

# 製鐵用石炭の灰分について

(昭和 24 年 4 月本會講演大會にて講演)

佐々木 茂 式\*

## STUDIES ON THE ASHES OF COKING COALS, PRODUCER COALS AND OTHER COALS FOR IRON AND STEEL PRODUCTION

Shigeichi Sasaki

Synopsis: The author has studied on the kinds, chemical compositions and the refractoriness of ashes of coking coals, producer coals and other coals. And the relations between ash quantities of coals and fixed carbon, volatile matter, moisture and calorie values of them, and the refractoriness of ash were also investigated.

The total number of samples presented to the test were about thirty-five, which were mined at various districts in Japan, Saghalien, North-China, Manchuria and Canada. Of these samples, the greater part were those of Japan and Saghalien coals, besides four kinds of North-China coals, two kinds of Manchuria coals and one kind of Canada coal were presented to the test.

### I. 緒 言

石炭の灰分はその多少が發熱量の大小を左右する成分として重視されてゐる他に、從來より又次の諸點に深い關係を有するものとして考へられてきた。即ち石炭の灰分軟化點如何が焚燒装置に於ける燃焼効率及びガス發生装置に於ける効率に影響する。灰分の構成鐵物質、炭質内に於ける分布状態及び化學成分は灰軟化點の高低を左右する。原料炭の場合、灰分の化學成分如何が製鍊に影響を及ぼす。殊に S, As, P 等は、P がトーマス銑では有用成分であるが一般には有害成分となる。製鋼用、壓延用ガスの發生爐用炭の場合には、石炭に含有される S の含量及び形態と同時に灰分の化學組成如何が發生されたガスに含まれる S 量に影響する。従つて鋼質に又は鋼材状態に影響を及ぼす。

斯様に諸問題に關係を有する灰分に就ては、産地別の石炭個々に於て灰分が石炭内にどのように含まれるかを顯微鏡、X線、或は浮沈分別法その他の方法により研究した精細な報告がある。しかし廣範な種類に就て検討し且つ相互に比較した報告の發表は割合に尠ない。歐米に於ては石炭使用の分野によつて灰分の熔融點に規格を設けてゐるが吾國では産出石炭の特殊性、その他の諸事情によつて未だそのような規格が設けられてゐない。原料炭の場合に粘結性の可洗率が當面の最も重要な性質をなすために灰分自體の性質、その及ぼす影響等は等閑視さ

れ勝ちである。

筆者は、それ等の點に留意し製鐵用原料炭及び一般炭として日本鋼管川崎製鐵所に於て往年使用された本邦産石炭 19 種、樺太産、華北産及び滿州産石炭 14 種並びに昨年輸入の米炭 1 種等の灰分と灰分に關聯した諸性質を檢討調査した。

### II. 石炭灰分の種類

石炭の灰分と稱されるものは、石炭内に含まれる可燃物を燃焼せしめた後に残る無機質物を指す。實驗室ではマッフル爐で 700~750°C に石炭粉粒を加熱して得られる。

岡新六氏<sup>1)</sup>、澤田、森川、山本諸氏<sup>2)</sup>及び A.C. Fieldner & W.A. Selvig 氏<sup>3)</sup>等に従ひ分類せば次の如くなる。

- (a) 混入灰分 採炭の際に混入した上下盤又はパーチング破片
- (b) 固定灰分 石炭に含有又は附着する鐵物質より傳來せるもの。
- (c) 遺傳灰分 (一次灰) 成因植物の鐵物質
- (d) 後生灰分 (一或は二次灰) 泥炭時代又その後に入侵沈澱したもの。

工業分析上から灰分と稱するのは上記灰分の合計を指す。(以下全灰分と稱す) 混入灰分の量は極めて不定で

\* 日本鋼管川崎製鐵所技術研究所

ある。遺傳灰分は同一炭層の石炭では大體その質及び量は一定であり一般には炭質内に均等に分布する。しかし炭化度により集中程度に差異ありとされ、その量は最も少ないもので約 5~9% 以下とされる。後生灰分の量は凡そ 5~30% 程度で砂、粘土、スレート、黄鐵礦、炭酸鹽、硫酸鹽等からなる、炭田、炭層が異なり、成因及び地質環境の相異等により鑛物質の種類、量的割合、分布状態等が違ふが、米國 Illinois 及び西ペンシルベニア産石炭に含まれる鑛物質は主に Calcite, Pyrite, Clays (kaolinite) 及び少量の他の鑛物類であると言はれる。

### III. 浮沈分別試験結果

石炭内に灰分がどのように分布するか、又可洗度がどの程度であるかを知るために  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  等の重比重溶液を利用し石炭を浮游部と沈降部の 2 部分に分別する試験方法が行はれる。又選炭のために重比重液選炭法が米國で實際に採用されてゐる。本研究に於ても約 15 種の石炭に就て比重 1.34 の鹽化カルシウム重比重液を使用し浮沈の 2 部石炭、その割合、灰分の分布状態、灰化後の灰分量及び灰軟化點、化學組成の差異を調べた。實驗結果を第 1 表に示す。

一方沈降部石炭は約 31.0% にとどまるが、灰分量は 23.16~52.43% の高率を示す。浮游部石炭取得率 65% 以下の石炭は、三美炭、赤池炭、豊國炭、雨龍炭、中興炭、日豊炭、等であり、浮游部石炭の灰分量は 5.17~11.37% を示し、全灰分量約 11.87~26.00% に對比して低い。沈降部石炭は約 28.10~89.80%、その灰分量は 16.20~35.60% にして全灰分量に對比し高率である。

各種石炭のすべては、大別して軟化點の高低を異にする 2 部分の灰を含有する。浮沈分別による浮游部石炭に含まれる微粉末状灰分の軟化點は、沈降部石炭に含まれる粗粉状或は塊状灰分の軟化點に比べて低い。しかし雨龍炭、日豊炭、中興炭等は軟化點の高低關係を全く逆とする。本邦炭及び樺太炭では雨龍炭を除き浮游部石炭の灰軟化點が 1300°C (SK 10) を越ゆるものはない。

浮游部石炭の取得率の大きい石炭は高軟化點灰分を炭質内に集中し分布するのに對し取得率の小さい石炭では分散し分布せしめる傾向が著しい。

### IV. 統計上よりみた各地産別石炭の灰軟化點

浮沈分別試験結果から明かなように石炭の全灰分軟化

第 1 表 石炭浮沈分別試験結果

	浮沈石炭百分率		平均全灰分率 %	浮沈分別石炭損失百分率 %	浮游部石炭灰分(b)		沈降部石炭灰分(a)		浮游部灰分 同上石炭 ×100	沈降部灰分 同上石炭 ×100		
	浮游部 %	沈降部 %			軟化點 °C	軟化點 SK	軟化點 °C	軟化點 SK				
夕張中塊炭	85.00	6.00	6.70	9.00	3.29	1160	4a-	55.00	1160	4a	3.07	3.60
三池粉炭 1	84.20	15.70	15.60	0.10	8.12	<1100	<1a	52.43	1120	2a	7.00	8.60
三池粉炭 2	76.90	19.70	16.50	3.40	7.79	1150+	3a+	51.77	1250+	8+	6.00	10.20
大峰選炭	68.00	31.40	16.50	0.40	9.26	1040+	03a+	32.48	1410	14	6.30	10.20
榮粉炭	82.00	12.50	31.60	5.50	37.07	1140	3a	9.59	1140+	3a+	30.40	1.20
日豊炭	5.00	89.50	26.00	5.20	8.00	1230	7	28.50	<1100	<1a	0.40	25.60
北小澤粉炭	69.13	27.60	11.30	3.27	5.03	1120	2a	28.84	1250+	8+	3.48	7.82
中興粉炭	39.00	59.50	11.87	1.50	5.12	1435	25	16.12	1300	10	2.03	9.82
新幌内中塊炭 1	76.80	17.30	12.11	5.90	7.03	1180+	5a+	34.78	1320	11	5.75	6.39
新幌内中塊炭 2	80.76	16.44	12.62	2.60	7.06	1080	01a	39.52	1250-	8-	5.85	6.77
三美中塊炭 1	52.00	45.77	20.75	2.23	11.29	1180-	5a-	32.51	1350	12	5.87	14.87
三美中塊炭 2	65.40	28.10	12.20	6.50	7.03	1250	8	27.04	1610+	27+	4.60	7.60
雨龍中塊炭	51.00	45.30	21.40	2.70	11.37	1410	14	34.43	1280	9	5.80	15.60
赤池中塊炭	50.00	45.70	17.32	4.30	7.68	1180+	5a+	28.12	1530	20	4.20	12.60
豊國中塊炭	54.54	42.90	—	2.56	—	1230	7	—	1580	26	—	—
彌生中塊炭	65.26	29.40	33.00	5.36	18.40	1140	3a	37.42	1300-	10-	12.00	11.00
撫順中塊炭 1	71.53	26.87	13.11	1.60	4.61	1435+	15+	35.61	1300-	10-	3.25	9.76
撫順中塊炭 2	80.63	14.17	9.39	5.20	4.21	1435+	15+	39.00	1610	27	3.58	5.80

浮游部石炭取得率約 65% 以上を示す石炭は、新幌内炭、夕張炭、三池炭、彌生炭、北小澤炭、大峰炭、榮炭、撫順炭等である。それ等の灰分量は 3.29~9.26% にして全灰分量 6.70~18.40% に比較して極めて低い。

點(以下單に灰軟化點とす)は軟化點の高低を異にする 2 部灰分の含有割合の如何に左右される。同一産地同一炭層の石炭に於ても灰軟化點に或る幅のある範圍を有することとなる。各種石炭の灰軟化點を統計上よりみたのが

第2表である。浮沈分別により浮游部石炭の量約70%以上を示す種類の灰軟化點は統計上集中性を、それ以下の石炭では分散性の傾向が強い。

本邦炭、樺太炭は華北滿州炭に對比し軟化點が低い。米炭一種に比べても低い。代表的發生爐用炭とされる撫順炭は全灰分量低く、且つ灰軟化點は1300°C以上のものが多いが、本邦及び樺太産發生爐用炭には1300°C以上の種類が少なく、三美、雨龍、赤池、豐國等の各炭が1300°C以上であるのみである。獨逸に於ける用途別による灰分の熔融點規格によれば、加熱用炭及び發生爐用炭では1300°C(SK10)以上、据付汽罐用炭では1400°C(SK14)以上、機關用炭では1500°C(SK18)以上となつてゐる。

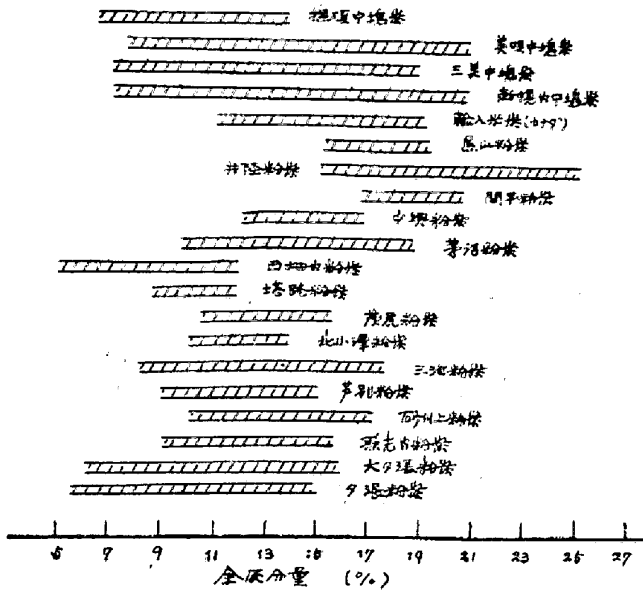
上記の如く同一炭にして灰軟化點の高低範圍を有することは全灰分量の變動に因るがためであるが、第1圖に示す如く全灰分量には石炭個々に個有である幅ある範圍を有してゐた。

### V. 產地別の原料炭、發生爐用炭の灰分化學組成及び軟化點

元來原料炭は粘結性の大きなることを要し、骸炭用原料の配合は堅固な塊骸炭を製すること、又灰分量の可及的に少ないものを製することに主目標がおかれる。従つて灰分の化學組成は特別の要求の場合を除きその如何は第二義的に考へられ勝ちである。しかしSiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO等の各成分が熔鐵爐滓の造滓に關係を有するのみならず、P, S, As, 及びK, Na, Zn, Cu等の各成分は直接間接に製鍊の上に、又銑質、鋼質に影響するところ尠なしとしない。原料炭個々に含まれる本來の鐵物質、灰分の化學組成を知悉しておくことは化學冶金の上からみても必要なことと考へられる。又灰軟化點は灰分の化學組成と密接な關聯を有する。よつて内外地産石炭27種、その内原料炭21種、發生爐用炭6種を供試し化學組成、浮沈分別による浮沈兩部石炭の兩灰分の化學組成の相異及び軟化點を調べた。供試した石炭類は特に炭層別にみたものではなく、且つ種類も少なく限

第2表 統計上よりみた各種石炭の灰軟化點分布

軟化點	石炭灰	夕張粉炭灰	大夕張粉炭灰	歌志内粉炭灰	砂川上粉炭灰	三池粉炭灰	茂尻粉炭灰	北小澤粉炭灰	芦原粉炭灰	西棚内粉炭灰	塔路粉炭灰	興南粉炭灰	輸入米粉炭灰	中興粉炭灰	井隆粉炭灰	開平粉炭灰	黒山粉炭灰	新幌内中塊炭灰	幌内中塊炭灰	三美中塊炭灰	太平洋中塊炭灰	雨龍中塊炭灰	赤池中塊炭灰	豐國中塊炭灰	彌生中塊炭灰	撫順中塊炭灰
SK04a, 1020°C						7												1								
SK02a, 1060°C		3				4																				
SK1a, 1100°C		21		1		2				1																
SK2a, 1140°C		10	2	4		1	1			5															1	
SK5a, 1180°C		4	12	6	2				3	3		1													1	
SK7, 1230°C		1	6	2	10				1	2															1	
SK9, 1280°C		3	1	1	3		2			1															1	
SK11, 1320°C					1		5			5															1	
SK13, 1380°C							4	3		1															3	
SK15, 1435°C							2																		2	
SK17, 1480°C							2																		3	
SK19, 1520°C							1																		2	
SK26, 1580°C																									5	
SK30, 1670°C																									4	
試料數計		4	2	3	4	22	14	18	11	7	12	1	3	13	8	5	40	16	30	11	76	26	13	6	7	38



第1圖 産地別石炭の灰分量範囲例

れた狭い範囲内であるが各々石炭間の相違なり傾向は明瞭となつた。

第3表 浮沈分別石炭の灰分の化学組成, 軟化點その他

	化学組成							軟化點		R	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	備考
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alkali	S	°C	SK			
新幌内中塊炭灰	b 38.92	10.93	20.34	18.01	5.49	3.74	2.75	1040	03a	1.56	1.91	微粉狀灰
"	c 60.21	3.04	23.63	7.30	1.59	3.50	0.71	1160	4a	5.43	2.54	
三美中塊炭灰	b 40.84	6.78	30.49	12.43	4.19	2.59	2.66	1300	10	2.81	1.23	微粉狀灰
"	c 56.49	6.67	27.89	4.09	2.65	1.84	0.33	1530	20	7.27	2.02	
"	b 41.70	7.68	30.50	12.25	4.73	0.93	2.14	1250	8	2.81	1.36	小塊狀灰
"	c 57.15	3.15	34.46	2.78	1.43	2.27	0.34	1610	27	9.51	1.65	
雨龍中塊炭灰	b 59.81	5.37	28.23	2.05	1.75	2.11	0.34	1410	14	7.82	2.11	粉末狀灰
"	c 58.81	9.68	21.75	3.82	2.04	3.61	0.25	1280	9	4.20	2.70	
撫順中塊炭灰	b 48.27	8.57	34.31	4.96	1.07	0.88	1.91	1460	16	4.75	1.40	微粉狀灰
"	c 52.98	6.31	34.26	4.05	0.39	1.28	0.75	1650	29	6.91	1.54	
開平粉炭灰	b 46.84	6.18	37.27	3.39	0.92	0.39	0.60	1250	12	7.73	1.25	小塊狀灰
"	c 51.88	5.70	35.28	2.45	0.80	0.33	0.55	1630	28	9.39	1.47	

(表註) b=浮游石炭部灰分, c=沈降石炭部灰分.

(1) 浮沈分別した石炭兩部に含まれる兩灰分の化学組成と軟化點

新幌内, 三美, 雨龍及び撫順等の發生爐用中塊炭4種開平粉炭の原料炭1種等を重比重液により浮沈分別した石炭兩部に含まれる兩灰分化学組成及び軟化點を検し, 且つ炭質内の鑛物質, ここでは灰分としてその分布状態を検索した. 結果を第3表に示す.

同一地産の石炭に於て, 浮游部石炭の灰分化学組成は沈降部石炭の灰分に對比して CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の含量が一般に高く, SiO<sub>2</sub> 量は低い. S, CaO は殊に浮游部石炭に著しく高く含まれてゐる. 新幌内, 三美の兩炭の場合に特にその關係が明瞭にみとめ得る. 又灰軟化點は浮游部石炭の灰分の方が沈降部のそれに比

べて低いのが普通である. しかし前項浮沈分別試験に於て例外の性質を示した雨龍炭では逆の關係にある. 中興炭の場合も雨龍炭と同様の傾向を有するものと推定される.

(2) 原料炭, 發生爐用炭の全灰分の化学組成及び軟化點.

全灰分の化学組成及び軟化點を調べた結果を第4~5表に示す. 先づ原料炭では, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は概して本邦炭に低く CaO は高い. 樺太炭は大體本邦炭と同様の傾向を有す. 大夕張炭, 夕張, 歌志内, 茂尻, 西柵内等の各炭には特に CaO が著しく高いものもみられる. SiO<sub>2</sub> は茅沼及び砂川上兩炭が極めて高い他に本邦外地炭ともに特に著しい差異をみとめられない. Alkali は本邦炭, 樺太炭に高い傾向があり, 殊に夕張, 大夕張, 茅沼, 北小澤, 芦別, 西柵内等の各炭には K<sub>2</sub>O の非常に高いのがある. S は大夕張, 歌志内, 茂尻, 三池, 高島, 中興井陘等の各炭に高く, 傾向として本邦及び樺太炭に割合

に高い種類が多いようである. P は歌志内, 神威, 北小澤, 芦別, 塔路, 興南, 開平等の各炭に高い. Cu, Zn, Mn 等については未判定であるが, As はすべての石炭に痕跡程度の含量がみとめられる. 又粘土類などに極微量含まれ且つ廣く分布する元素であるバナチンは大抵の石炭に痕跡か微量含まれてゐる.

發生用炭類の場合, 原料炭の場合と大略同様の傾向を示す. 三美炭を除き本邦炭灰分の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は撫順炭に比較して低く, CaO は著しく本邦炭に高く殊に新幌内には 22% といふ高含量を示すものがある. Alkali, 殊に K<sub>2</sub>O は撫順炭に比べて高く新幌内及び天浦兩炭の如きは高率を示す.

軟化點は本邦及び樺太兩炭の場合に滿華炭及び米炭に

比べて低い傾向が大きい。

第4表 各種原料炭の灰化学組成と灰軟化點

石炭銘柄	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P	S	As	軟化點 SK	備考
夕張粉炭	54.47	5.50	29.44	3.32	2.27	0.98	2.53	0.56	0.40	tr	3a-	
〃	51.41	5.10	21.62	8.82	2.44	4.13	3.58	0.22	0.76	tr	2a	
大夕張粉炭	43.09	8.08	20.59	14.44	5.64	0.31	5.08	0.23	2.00	tr	2a	洗別口洗
〃	49.92	5.02	25.07	7.25	3.14	4.61	3.09	0.50	0.50	tr	2a	
歌志内粉炭	49.44	7.81	22.35	7.74	3.28	0.29	7.37	0.74	1.03	tr	1a	
〃	50.59	6.75	29.69	6.59	2.52	1.20	2.68	0.84	1.22	tr	6a	
砂川上粉炭	72.39	6.75	19.36	0.34	0.82	—	—	0.21	—	tr	11	
茂尻粉炭	48.75	6.17	24.90	7.77	2.29	3.22	2.92	1.02	1.30	tr	7	
〃	52.08	5.55	26.74	6.15	2.40	0.23	1.19	—	—	tr	5a	
神威粉炭	51.96	6.17	25.64	5.04	1.85	3.11	3.35	0.61	0.90	tr	7	
茅沼粉炭	65.46	6.40	17.46	0.56	0.88	4.98	4.23	0.18	0.07	tr	9	特
〃	71.32	6.11	16.84	0.37	0.64	2.11	2.39	0.18	0.07	tr	5a+	
〃	71.92	5.56	19.96	0.29	7.46	0.21	0.63	0.02	0.02	tr	8+	
中興粉炭	50.62	9.43	27.56	3.58	1.09	1.78	3.09	1.67	1.07	tr	13-	切込
〃	43.80	9.53	30.50	5.85	2.22	0.58	2.23	0.15	1.11	tr	6a+	
井原粉炭	49.24	8.66	29.41	4.05	1.68	0.53	3.77	0.11	0.69	tr	8	切込
〃	48.50	6.41	31.42	6.09	1.56	1.53	2.37	0.10	0.61	tr	14	
開平粉炭	54.50	6.35	28.68	2.14	1.66	2.18	2.36	1.87	0.30	tr	20	特
〃	48.64	5.56	37.77	3.18	1.27	0.59	1.36	0.91	0.24	tr	16	
黒山炭	53.22	6.95	22.69	0.51	3.19	0.74	3.19	1.81	0.10	tr	18	切込
山東炭	41.25	21.75	26.09	4.35	0.97	1.64	2.02	0.12	1.51	tr	12+	
北小澤粉炭	60.42	5.96	26.30	0.18	1.40	2.24	1.98	0.82	—	tr	11-	
芦別粉炭	53.76	6.75	28.46	4.55	1.30	1.78	1.49	1.94	0.76	—	3a-	特切込
西柵内粉炭	45.22	9.43	27.07	7.65	3.80	3.92	2.46	0.37	0.70	—	1a-	
塔路炭	56.32	6.95	29.06	2.06	1.66	0.69	1.43	0.63	0.73	tr	8	
興南炭	28.40	4.79	24.14	2.33	2.47	1.29	2.52	0.71	0.16	tr	4a	
名好炭	64.84	4.90	29.39	2.58	1.45	3.50	2.15	0.45	0.06	tr	9+	
輸入米炭	57.76	4.09	29.67	2.87	1.20	—	—	0.35	0.60	—	15	
〃	55.69	1.64	27.24	4.83	1.88	—	—	0.96	1.23	—	16	
〃	57.50	5.89	31.26	1.55	0.98	—	—	0.20	0.20	—	13+	
〃	56.70	5.00	22.81	8.42	2.30	—	—	0.29	0.59	—	10	
〃	60.64	3.22	27.11	4.05	2.17	—	—	0.08	0.24	—	17	
高島粉炭	46.71	7.14	26.08	9.89	2.69	—	—	0.385	1.99	—	4a	月平均値
〃	42.31	7.45	25.35	11.95	2.73	—	—	0.456	2.82	—	3a	
三池粉炭	42.74	10.77	14.58	15.59	2.26	—	—	0.093	2.64	—	1a-	
〃	43.25	9.98	18.25	15.03	2.43	—	—	0.230	3.66	—	1a-	

第5表 各種發生爐用炭の灰化学組成と灰軟化點

石炭銘柄	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P	S	As	軟化點 SK	備考
新幌内中塊炭	31.76	10.72	21.93	22.69	1.48	3.63	2.54	0.94	—	tr	<5a	
〃	30.60	7.92	19.18	22.05	5.52	1.84	6.44	1.18	0.03	tr	<1a	
〃	44.40	7.52	23.40	12.86	3.62	4.19	2.88	0.59	1.03	tr	2a	
幌内中塊炭	57.50	5.88	24.00	7.85	2.59	0.89	—	—	1.21	tr	3a	
赤平炭	56.54	5.12	22.44	4.23	2.27	3.67	4.40	0.49	0.59	tr	1a	
〃	48.84	7.80	22.90	8.29	3.25	0.19	2.42	—	—	tr	7	
撫順中塊炭	48.46	11.77	29.42	2.54	2.84	1.95	—	—	0.75	tr	4a	
〃	61.02	2.07	33.04	1.45	0.67	1.07	—	—	0.04	tr	10	
〃	52.36	6.42	35.64	2.24	0.76	1.42	—	—	0.68	tr	2b-	

(3) 特に石炭散炭及び灰分中の S, P に就て

石炭内に含まれる S の化合形態、分布状態は産地種類により相異なるものであるが、一般に Pyritic-S, Organic-S, Sulphate-S の如く分別され考へられてゐる。(3)(4)(5) Pyritic-S は Pyrite 或は Marcasite として含まれるもので、その石炭内分布は石炭の種類により著

しく異なり、石炭を単に破碎することにより又洗炭により容易に除去できるものと然らざる状態で介在する。Pyrite は火床又は發生爐内で FeS となり Clinker を生成しやしい一因となり易いと言はれ、その含量の高い石炭は觀迎されない。Sulphate-S の大部分は Pyrites の風化により生じたもので炭層風化帯に多いと言はれ

る。又 Ca-Sulphate, Gypsum 等は非風化帯の炭層 Joints, Cleavages 等に多く介在し, Pyritic-S と反對に發熱量を低下せしめる因となる。Organic-S は Pyritic-S に次いで重視さるべき S であり, 全 S に対する割合は石炭の種類により相違するが大略石炭中の全 S の 1/2 を占むるのが普通であると言はれる。山田, 澤田兩氏<sup>5)</sup>に據れば, Pyritic-S 化合物は 400°C で分解し SO<sub>2</sub> を發生し, Sulphate-S 化合物は 550~600°C で分解し, 又 Organic-S は 600~800°C で分解を始めると報じてゐる。

J. Hiles & J. K. Thompson 兩氏<sup>6)</sup>並びに Armstrong & Himus 兩氏<sup>7)</sup>等の紹介報文に據れば, Pyritic 或は Organic-S のいづれであつても石炭中に含まれる S の約 1/2 は骸炭に残留し, それは高温度で Organic-S の S が炭素へ固溶する又骸炭表面に S が吸着されるがためであると説明されてゐると記述してゐる。又それ故に石炭を洗滌することは Pyritic-S 量を減少せしめるが低硫黄の骸炭を製するには充分でない。褐炭及び瀝青炭を 700~1100°C で骸炭化する場合に酸化條件では S の放出が 700°C. 以上でやみ, 水素及び窒素氣流中では S 除去が高いことを記してゐる。

斯様である故に原炭の工業分析上の全 S 量のみから石炭の價値評價することは充分でなく, 骸炭化或は燃焼後に骸炭内に又灰分に固定残留する S 量を嚴密には重視する必要がある。N.N. Chatterjee 氏<sup>4)</sup>は特にこの點から印度 Assam Khasi Hills に於ける Eocene, Tertiary-age の産地別の三種粘結性石炭類について, 骸炭化及び燃焼の際の S の變化状態を詳細に検討し, 残留 S 量の大小が冶金用原炭の價値評價の一尺度であらねばならぬことを指摘してゐる。

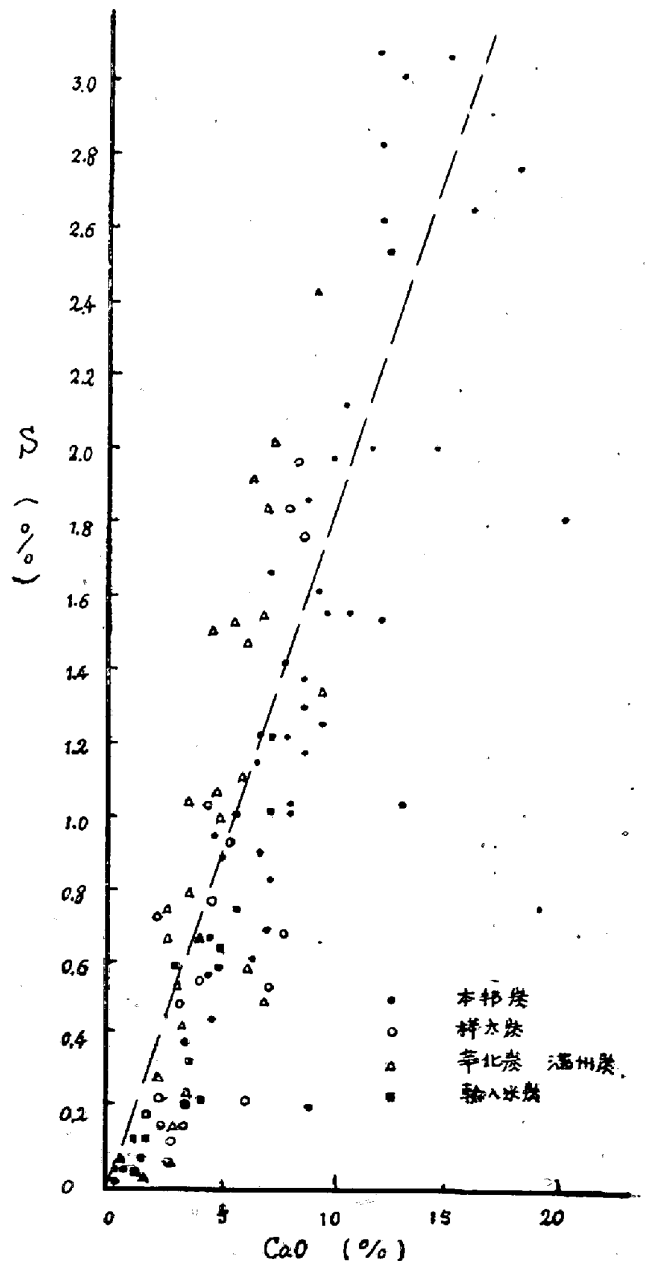
筆者は同様の觀點から, 石炭及び骸炭の灰分に含まれる S 量について, 特に他成分との關係に於て調査した。結果を第 2~3 圖に示す。

各地産石炭類を通じ又骸炭には, CaO 量に正比例して灰分中 S 量が高まる傾向のあることを見出した。CaO 分の高い石炭及び骸炭ほど固定すると考へられる残留 S 量は高い。MgO との間にも同傾向を僅かにみとめ得るが CaO 量の大小が支配的である。その他成分の間には何等同じ關係をみとめ得ない。N.N. Chatterjee 及びその他の諸氏は CaO 量と残留 S 量との關係について特に言及してゐないが, 本結果から石炭に含まれる CaO 量が, 原炭内 S の化合形態の如何に拘はらず残留 S 量を左右する最大因子であると判断できる。

骸炭或は灰分中に残留する S の固定形態が問題とな

るが, CaSO<sub>4</sub>, CaS 又はその他化合物のいづれであるか明白でないが CaO と主に化合し固定するものであると推定される。特殊用途の要求から石炭ブリケット内の S を固定 (Fixation) する方法について研究された山田, 澤田兩氏<sup>5)</sup>に據れば, BaO 及び CaO は石炭に添加し S を固定するためには 900~1000°C 以下では効果がある, これは CaSO<sub>4</sub> 或は BaSO<sub>4</sub> を形成するためであるとの推定を報じてゐる。この點からも Ca-Sulphate として固定化が起こるものと推考される。

灰軟化點の低い本邦炭の場合, 發生爐内に石炭とともに CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 或は CaO を投入し灰滓の軟化點を高めると同時に S の固定化を計る方法も考へられるが, 發生爐内燃焼帯の温度が約 1370°C と言はれるから



第2圖 石炭灰分中の S と CaO との關係

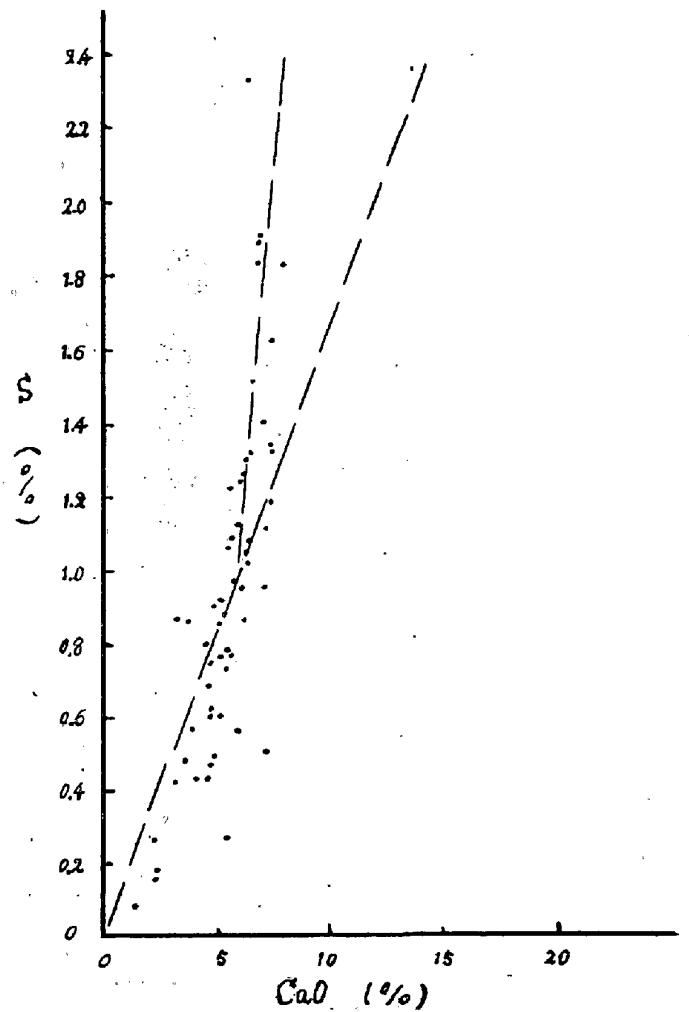
固定化の効果程度には疑問がある。熔鑛爐，キュボラ爐等に骸炭が装入される場合，固定した S がどのような舉動をとり，又その多少が銑質にどの程度の影響を及ぼすものかについては今後検討を要する。

第6表に，各種石炭単味及び配合炭を骸炭化した際の灰組成中の CaO と S との関係例として工業分析とともに参考までに表示した。

次に磷分に就て記す。熔鑛爐吹製に於て原料中の P の 90% 以上は銑に移行すると言はれ，トーマス銑用骸炭を別として原料炭灰分中の P 量は従つて銑質或は又鋼質に影響する結果となる。可及的に低磷であることが望ましい。本溪湖の低磷粘結炭は，同炭田 17 炭層中の上下層に點在する低磷且つ低硫黄の理想的骸炭用炭であることは周知のことである。又英國 Canforh 製鐵所に於て低磷骸炭 (V.M.=2.41, F.C=83.40, Ash=14.19, S=0.40, P=0.010, Cal=6372) の主原料とされると言はれる同國 Durham 粘結炭は極めて低磷であると言はれる。又骸炭用石炭として有名な米國の Connelsville 炭田の最下層の石炭は平均 0.0094% P (その低磷骸炭は P 平均 0.010%) と言はれる。

本研究に供試した石炭のすべては斯様な低磷炭としての種類ではないが上記の見地から特に検討してみた。

P は歌志内，神威，北小澤，芦別，塔路，興南，中興開平等の各炭に高く，滿華炭及び輸入米炭には低いものが多い。P は炭質内で磷酸アルミナ又は磷酸石灰とし



第3圖 骸炭の灰分中の S と CaO との関係

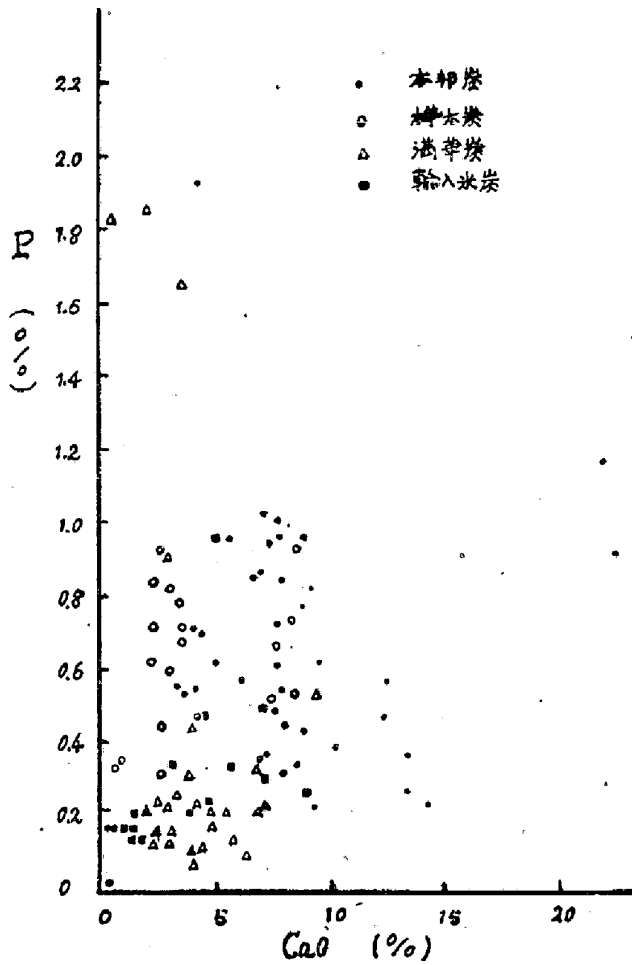
第6表 各種石炭単味及び配合炭を骸炭化した際の灰組成中 CaO と S との関係例

石炭の類種	種別	工業分析				S	粘結度	發熱量	灰の組成								備考
		水分	灰分	揮發分	固定炭素				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P	S	
本溪湖	石炭	0.3	16.8	20.4	62.5	1.11	1.5	—	48.16	39.70	5.40	2.78	0.96	—	0.311	0.32	臺灣
	骸炭	0.4	20.1	1.7	77.8	—	—	—	46.98	38.62	6.77	3.00	0.86	—	0.338	0.42	
頂双溪	石炭	0.9	13.2	34.4	51.5	1.11	—	—	57.22	24.67	8.82	2.09	0.83	—	0.310	0.13	〃
	骸炭	0.2	19.2	0.4	80.2	0.94	—	—	57.60	23.23	10.58	2.16	0.87	—	0.196	0.15	
山羊	石炭	1.4	11.9	36.0	50.7	1.05	—	—	56.04	22.69	12.94	2.56	1.17	—	0.465	0.42	〃
	骸炭	0.4	17.1	0.3	82.2	0.99	—	—	55.56	24.11	12.12	2.08	1.27	—	0.179	0.22	
茂尻	石炭	1.3	18.4	35.3	45.0	0.83	1.4	6817	52.86	26.78	9.16	5.84	1.82	—	0.608	0.89	〃
	骸炭	0.3	25.5	0.9	73.3	—	—	—	54.88	25.15	6.95	6.05	1.92	—	0.603	0.86	
No.1	配合炭	1.5	13.3	33.4	51.8	0.81	—	7122	49.14	29.23	6.17	6.71	1.76	1.20	0.463	1.44	月均
	骸炭	0.6	19.3	1.1	79.0	0.79	—	6552	49.05	29.11	7.99	6.26	1.85	1.29	0.440	1.17	
No.2	配合炭	1.0	13.9	30.4	54.7	0.60	—	7299	46.53	30.09	7.80	6.74	1.87	1.13	0.373	1.56	〃
	骸炭	0.5	18.9	1.4	79.2	0.88	—	6483	46.82	29.94	10.39	6.37	1.79	1.09	0.445	1.05	
No.3	配合炭	1.3	12.9	31.6	54.2	0.66	—	7178	50.16	20.30	6.15	5.14	1.78	1.33	0.573	1.20	〃
	骸炭	0.7	18.0	1.1	80.2	0.61	—	6454	48.12	29.40	8.08	5.22	1.81	1.34	0.570	0.98	
No.4	配合炭	1.5	14.0	31.5	53.0	0.71	—	7107	51.92	31.00	5.69	3.82	1.85	1.43	0.523	0.87	〃
	骸炭	0.6	19.8	0.9	78.7	0.67	—	6372	51.77	29.66	7.47	4.01	1.69	1.30	0.576	0.66	

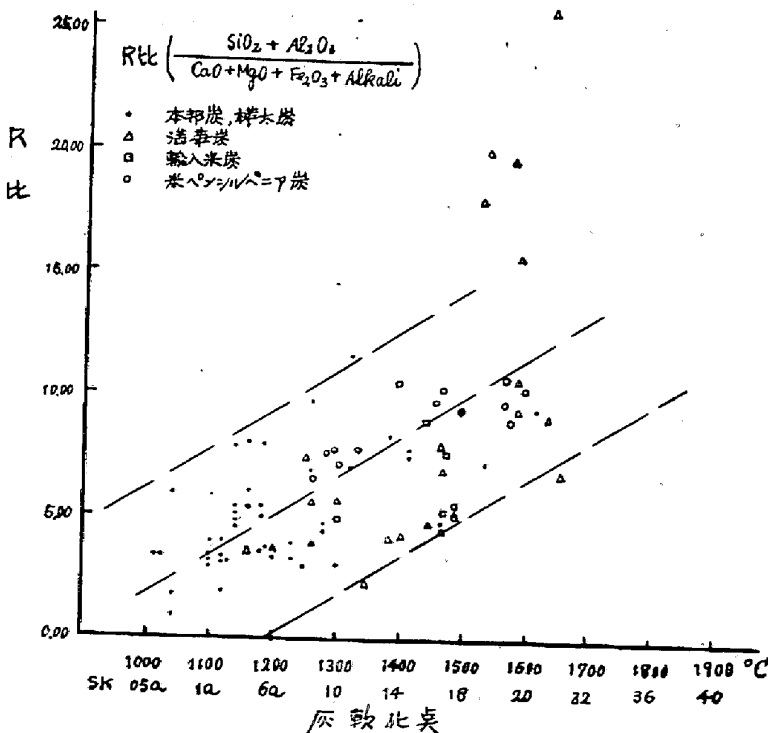
て含まれるものと一般に考へられてゐる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間には特定関係をみとめない。又 CaO 量との間にも第4圖に示す如く CaO と S との場合ほどの明確な正比例

関係をみとめ得ないが微かに CaO 量増加に伴ひ高まる傾向を示す。

(4) 灰化學組成と軟化點



第4圖 各種石炭の灰分中の P と CaO との関係



第5圖 R 比と軟化點との關係

灰の軟化點は、炭質内に分布する鐵物質の種類、含有割合に、灰の化學組成に關聯を有し、その如何によつて高低を示すことを前記した。耐火度測定の三角錐法(小型)により本邦、樺太、滿華炭及び輸入米炭等の灰分について測定した軟化點と、酸性成分 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) と鹽基性成分 ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Alkali}$ ) との比 (R) との間の關係を求めた結果を第5圖に示す。なほ同圖に當所測定値の他に參考までに Oscar-Palmenberg 兩氏<sup>5)</sup> がペンシルバニア炭について測定した結果を記入した。

第5圖から識らるゝように、一般傾向として本邦炭及び樺太炭は滿華炭に比べて低く、輸入米炭に對比しても低いものが多いことが解る。R 比と軟化點との關係は R 比の大きい灰の軟化點は高い傾向を明かに示すが或る幅を有す。R 比から或る近似値を求め得るが絶対値は實測による他ない、同一地産石炭の場合には略ぼ直線的な幅の狭い關係がある。R 比 15.0 以上の△印三點は撫順炭の値であり、同炭の灰軟化點の最高は SK 29 程度ですべての同炭灰の値はその以内にある。

### VI. 灰分量と石炭諸性質との關係

全灰分は大別して軟化點、化學組成を異にする2部の灰分を包含し、同一産地石炭に於ても兩部灰分の割合及び全灰分量には炭層或は採炭個所の相違により大なり小なりの變動が存すること、全灰分量には夫々個有の範圍を示すことを前述した。

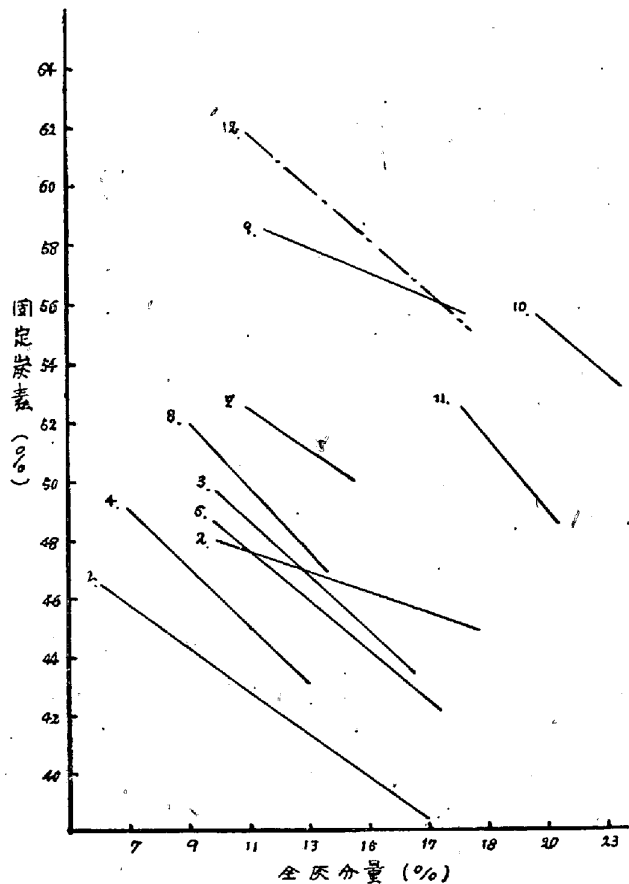
灰分量及び水分が發熱量に及ぼす影響程度、それ等三者間の關係、又純炭發熱量等について從來より検討され明かとされてゐる點が多い。例へば、新井孝氏<sup>6)</sup> は多數の本邦産瀝青炭並びに褐灰の發熱量に就て研究され、燃料比4以下水分6%以内の石炭類に適用して「ボンブ」熱量計の實測値に近い發熱量を求め得る計算式、 $Q = 88 - 2M' [100 - (A + M)]$ ,  $M' = (M/100 - A) \times 100$ ,  $A = \text{Ash}$ ,  $M = \text{Moisture}$ , を提示した。

筆者は工業分析上の灰分量、發熱量、固定炭素、揮發分、水分等、又灰軟化點の諸性質が、各種の銘柄石炭個々の場合に斯様な灰分の變化程度にどのような範圍で影響されるものであるかを實際に使用する上から必要と考へ灰分量と諸性質との關係、各種石炭相互の差異を検索した。對象とした石炭の主な種類は、新幌内炭、歌志内炭、茂尻炭、芦別炭、茅沼炭、砂川上炭等の北海道産、北小澤炭、塔路炭の樺太産、開



平炭、中興炭、井陘炭等の華北産及び輸入米炭等である。

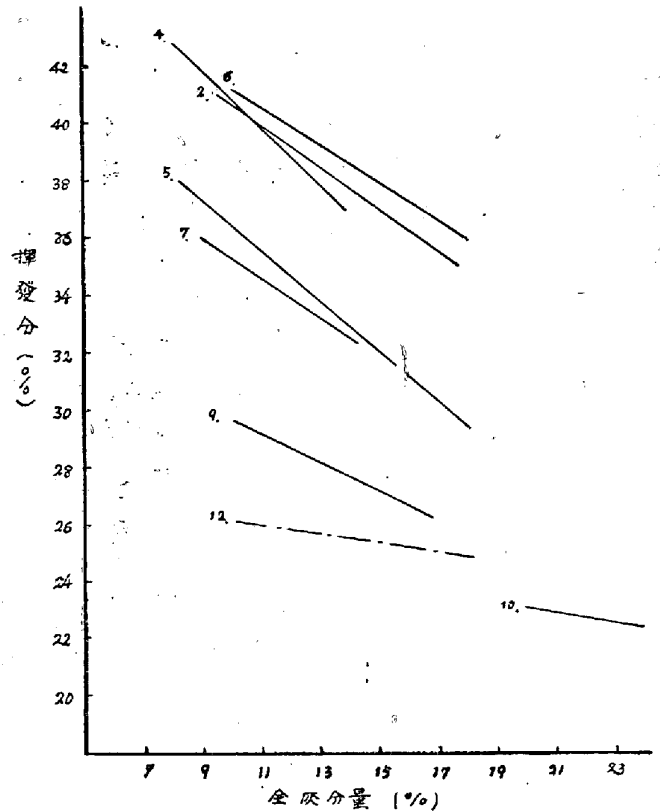
方法としては多くの場合に測定値が一直線にのらず分散するために、同一産地石炭の數多くの試料について圖示した灰分量對諸性質の關係圖から平均直線を求め、個々石炭のそれ等平均直線を同一圖に圖示することとした。即ち第 6~9 圖の結果となつた。



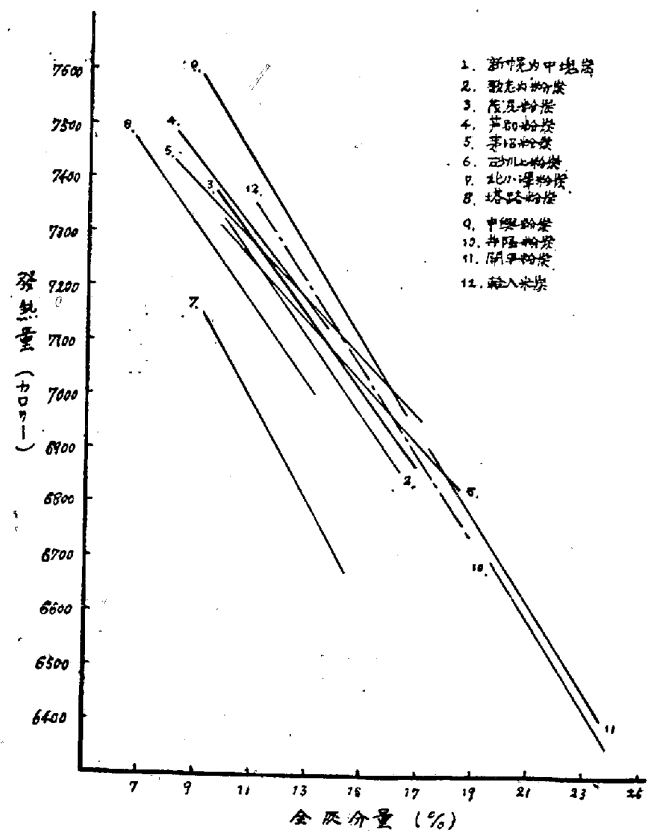
第 6 圖 灰分量と固定炭素との關係

灰分量と固定炭素との關係は、すべての石炭に於て反比例する。各種石炭間では高度瀝青炭に屬する本邦産炭は固定炭素低く揮發分が高い。樺太産 2 種がそれ等に次ぎ、強粘結性半無煙炭に屬する華北の中興及び井陘兩炭並びに輸入米炭等は固定炭素高く揮發分低い。開平炭は灰分量が著しく高いために固定炭素は割合に低い。兩直線群の角度は 1, 2 例外を除き大體同等である。

灰分量と發熱量との關係は、灰分量増加に反比例し發熱量を低下する。個々石炭の平均直線の横軸に對する角度は概略同等であり、北小澤炭を除き直線群が互に密集する。その點から發熱量は、固定炭素、揮發分、水分等に影響さるゝこと輕微にして灰分量の大小に支配さるゝものたるゝことが明瞭である。水分と灰分量との間には多くの種類で特定關係なく分散が甚だしかつた。灰分量と



第 7 圖 灰分量と揮發分との關係



第 8 圖 灰分量と發熱量との關係

灰軟化點との關係は、灰分量増加とともに軟化點の高まるのが普通である。しかし第 9 圖に識らるゝ如く逆に低くなる傾向の石炭がある。輸入米炭、中興炭及び北小澤

炭の場合が逆関係にあり、このような石炭では浮沈分別による浮遊部石炭灰分の軟化點が沈降部石炭灰分に比べて高い性質を有してゐる。又三美炭の如く全く特定關係なく著しく分散する種類もみられる。これ等は炭質、炭層の特質又特異性によるものと考へられる。

**VII. 結 言**

本邦産、樺太産、滿華産及びカナダ産の製鐵鋼用各種石炭類に就て、比重 1.34 の鹽化カルシウム重比重液による浮沈分別法により炭質内に於ける灰分分布状態、灰分の種類、灰分量、灰分の化學組成並びに灰軟化點を明かとし、又分別を行はざる石炭の全灰分の同上性質を検した。又灰軟化點、灰分量、發熱量、固定炭素、揮發水分等の諸性質の間の關係を調べ明瞭とした。

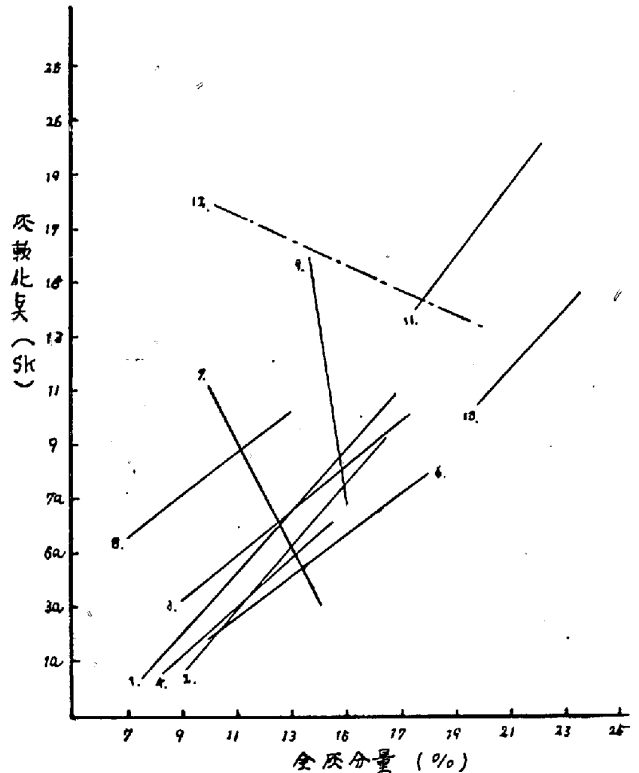
本報告は日本鋼管研究所長菊池浩介並びに前所長藤原唯義兩氏の御懇篤なる御指導により成つたもので、茲に滿腔の謝意を表す。又化學分析を擔當した當所化學研究課の諸氏に對し深く感謝の意を表す。

(昭和 24 10 月寄稿)

**文 献**

- 1) 岡新六氏; 石炭.
- 2) 澤田, 森川, 山本氏; 燃協誌, 昭和 16 年, 20 [228], 811,
- 3) A.C. Fieldner & W.A. Selvig 氏; Fuel in Science & Practice, Vol, XVIII, No2, 56
- 4) N.N. Chatterjee氏; Fuel in Science & Practice, 1940 Vol. XII, Jan-Dec.
- 5) 山田, 澤村氏; Fuel in Science & Practice,

- 1939, Vol, XVIII, 119.
- 6) J. Hiles & J.K.Thompson; Fuel in Science & Practice, 1939, Vol.XVIII, No.8, 225.
- 7) Armstrong & Himus; Chemistry & Industry, 1939, 10. 543.
- 8) Oscar & Palmenberg; Ind. Eng. Chem., 1939, 31 [8], 1058.
- 9) 新井孝氏; 燃協誌, 昭和 14 年, Vol. 559, 343



第9圖 灰分量と灰軟化點との關係

**製鋼用ノズル・ストツパー煉瓦について**

(昭和 24 年 4 月本會講演大會にて講演)

錦 織 清 治\*・丹 羽 庄 平\*

**ON THE NOZZLE AND STOPPER FOR STEEL MAKING (I)**

*Seiji Nishigori & Shohei Niwa*

Synopsis : We compared the superiority of the three different types of stopper and nozzle of the same quality after using them in practice and found the proper values of porosity, refractoriness and load softening point among various safety range conditions of them.

\* 新大同製鋼株式會社