

## コークスの反応性に關する研究

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

城 博\*・井田 四郎\*・雪浦 浩\*

### SOME STUDIES ON REACTIVITY OF COKE

*Hiroshi Jo, Dr. Eng., Shiro Ida and Hiroshi Yukiura*

#### Synopsis:

Using the some apparatus as mentioned in the first report, (Yawata Technical Research Report, no. 4, 1951) reactivity of coke was examined with a test piece of 55mm angle coke for the passing amount of CO<sub>2</sub> at 10l/hr. In order to explain the correlation between heating velocity and reactivity, an experiment was made this time, having the temperature of the experimental furnace raised up to 1,200°C from 20°C, and it was proved as a result that during the time ranging from 4 hours to 8 hours, reactivity of coke received no noticeable change. In case, therefore, such coke as made by mixing coke breeze with coking-coal was heated up to 1,200°C for 6 hours, reactivity of coke without coke breeze was found rather high as compared with that of coke containing coke breeze.

#### I. 緒 言

第1報<sup>1)</sup>に紹介した装置を用いて、今回は前報で未解決の點、すなわち、コークス試片の加熱速度がコークスの反応性にどのように影響するか又コークス製造に當り原料石炭に配合する粉コークライト、粉コークス、無煙炭の粒度及び配合割合が同じく反応性にどんな關係を持っているかを特に考究した。

#### II. 實 驗 經 過

##### (1) 實験の方法

前述の如く、第1報の装置を用いて實験した。すなわちコークス試片を従来より遙かに大きい55mm角として、この試片1ヶを實験に供し、反応性の表示法としてはCO/CO+CO<sub>2</sub>(%)を採用した。又赤熱コークス試片に通ずるCO<sub>2</sub>は前回同様に10l/hrである。

##### (2) 加熱速度と反応性との關係

この關係については多くの研究<sup>2)</sup>があるがいずれもコークス粒度は概ね3mm以下のものを少量用い、従つて加熱速度も高爐操業における加熱速度に較べて頗る速く、これらの實験では反応性は加熱速度によつて可成違つてゐる。第1報の實験では一定加熱速度の下では反應溫度が、1,200°C以上においてはコークスの種類は異つても反應性は大差なく、反應性は1,200°C以下で問題になることを確認した。高爐においてコークスが裝入さ

れて概ね1,200°Cに達するまでの時間は4~8時間と考へて大過ないので前記の實験方法でコークスの溫度を20°Cから1,200°Cまで上昇せしめる時間を4,6及び8hrsに變えて、この範圍の加熱速度による反應性の變化を吟味してみることにした。試料としては富所洞岡工場製コークス及び罐燒試驗法にて製造した米炭單味コークスを先ず用いた。第1表はこれら2種コークスの性狀及び各溫度における反應性である。第1圖はこの結果から反應性と溫度との關係を圖示したものである。これらの圖表をみると明らかであるようにいずれのコークスも加熱速度の反應性に及ぼす影響は見受けられない。ただコークス別の反應性には相當の相異が認められ800°Cから1,000°Cの間では米炭コークスの方が著しく小であり、それ以上の溫度ではこの相異は漸次小となつてゐる。以上の結果から實際高爐操業ではコークスの加熱速度は反應性に格別影響ないと考へて差支えなからう。

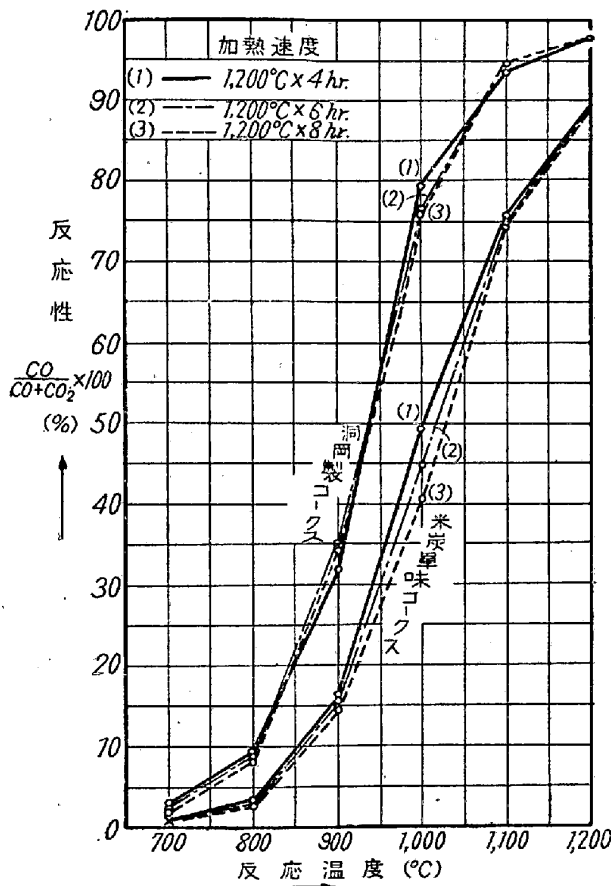
##### (3) 各種コークスの反應性

以上の如く1,200°Cまでの加熱時間を4~8hrsと變えてもコークスが同じであれば反應速度は格別變化しないことが判明したので試験用電氣爐の壽命等實験上の都合から加熱時間を6hrsに一定として、各種コークスの反應性を比較した。試料としては當所製の普通コークス4種及び罐燒法で製造した中央炭單味コークス、北松

\* 八幡製鐵所、技研

第1表 コークスの性狀及び反應性の比較

コークス の種別	工業分析 (%)			加熱速度 (20°C~1200°C に要した時間)	反應溫度と反應性 CO/CO+CO <sub>2</sub> ×100 (%)						潰裂 強度 (%)	氣孔率 (%)
	灰分	揮發分	固定 炭素		700°C	800°C	900°C	1,000°C	1,100°C	1,200°C		
洞 岡 製	15.21	1.80	82.09	1,200×4	2.3	9.3	32.2	79.3	93.5	94.7	91.85	44.86
				1,200×6	2.4	9.2	35.0	76.8	93.5	97.3		
				1,200×8	2.0	8.7	34.6	76.0	94.5	97.5		
米 炭 單 味	8.50	2.19	89.31	1,200×4	1.3	3.2	16.2	49.2	75.7	89.0	95.09	41.85
				1,200×6	1.2	3.1	15.5	45.1	75.1	89.0		
				1,200×8	1.15	2.8	14.3	41.2	74.4	86.0		



第1圖 加熱速度と反應性の關係

炭單味コークス計6種を選んだ。第2表及び第2圖はこれらの結果を纏めたものである。これを見るに、コークス中で1,000°Cまでの反應性は北松炭單味コークスが最も低く、中央炭單味コークスが最も高い。この兩コークスの間に當所製コークス4種がはまつており、その順位は、東田製コークス No. 1 > 洞岡製コークス No. 2 > 東田製コークス No. 2 となり、4種コークスの中では東田製コークス No. 2 が1番反應性が低いことが判明した。しかし1,000°C以上になると反應性はいずれのコークスも既述の通り接近して来る。

(4) 原料石炭に粉コーライト、粉コークス及び無煙炭を配合して得たコークスの反應性

従來實驗室的に原料石炭に、金屬鐵、炭酸ソーダ、酸化鐵、カオリン等を少量加えて製造したコークスの反應性についての研究<sup>3)</sup>はあるが、コーライト、粉コークス及び無煙炭等を原料石炭に配合してコークスを製造する時これらの配合物の粒度、配合割合がコークスの反應性にどんな影響を興えるかについては明確でない。それでこの點を次の試料コークスについて吟味してみた。

i) 基炭(中央炭80% 神林炭20% 配合)に粒度0.3mm, 1.5mm, 3mm 以下のコーライトをそれぞれ5~20% 配合して製造したコークス。

ii) 上記基炭に0.3mm 以下の粉コークス或は1.5mm 以下の無煙炭を3~20% 配合して製造したコークス。

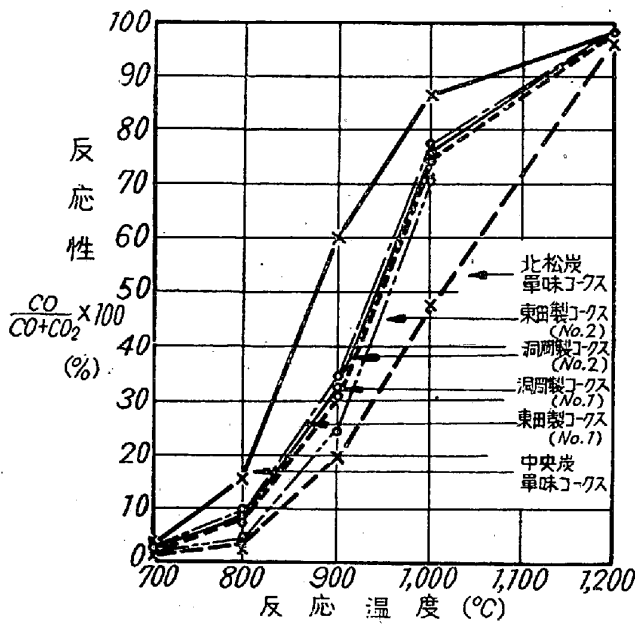
この場合コーライトは高松炭を原料とする中揮發分コーライトであり、粉コークスは當所製、無煙炭は田川無煙炭をそれぞれ配合した。

i) のコークスすなわちコーライトの粒度を3mm, 1.5mm, 0.3mm 以下にそれぞれ粉碎し前記の基炭に5~20% 配合して罐燒法にて製造したコークスについてその反應性を調べた。結果は第3表、第3圖で、圖に示すように1,000°C までの反應性は0.3mm 以下のコーライトを配合した時が最も小であり次が1.5mm で3mm 以下の時が最も大である。しかしその相異も1,000°C 以上になると次第になくなって行くことはこれまでと同様である。しかしして基炭に對して5% 配合まではコークスの反應性は基炭のコークスに較べて低くなつてゐるが、それ以上配合すると大になる傾向を示している。

次に前記基炭にコーライトの代りに粉コークス(0.3mm 以下)及び田川無煙炭(1.5mm 以下)を3~20% 配合し同じく罐燒法にて得たコークスについて反應性を測定した。結果は第4表、第4圖の通りでいずれも3~5%

第2表 各種コークスの性狀及び反應性

コークスの種別	配合比 (%)				工業分析 (%)				氣孔率 (%)	潰裂強度 (%)	反應溫度と反應性 CO/CO+CO <sub>2</sub> × 100 (%)				
	米炭	印度炭	北松松	コークライト	粘結灰	灰分	揮發分	固定炭素			700°C	800°C	900°C	1,000°C	1,200°C
洞岡製コークス (No.1)	21.3	11.4	21.3	0	46.0	14.92	2.11	83.97	44.51	92.00	2.4	9.6	32.8	75.3	97.5
洞岡製コークス (No.2)	22.0	11.0	21.1	0	45.9	15.14	2.99	81.87	47.44	91.26	2.1	9.2	30.7	75.0	97.5
東田製コークス (No.1)	18.36	8.9	18.39	7.81	46.54	15.73	2.00	82.27	43.53	92.23	2.8	9.7	34.	75.8	97.5
東田製コークス (No.2)	16.56	9.26	18.39	6.57	49.22	15.66	2.07	82.27	42.29	92.47	1.5	5.6	24.9	70.5	96.5
北松炭味コークス	0	0	100	0	0	25.04	1.65	73.31	43.28	94.23	1.5	5.3	20.1	48.6	96.4
中央炭味コークス	0	0	0	0	100	15.90	2.44	81.66	48.73	70.81	3.2	15.6	60.1	87.1	97.5



第2圖 6種コークスの各溫度における反應性

配合すれば基炭コークスに比して反應性は小となり、それ以上配合すると反對に大となる。又兩者を比較すると粉コークスを配合した場合の方が無煙炭よりも反應性は低い。かくの如く粒度の小さい粉コークライト等を適量原料石炭に配合して製造したコークスは反應性が低くなり本研究内ではコークライト 0.3mm 以下のもの 5% 配合したものが最も小である。しかして潰裂強度と反應性との關係をこれらのコークスについて吟味すると第5圖のようになり、反應性の低いものほどコークスとしての潰裂強度は高いという密接な關係が認められ、このことは第1報で述べたところと合致している。

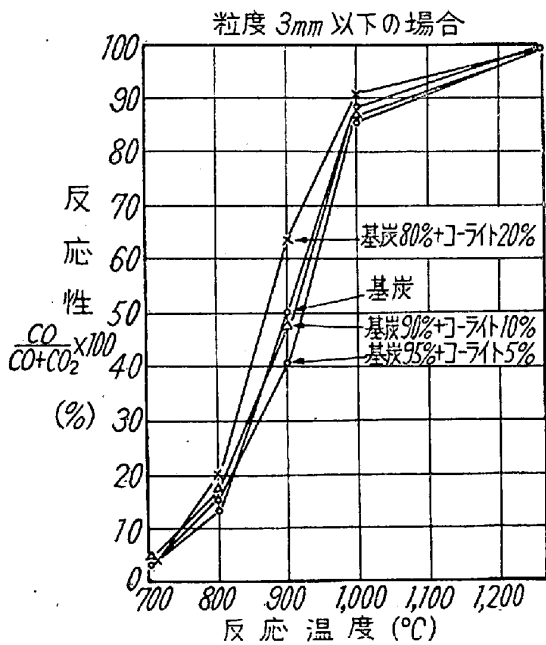
### III. 考 察

今回をもつてコークスの反應性に關する研究を一應終了するので冶金用コークスとしての觀點から反應性について二、三の考察を試みたい。前報においてコークスとしての潰裂強度は相當に違つていても  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$  の反應は反應溫度 1,000°C 以下では可成違うが 1,200°C 以上では接近して差異が殆んど認められなくなることを確認し今度もこの點をより明確にした。周知の如く上記の反應は高爐では Carbon solution と呼ばれ、コークス製造面ではコークスの反應性と稱している。著者等が反應性の研究で取扱つた範圍のコークスについては、この反應は反應溫度 1,200°C 以上では殆んど差異のなかつたこと並びに 1,200°C 以下では潰裂強度の高いコークスほど小であることを知り、さらにこの反應は高爐内で直接還元を促進するので嫌われていること等から潰裂強度が高く反應性の低いコークスが冶金用コークスとしては望ましいのではないかと先に提案した。一方高爐では反應性の外に羽口における燃え具合すなわちコークスの燃焼性をも見逃し得ない。この點について潰裂強度の非常に異なるコークス3種を選定して燃焼性を測定すると第1報の第3表の通りである。高爐羽口附近のコークスの溫度は正確にはわからないが概ね 1,500°C と假定すると 1,400°C における上述第3表の燃焼性試験も一應參考になると思われる。この結果を見ると特別に燃え難いコークスは別として普通に使用されているコークスについては燃焼性は殆んど差異を認め難く従つて實際高爐使用面ではやかましく論ずる必要はないのではないかと考

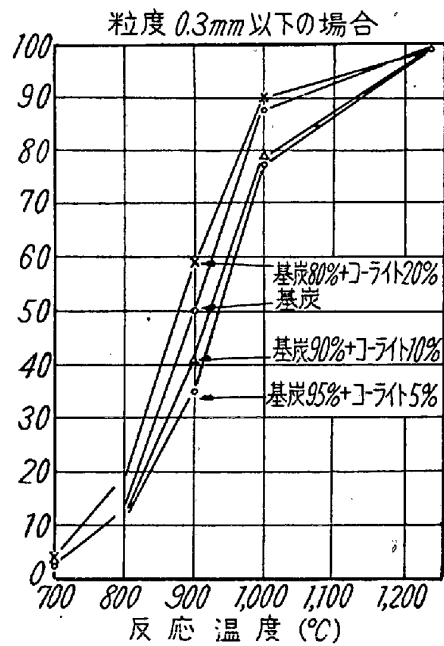
第3表 コーライト配合コークスの反應性  
(中央炭 80%, 神林炭 20% を基炭とし、これに各種粒度の)  
(コーライトをいろいろの割合で配合してコークスを製造する)

實驗 番號	配合割合 (%)		コーライ トの粒度 (mm) 以下	工業分析 (%)			氣孔率 (%)	潰裂 強度 (%)	反應溫度と反應性 CO/CO+CO <sub>2</sub> ×100 (%)				
	中央炭80% 神林炭20%	配合 粉コー ライト		灰分	揮發分	固定 炭素			700°C	800°C	900°C	1,000°C	1,200°C
1	95	5	3	14.85	1.82	83.33	46.23	84.12	2.7	15.4	41.2	85.7	67.7
2	90	10	〃	15.82	1.91	82.27	48.51	76.23	3.8	18.1	47.8	86.6	97.8
3	80	20	〃	16.53	1.68	81.79	49.28	58.00	3.5	20.5	63.1	91.1	98.3
4	95	5	1.5	14.73	1.58	83.69	47.51	85.40	1.4	8.8	37.7	81.7	98.3
5	90	10	〃	15.70	1.82	82.43	48.23	83.90	2.3	12.2	50.9	87.6	98.3
6	80	20	〃	16.30	1.65	82.15	50.15	75.50	3.0	15.2	58.6	90.1	98.6
7	95	5	0.3				45.81	87.10	2.1	11.4	36.5	78.2	99.0
8	90	10	〃				47.23	85.82	2.2	12.4	41.1	79.5	99.0
9	80	20	〃				48.38	60.53	4.0	19.8	59.0	89.9	98.9
10	100	0	〃	14.62	1.90	83.48	47.32	84.85	2.7	13.0	49.9	87.4	99.5

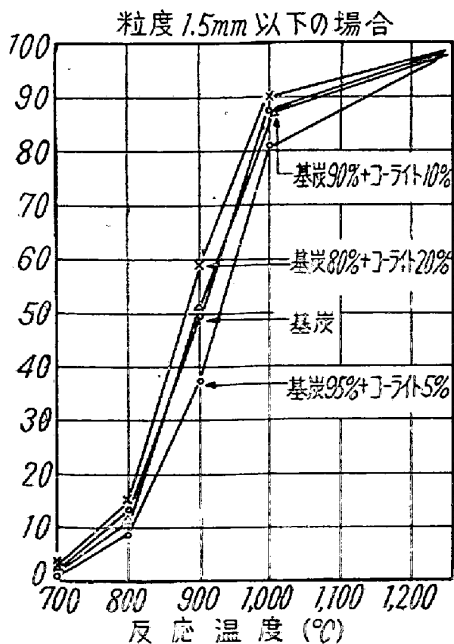
第3圖 其の一



第3圖 其の三



第3圖 其の二



第3圖 コーライト配合コークスの反應性

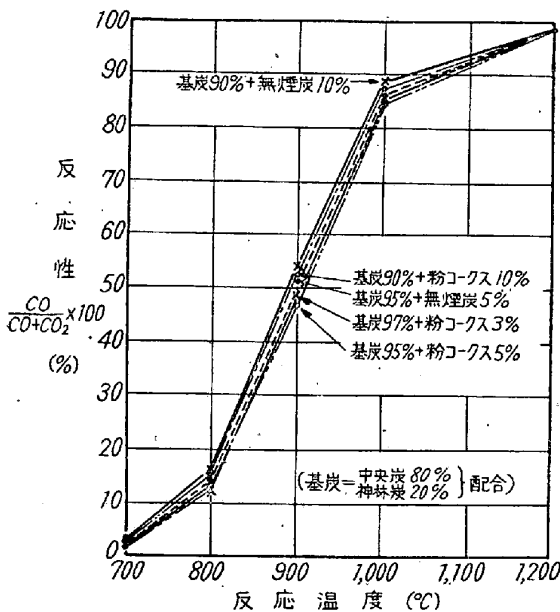
えられる。かくするとやはり冶金用コークスとしては1,200°C以下の高爐シャフト部分における反應性が問題となり、Carbon solutionの少ないすなわち反應性の低いコークスが望ましいようである。

しかし以上の見解は普通に使用される多くのコークスについてであり、しかもコークスの粒度が揃っている場合についていえるのである。コークスの粒度は違ついても實驗に使用するコークスの使用量を同じくすることは可能であるが、この場合兩者のCO<sub>2</sub>との接觸條件を等しくすることは、實驗上出来ない。従つてコークスの反應性と粒度との關係を正確に知ることは出来ないがたとえ同じ品質のコークスについてもその粒度が違つて反應性も變つて來ることは前報の第2圖からもほぼ確かであると推定出来る。潰裂強度と反應性とは同じ粒度のコー

第4表 粉コークスあるいは無煙炭配合コークスの反応性

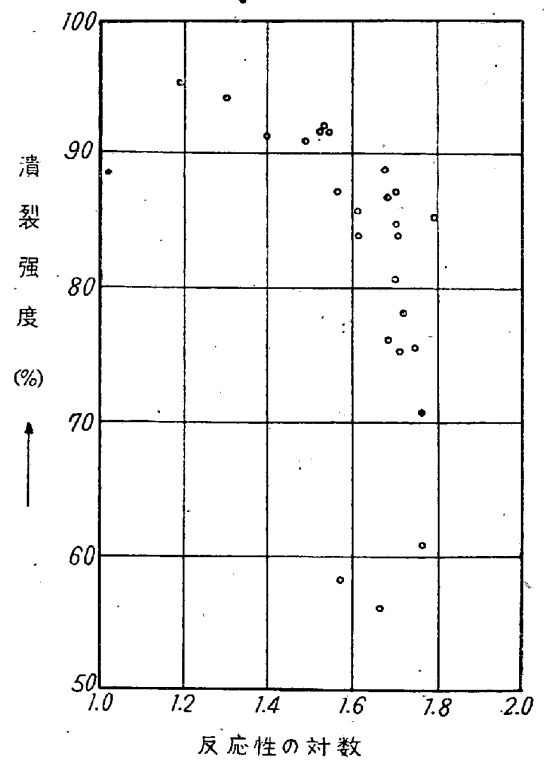
(中央炭(80%)+神林炭(20%)を基炭とし、これに粉コークスあるいは無煙炭を配合してコークスを製造する)

実験 番 號	配合割合 (%)			コークスの工業分析 (%)				潰裂 強度 (%)	反應溫度と反應性 CO/CO+CO <sub>2</sub> ×100 (%)					備 考	
	中央炭 80% 神林炭 20%	配合 粉コ ーク ス	無煙炭	灰分	揮發分	固定 炭素	氣孔率 (%)		700°C	800°C	900°C	1,000°C	1,200°C		
1	97	3	—	15.25	2.05	82.70	47.25	88.67	2.8	13.1	46.8	85.1	98.3	粉コークス は粒度 0.3 mm以下	
2	95	5	—	15.61	2.23	82.16	46.83	84.58	3.2	14.7	51.0	85.8	98.3		
3	90	10	—	16.08	1.93	81.99	47.53	75.29	3.4	15.0	52.3	86.6	98.3		
4	95	—	5	15.82	2.08	82.10	46.58	86.75	2.3	12.6	48.1	85.5	98.3		無煙炭は粒 度 1.5mm 以下とした
5	90	—	10	16.42	2.12	81.46	47.24	78.23	3.8	16.6	53.9	88.0	98.5		



第4圖 各溫度における粉コークスあるいは無煙炭配合コークスの反應性

クスでは反比例する傾向があるので、反應性の低いコークスが高爐に適するとの觀點から潰裂強度の高いコークスが冶金用には向くとの考察を第1報で行つたが、これのみでは不充分でコークスの反應性を下げるためには潰裂強度を上げると同時に、反應性低下に向くようにコークスの粒度の條件を定めることが重要である。然しこの條件を實驗で確かめることは前述のように至難のことである。よつてコークス粒度の影響を考慮に入れずに一定條件の下に調べたコークスの反應性の比較のみをもつて反應性の高爐に及ぼす影響を論ずることは無理であり、しかも格別意味がないように思われる。しかし冶金用コークスの粒度としては大體 35~70mm の範圍が望まれているので、ほどこの中間の粒度である 55mm 角の試片について行つた本研究は從來の小試片に



第5圖 反應性と潰裂強度との關係

ついて比較したものより、實際に則し多少でも作業上の参考資料として役立つものと考え。また實際高爐操業においてはコークスが常溫から 1,500°C 附近に達するまでは約 12~18hrs を要しているの、コークスの加熱速度の反應性に及ぼす影響は今回の研究結果からも實際面においては餘り氣にする必要はないであらう。

#### IV. 結 論

コークスの反應性を前報に述べた方法で研究を進め、次の點を明らかにした。

(1) 米炭單味コークス、洞岡製コークスについて反應性と加熱速度との關係を知るためにコークス試片の溫度を 20°C から 1,200°C に上昇せしめる時間を 4, 6, 8hrs と變えてみた。この範圍ではコークスの反應性は加熱速度によつて殆んど影響されない。

(2) 鹿町炭單味コークス、中央炭單味コークス及び當所製コークス4種計6種について加熱時間を 6hrs 一定として反應性を比較した。これらのコークス中で最も反應性の低いものは強粘結炭である鹿町炭の單味コークスであり、最も反應性の高いものは弱粘結炭の中央炭單味コークスで當所製コークスはこの兩者の中間にありほぼ近似した値を示す。就中東田製の 6% コーライトコークスが一番低い反應性を持つている。

(3) 中央炭 80%, 神林炭 20% 配合を基炭としてこれに粒度を 0.3mm, 1.5mm, 3mm 以下のコーライトをいろいろの割合に配合してコークスを製造した。これらのコークス中、基炭に 0.3mm 以下のコーライトを 5% 配合して得たコークスが基炭コークスよりも反應性は小でしかも潰裂強度も高い。しかるに 5% 以上配合すると反應性は大となり強度も低下した。また粉コークス (0.3mm 以下) 無煙炭 (1.5mm 以下) を 3~20% 配合してコークスを製造したがこの場合も同様にそれぞれ粉コークス 3% 無煙炭 5% を配合した場合は基炭コークスに比して反應性は低く潰裂強度が僅か高かつた。本實驗結果からこの場合の基炭に対しては微粉碎の粉コークス等を少量配合することは潰裂強度が高くなり反應性も低下するので有利である。勿論コークス製造用原料石炭に微粉コークス等を配合し得る適正量は原料石

炭の種類、換言すると基炭に含まれる粘結成分量によつて變化する。

(4) コークスの反應性に關する本研究結果から考察して、冶金用コークスとしては潰裂強度高く反應性の低いコークスは望ましいが、これのみでは不充分であり、コークスの反應性はその粒度による影響が大であるのでこの點をもよく考慮すべきであると提案した。しかしこの影響を實驗によつて確かめることは殆んど不可能である。

またコークスの加熱速度の反應性に及ぼす影響に關する實驗結果と實際高爐におけるコークスの加熱速度とから見て、實際面においてもこの影響は餘り存在しないであろうと思われる。(昭和 27 年 12 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 城博, 井田四郎, 雪浦浩: 八幡技研究報告 (重要研究) 第 4 號, 昭和 26 年 6 月 30 日
- 2) B. Neuman und A. Van Ahlen: Brenn chem. 1935 p. 5  
Gaint committee Institution; Gas Eng; Gas J. 1929. p. 766.  
大島義清, 新村唯治: 燃料研究所報告第 5 號  
大島義清, 福田義民: 燃協誌, 昭和 10 年 p. 1061  
大内俊二: 鐵と鋼, 昭和 26 年 3 月 p. 1
- 3) R. N. Glonati: Fuel. 1940 p. 206  
G. Simek und F. Coufalik: Brenn chem. 1937 p. 135