a (=1.232\text{\AA})$ に近づくと L_a も急激に増加する。

以上のことから、黒鉛化の進行状況は次のように考えられる。黒鉛化の初期においては、C原子の配列が不規則なため、統計的に存在する d_c は広く、逆に d_a は狭いが、結晶格子の規則化により、炭素網面の形成とその積み重なりが進むと、 d_a は大きくなるがその分だけ d_c が減少する。しかし、測定に用いたコークスでは、 d_a の変化は小さいので層面内の2次元結晶の配列にはほとんど変化がなく、 a 軸方向の配列のづれがしだいに

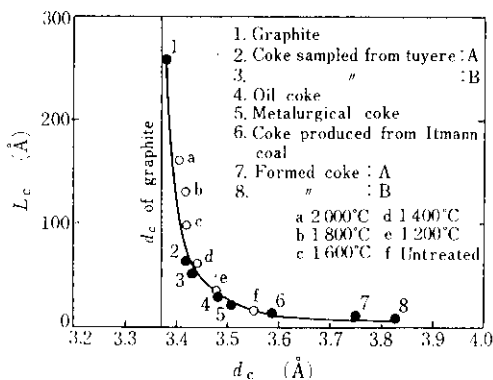


Fig. 5 (a) Relation between thickness of crystallite and lattice spacing in [002] direction

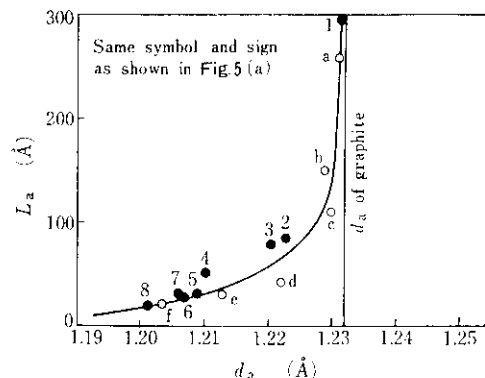


Fig. 5 (b) Relation between thickness of crystallite and lattice spacing in [110] direction

なくなって d_c だけが小さくなっていく。と同時に L_c と L_a は大きくなり、コークス化温度が高いほどあるいは熱処理温度が高いほど促進される。

井上らは各種の国内炭を対象にして、X線回折を行ない、 L_c の値として $7 \sim 20$ (Å), d_c として $3.55 \sim 3.97$ (Å) の値を得て、さらに、炭化度の高い石炭ほど L_c は大きいと報告している¹⁴⁾。本研究で用いた成型コークス、Itmann 単味コークス (Table 5 の A コークス) および高炉用コークスの L_c , d_c は石炭のそれと同程度である。成型コークスは炭化度の低い石炭を原料とするうえ、乾留温度も最高で 1000°C と低いので、最低の黒鉛化度を示した。

L_c に及ぼす熱処理温度の影響が Fig. 7 (a) に図示されている。 L_c に及ぼす保持時間の影響は明らかでなかったため、1hr と 3hr の値の平均値が示してある。熱処理温度と L_c の関係は木村ら¹²⁾ とほぼ同じであるが、 1500°C 以上で、熱処理温度に対する L_c の変化率がやや小さい。

高炉の羽口前から採取したコークスは一度熱処理を受けているので、 d_c , d_a とともに黒鉛の値に近く L_c , L_a も大きい。熱処理したコークスの L_c と比較すると熱処理温度 $1300^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ のものに相当し、羽口先コークス温度によく符号する。

3.4 マイクロ強度と JIS 反応性におよぼす黒鉛化の影響

Fig. 6 はマイクロ強度および JIS 反応性と、 L_c との関係を示す。 L_c の増加とともにマイクロ強度も増加し、コークスの種類が異っていても一本の曲線であらわすことができる。マイクロ強度は一種のボールミル粉碎性の指数で、コークス気孔壁の強さを示す比較的マクロな特性値であるが、コークス中 C の結晶格子の規則化という微細な構成変化に強く依存しているのは興味深い。

一方、JIS 反応性は L_c が大きくなると逆に低下するが、羽口前コークスでは、ガス化反応で触媒として働くアルカリ成分 K と Na¹⁷⁾ を、 K_2O と Na_2O に換算して、それぞれ約 6% と 3% 含んでいるため、大きな値をとり、 L_c の効果がまったくあらわれない。

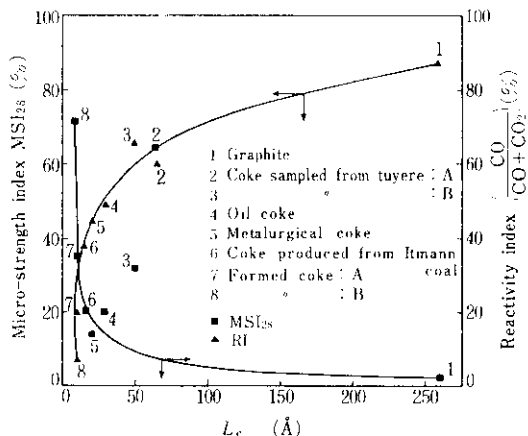


Fig. 6 Effect of graphitisation on micro-strength index and reactivity index

Fig. 7 (b) は熱処理温度と、マイクロ強度および JIS 反応性の関係を示す。熱処理温度が高いとマイクロ強度は向上し、木村ら¹²⁾、福山ら¹³⁾と同様の結果になったが、JIS 反応性は 1200°C でいったん極小値をとり、 1400°C 以上では L_c およびマイクロ強度の上昇につれ、再び低下する。熱処理温度の範囲で、マイクロ強度と負の相関関係

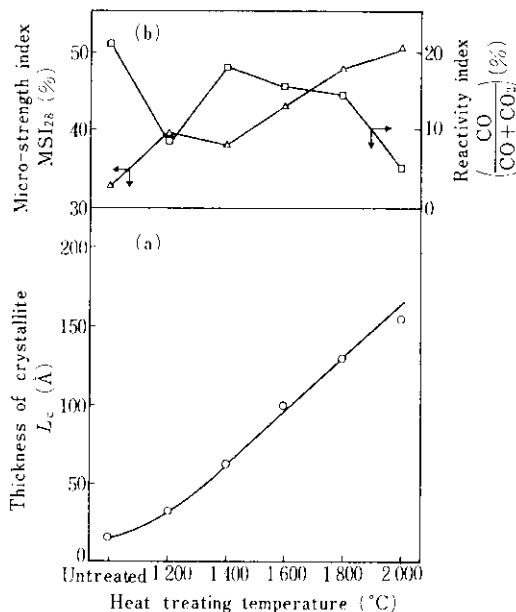


Fig. 7 Influence of heat treating temperature on thickness of crystallite, micro-strength index and reactivity index

にある。福山ら¹⁸⁾は1500°C以上で熱処理温度が高くなると反応性は大きくなると報告し、金属鉄の触媒作用がその原因であるとしているが、推定の域を出ないので、今後の研究に残された課題である。

4. 高温域でのコークスの熱膨脹と高炉炉下部におけるコークス粒の破壊の可能性について

高炉シャフト部には、ガスと固体の温度がほぼ等しい熱保存帯が800~1000°Cの範囲に形成される。この領域より下部では各種の吸熱過程が起り、これらの吸熱量も固体の熱容量の一部であるとする、熱流比は1以上となり、羽口レベルに向うにつれ、ガスと固体の軸方向温度勾配と両者の平均温度の差は増加する¹⁸⁾。この状態はコークス粒内の温度分布を助長し、とくにガスの温度勾配が大きくなるとコークス粒子の表面と中心との温度差は大きくなる。

一方、L. N. Erkin はコークス化温度以上にコークスを加熱すると、コークス化温度までは温度に対し膨脹率は直線的に増加するが、それ以上の温度では、膨脹率は低下し、収縮する場合もあると報告している¹⁹⁾。著者らも同様の実験を行ない、Fig. 8 に示すように、Erkin とまったく同じ結果を得た。このような現象に注目した Erkin は高炉炉下部では上述のように、コークス粒内に温度分布ができやすいので膨脹率に差が生じ、熱

応力のために亀裂が発生したり、粒が破壊される可能性があると推定している。

この点をさらに明らかにするため、昇温過程における固体粒内の温度分布を理論的に求め、その結果を用いて、高炉炉下部にあるコークスの粒内温度分布を推定した。

比熱 c_p 、密度 ρ および熱伝導率 κ が温度に依存しない半径 r_0 の球形固体粒子が、一定の昇温速度で温度上昇するガスに触れている場合を考える。初期条件として、固体粒子とガスの温度は0であるとする、この問題の解は(9)式となる²⁰⁾。

$$T(r, t) = k \left\{ t + \frac{r^2 r_0 h - r_0^2 (2 + r_0 h)}{6 \omega r_0 h} \right\} + \frac{2 r_0^2 h k}{\omega r} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\omega \mu_n^2 t} \times \frac{\sin r \mu_n}{\mu_n^2 \{ r_0^2 \mu_n^2 + r_0 h (r_0 h - 1) \}} \sin r_0 \mu_n \quad (9)$$

ここに、 T ：粒内温度、 t ：時間、 r ：粒中心からの半径、 k ：ガスの昇温速度、 ω ：熱拡散率($=\kappa/c_p \cdot \rho$)、 h ：境界膜熱抵抗の逆数。 μ_n は(10)式の n 番目の正根である。

$$r_0 \mu \cot r_0 \mu + \mu h - 1 = 0 \quad (10)$$

ここで、(11)式に示す無次元数を用いると、粒子表面と粒内との無次元温度差 $\Delta\eta$ は(12)式であらわせる。

$$\eta = T/T^0, \quad \xi = r/r_0, \quad \tau = \omega t/r_0^2, \quad \gamma = k r_0^2 / \omega T^0$$

$$N = r_0 h, \quad \alpha_n = r_0 \mu_n \quad (11)$$

$$\Delta\eta/\gamma = \frac{1}{6} (1 - \xi^2) + 2N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \alpha_n - (\sin \alpha_n \xi)/\xi}{\alpha_n^2 \{ \alpha_n^2 + N(N-1) \}} \sin \alpha_n e^{-\alpha_n^2 \tau} \quad (12)$$

ここに、 γ は粒内の熱伝導速度に対するガス昇温速度の比を示す値であり、 T^0 は無次元時間 τ が $1/\gamma$ に達するときのガス温度である。

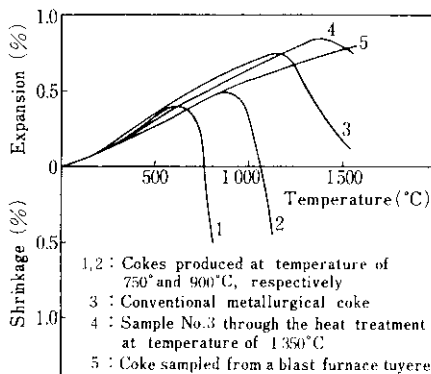


Fig. 8 Thermal expansion behaviours of various cokes

Fig. 9 にヌッセルト数 N と無次元半径 ξ をパラメータにして、 $\Delta\eta/\gamma$ の経時変化を示した。 τ が小さいとき $\Delta\eta/\gamma$ は τ に等しく、 τ が大きくなると $(1-\xi^2)/6$ であらわされる放物線分布に漸近する。前者は熱伝導が粒子内部におよんでいないことを、そして後者は温度差の分布が定常状態に向うことを意味する。定常状態に達する時刻は N が低下するにつれて遅れるが、 ξ が一定なら N が異っても、 $\Delta\eta/\gamma$ は同じ値に漸近する。

以上の結果に基づいて、高炉炉下部にあるコークスの粒内温度分布を推定する。ただし、反応熱の効果は無視する。昇温過程での固体粒内温度分布はパラメータ γ と N とにより定まり、 γ には k , ω , r_0 および T^0 が含まれ、 N には h , κ におよび r_0 が含まれる。

k はガスの温度勾配とコークスの降下速度によって定まる。ガス温度は熱保存帯下端で 1000°C 、羽口レベルで 2200°C とすると T^0 は 1200°C となる。装入物の降下速度を、千葉製鉄所第5高炉(1次)で行なった。Mn 装入量変化に対する応答時間が 5hr であった²¹⁾ことから 5m/hr とし、熱保存帯下端から羽口レベルまでの高さを 5~10m にとると、 k/T^0 は 1~0.5 の値をとる。そのほか、 $c_p = 0.4$ (kcal/kg $\cdot^\circ\text{C}^{22}$)、 $\rho = 1000$ (kg/m³)、 $\kappa = 2.5^{22}$ (kcal/m $\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$)、 $r_0 = 0.02$ (m)、 $h\kappa = 125$

(kcal/m² $\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$)、 $\omega = 0.625 \times 10^{-2}$ (m²/hr) の値を用いると、 $\gamma \approx 0.064 \sim 0.032$ 、 $N \approx 1$ となる。

Fig. 9 より $\Delta\eta$ が定常状態に達するのは τ が 1 から 10 の範囲にあることがわかる。すなわち数分で定常状態に達し、 $\Delta\eta(\xi=1)$ は 0.005~0.01、有次元になおすと、表面と中心の温度差は 6~12 $^\circ\text{C}$ となる。この程度の温度差では粒を破壊する熱応力は生じない。

$\Delta\eta$ を大きくするのは、 k あるいは r_0 が増加する場合と ω が減少する場合である。とくに、 r_0 の影響は大きい。 r_0 を 0.04 (m) とすると、表面と中心の温度差は 50 $^\circ\text{C}$ と計算される。 ω は装入前のコークス性状、反応による組織と気孔構造の変化および温度などにより変化するが、 κ と c_p は同じ傾向をもって変化し、 ρ の変化は大きくないので、 ω の変化は小さい。 k はガスが吹抜ける部分とか、降下速度の速い部分で大きくなる。

以上の各種要因のほかに、吸熱過程の吸熱量の影響がある。反応はコークス表面か表面近くで起るので、粒内温度分布はむしろ熱的效果の大きい反応の方により強く依存するかもしれない。その場合には、粒子表面温度が低くなるか、あるいは分布が平坦になり、コークス粒子を破壊する熱応力はさらに生じにくく考えられる。

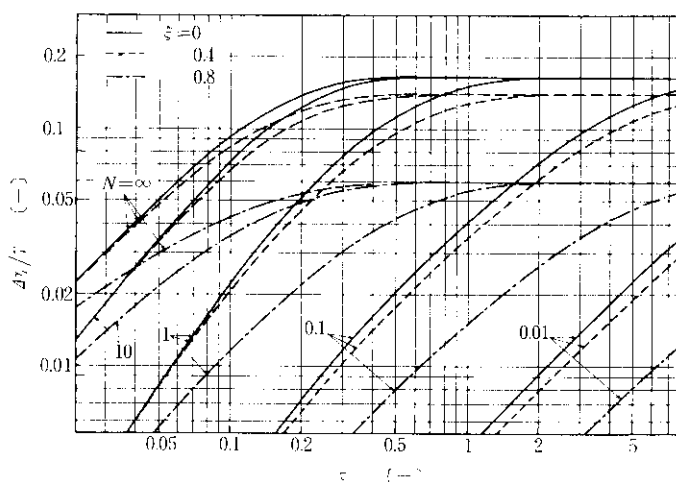


Fig. 9 Transitional changes of dimensionless temperature differences at the various dimensionless inner particle radial positions in the case of temperature rise of atmosphere with constant rate

5. 結 言

本研究はその内容から前半と後半に別けられる。前半では、コークス製造プロセスおよびコークス試験法に内在するコークス諸特性値の変動要因の調査と、高温試験をも含めたコークス試験法の検出力についての検討を行ない、次のような知見を得た。

- (1) コークス炉内の位置によりコークス諸特性値は変化するが、気孔率と摩耗強度系の特性値は位置による差をよく検出する。
- (2) 実炉コークスを対象とした実験から、サンプリング精度は予想外によく、むしろ、試験法の縮分測定精度を向上させることが必要であるとわかった。
- (3) 常温強度は一般に検出力が高く、相互に高度な正相関関係にあるが、本研究で測定した高温強度の検出力は概して常温強度より劣る。
- (4) 常温強度と傾向が異り、かつ検出力の高い特性値はマイクロ強度と JIS 反応性で、お互いに高度な負相関関係にある。
- (5) ガス化後ミニドラム強度は高温強度のうちでも比較的検出力が高く、ガス化前より検出力が向上している。

後半では、1000°C 以上の高温域における

黒鉛化と熱膨張挙動が強度などに与える影響について検討した。

- (6) コークス中 C の結晶子の大きさを、各種のコークスについて、X線回折により測定した。黒鉛化の進行につれ、(002) 面の面間隔が黒鉛の値に向って減少するとともに、結晶子の大きさ L_c , L_a は増加する。この傾向はコークス化温度あるいは熱処理温度が高いほど促進される。
- (7) L_c が増加するとマイクロ強度は向上するが、JIS 反応性は低下する。
- (8) コークス化温度以上にコークスを加熱すると、熱膨張率が低下するという Erkin の実験結果を同様の実験で確かめた。さらに、単純なモデルによる理論解析によれば、高炉炉下部でのコークス粒内の温度は小さいと計算されるので、Erkin が推定した高炉炉下部においてコークス粒内の熱応力によってコークスが破壊されることの可能性は小さい。

最後に、原料炭および実炉コークスの採取と試験コークス炉による試料コークスの製造を担当していただいた川鉄化学管理開発室、コークスの X 線回折実験について積極的にご協力いただいた技術研究所物理研究室ならびにコークス性状管理システム開発グループの関係部課の各位に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 井田, 西, 仲摩: 燃料協会誌, **50** (1971), 645
- 2) 井田, 西, 仲摩: コークスサーキュラー, **21** (1972), 252
- 3) 宮津, 福山, 水泉: 日本鋼管技報, (1970) 48, 9
- 4) H. L. Hiley: Gas World Coking Section CXI, (1939), 106
- 5) 田口, 岡部: 川崎製鉄技報, **4** (1972) 2, 358
- 6) 田代, 小川, 串岡: 富士製鉄技報, **17** (1968) 4, 353
- 7) 今井, 竜田, 菅原, 城本: コークスの研究 (1953), 122, [日刊工業新聞社]
- 8) O. H. Echterhoff: Glückauf, **96** (1960) 15, 929
- 9) 宮津, 福山, 森山, 森: 日本鋼管技報, (1967) 41, 139
- 10) 日科技連QCリサーチ・グループ編: 初等品質管理テキスト (1960)
- 11) 木村, 小倉, 白石, 小泉: コークスサーキュラー, **16** (1967) 2, 43
- 12) 木村, 白石, 小泉: コークスサーキュラー, **18** (1969), 91
- 13) 福山, 宮津, 奥山, 木村, 白石: 燃料協会誌, **47** (1968), 607
- 14) 井上, 谷, 安孫子: 燃料協会誌, **32** (1953), 292

- 15) R. E. Franklin : Acta Cryst. 4 (1951), 253
- 16) 高橋 : 表面, 4 (1966) 4, 288
- 17) W. Wenzel, M. Meraikib, F. H. Franke : Stahl u. Eisen, 91 (1971) 6, 305
- 18) B. I. Kitaev : Tieplobmien v Domiennoi Pechi, (1966), [Izdatielstvo Metallurgii]
- 19) L. N. Erkin : Metallrg, (1970) 3, 8
- 20) H. S. Carslaw, J. C. Jaeger : Conduction of Heat in Solids, (1959), [Oxford University Press]
- 21) 丸島 : 未発表
- 22) 日本学術振興会編 : 鉄鋼熱計算用数値, (1966)

