

## (48) 1,500t B.F. に使用するコークス 製造条件の検討 (I)

### Study on Manufacturing Conditions of the Coke Used for 1,500t. B.F. (I)

S. Ida, et alius.

八幡製鉄技術研究所 工博 城 博  
○井 田 四 郎

#### I. 緒 言

当所に建設予定の 1,500t B.F. に使用するコークスはこれまでの当所製コークスより高品位のものが要求せられるのでその製造条件の究明を取上げた。

今回はその手初めとしてまず 1,500t B.F. に使用するコークスがどの程度の品質を具備していればよいかの指針を得る目的で現に外国においておおむね 1,500t. B.F. に使われているコークス 3 種を購入し、その性状を検討した。

#### II. 実 験 経 過

##### 1. 試 料

コークスは米国の U.S. Steel Corporation の 1,500t B.F. に使用している同社の Fairless Work 製コークス 1 種と同社が他社の Philadelphia Coke Company から購入して用いているコークス 1 種計 2 種ならびに濠州の 1・800t, B.F. に使用されている Southern Colliery 製コークス 1 種合計 3 種である。これらのコークス製造原料および製造条件は不明である。なお比較のため当所第 2 コークス課製 1,000t. B.F. 用コークス 1 種を採用した。

##### 2. コークス性状の比較項目

コークス性状の試験項目は工業分析、硫黄、平均粒度、真比重、気孔率、潰裂強度、タンブラー強度、シャッター強度の一般性状 7 項目と、この外にいろいろの観点から少しでも性状の差を明らかにするため耐圧強度、マイクロストレングス、ブリネル硬度、電気抵抗、熱伝導率、侵蝕率、反応性、着火点、熱間収縮試験、検鏡組織の特殊性状 10 項目の合計 17 項目をしらべた。

これらの試験方法はいずれもこれまでしばしば述べてきたので省略する。なお濠州製コークスについては試料が少なかつたので平均粒度、タンブラー強度、シャッター強度は測定できなかつた。またシャッター強度試験では入荷した 2 種米国製コークスの粒度がいずれも 75 mm 以下であつたので JIS 法に定められた粒度で試験することができなかつたので 50~75 mm のもの 40% と 38~50 mm のもの 60% とをとりまぜて、この粒度

分布で行い、当所製コークスも同じくこの粒度範囲に合わせて比較試験を行った。

#### 3. 結 果

検鏡組織を除く試験結果は Table 1 に一括して掲げた。

##### (i) 一般性状

コークス灰分は U. S. Steel Corporation で使用している 2 種コークスが最も低く、濠州製コークスが最も高く、当所製はその中間に位している。他方硫黄はその傾向が反対で濠州製が一番低くなっている。平均粒度においては米国製コークスは当所製コークスに較べると小で、気孔率は濠州製、米国製、当所製の順に高く、このうちでも濠州製が特に小である。

一方コークスの強度は潰裂強度では濠州製が最も高く米国製、当所製の順で当所製は外国製コークスに較べると 2~4% 低い。タンブラー強度は濠州製は測定しなかつたが米国製と当所製を比較してみると U. S. Steel Corporation 製は高いが Philadelphia Coke Company 製は低い。またシャッター指数では米国製の Philadelphia Coke Company 製が最も高いが U.S. Steel 製はむしろ当所製の方がわずかながら高い値を示している。

##### (ii) 特殊性状

3 種外国製コークスと当所製コークスとの差違が認められるのは耐圧強度、マイクロストレングス、熱伝導率、反応性、着火点であるが特に大きい相違はマイクロストレングス、熱伝導率、反応性で当所製コークスよりも好ましい性状を有している。しかし 3 種コークスのうちでも濠州製コークスがこれらの性状において秀れている。しかるに熱間収縮試験では当所製コークスは収縮開始温度が最も高く、かつ 1,200°C における収縮率も低くなっている。この事実からするとコークス製造時の乾溜温度は当所の場合には外国の上記 3 種コークスの場合に較べて低いとは考えられない。また前記した通りコークスのマイクロストレングスが当所製の方がかなり低い点からするとこれまでの研究結果<sup>2)</sup>からして製造原料中に占める粘結分量はおそらく外国製コークス製造原料の方が大分多いことになっていると考えられる。

Fig. 1 は検鏡組織であるがやはり当所製コークスに較べて 3 種外国製コークスは気孔壁の厚さは大して相違していないが気孔壁の連続性がよく質も緻密であることが認められる。

#### III. 考 察

おおむね 1,500t. B.F. に使用している外国製の冶金

Table 1. Comparison of coke characteristics between the three kinds of coke manufactured by overseas works and the coke made by Yawata Iron Works.

Division		General characteristics											
Nationality	Kinds of coke	Proximate analysis (%)			Sulphur (%)	Mean size (mm)	Specific gravity	Porosity (%)	Crushing strength (%)	Jumbler index (%)		Shatter index (%)	
		Ash	V.M.	F.C.						>25 mm	>6 mm	>50 mm	>25 mm
U.S.A.	Coke for 1,500t.B.F. manufactured in U. S. Steel Corporation	7.55	0.43	92.02	0.64	56.71	1.98	47.42	94.1	62.15	72.90	28.78	96.75
"	Coke for 1,500t.B.F. manufactured in Philadelphia Coke Company	76.2	0.73	91.65	0.60	52.27	1.90	46.02	94.3	54.50	56.85	45.07	98.00
Austrian	Coke for 1,800t.B.F. manufactured in Southern Colliery	13.56	0.80	85.64	0.31	—	1.94	33.61	96.1	—	—	—	—
Japan	Coke for 1,000t.B.F. manufactured in Yawata Iron and Steel Works	11.84	0.40	87.76	0.61	73.70	1.93	50.36	92.8	56.20	67.40	33.32	97.60

Division		Special characteristics										
Nationality	Kinds of coke	Compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Micro strength (%)	Brinell probe	Electric resistance (Ω-cm)	Heat conductivity (cal/°C cm sec)	Corrosion degree (%)	Reactivity (%)	Ignition temperature (°C)	Shrinkage at high temperature		
										Beginning temperature of shrinkage (°C)	Shrinkage degree at 1,200°C (°C)	Compressive strength after experiment (kg/cm <sup>2</sup> )
U.S.A.	Coke for 1,500t.B.F. manufactured in U. S. Steel Corporation	143.8	43.00	11.71	0.265	0.0053	3.4	34.4	556	1,070	0.35	136.0
"	Coke for 1,500t.B.F. manufactured in Philadelphia Coke Company	120.1	42.44	12.05	0.368	0.0061	4.4	28.3	558	1,020	0.90	100.6
Austrian	Coke for 1,800t.B.F. manufactured in Southern Colliery	461.5	41.21	24.27	0.595	0.0052	3.4	20.4	547	970	0.80	535.0
Japan	Coke for 1,000t. B.F. manufactured in Yawata Iron and Steel Works	136.0	32.55	16.07	0.421	0.0042	4.3	37.6	520	1,090	0.34	134.0

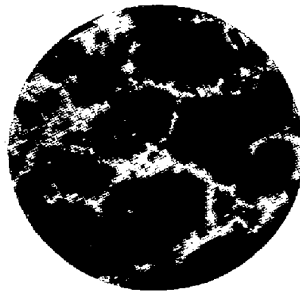
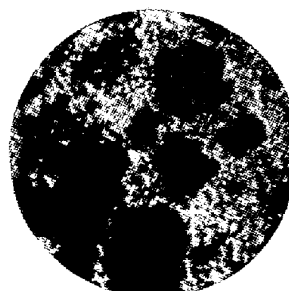
Coke for 1,500t.B.F. manufactured by U.S. Steel Corp.  $\times 70(1/2)$ Coke for 1,500t.B.F. manufactured by Philadelphia Coke Comp.  $\times 70(1/2)$ Coke for 1,800t.B.F. manufactured by Southern Colliery.  $\times 70(1/2)$ Coke for 1,000t.B.F. manufactured by Yawata Iron Works.  $\times 70(1/2)$ 

Fig. 1. Micro-structure of three kinds of coke made in overseas coke works and versus coke made by Yawata Iron Works.

用コークス 3 種を手に入れ、これらの性状をしらべ、これと当所製の冶金用コークスとの性状を比較した結果、前者のコークスが潰裂強度、タンブラー強度、反応性、ミクロストレングスなどの主要性状においてもすでに明らかにすぐれていることが認められた。その原因として乾溜温度の差異も一応考えられたのでその面を吟味したところ乾溜温度の差異がコークスの性状を大きく支配している徴候が見受けられずやはり原料石炭の相異によるとみなすのが至当ではないかと推定された。試みに上記外国製コークスの 1 例として<sup>3)</sup> U. S. Steel Corporation 製の場合を例に採りその装入炭の配合割合を示すと Table 2 の通りである。

Table 2. Blending ratio of coal charged to make coke for 1,500t.B.F. in U. S. Steel corp.

Blending ratio (%)		
American coal with low-volatile matter	American coal with medium-volatile matter	American coal with high-volatile matter
10 (V.M 16%)	55 (V.M 26~27%)	35 (V.M 29.5%)

もちろんこの数値が今回同社から入手したコークスの原料石炭配合と必ずしも一致しているとはいえないであろう。これによると低揮発分および中揮発分の強粘結炭が原料の約 65% を占めるのみならず、これらの強粘結炭に配合する他の 35% の石炭も前の研究によれば強粘結炭の性状に近いものとなっており、この点当然当所コークス作業の実情とははなはだしく相違している。この関係をコークス化性の判定法<sup>4)</sup>で比較すると大体つぎの通りである。

すなわち U. S. Steel Corporation のものは当所の場合

	Caking component index (%)	Strength of fibr. component (kg/cm <sup>2</sup> )
U. S. steel corporation charged coal	89.6	17.9
Coal charged by Yawata Works	86.2	15.0

合に較べて繊維質部分の強度および粘結成分量の比較指数が高く装入炭のコークス化性が明らかに優っている。

これらのことを考えると当所現在のコークス製造原料の配合割合をあまりいぢらないで希望のコークスを製造することは至難の業と思われる。しかしあくまでも製造の希望目標は前述の外国製コークスの性状におくべきであり、その意味で当所のコークス製造原料の入荷現状をも加味してコークスの希望性状をつぎの通り一応定め、これに向つて研究を進めたい所存である。

Crush. streng. (%)	Tumblers index 6 mm (%)	Roactivity (%)	Micro-strength (%)
94<	70<	30>	40<

#### IV. 結 論

1,500t.B.F. 用コークスの製造条件を究明するに先立つて外国で使用されているコークス 3 種を購入し、これと当所製 1,000t.B.F. 用コークスとの性状の差異を比較検討した。

(1) 外国の 1,500t.B.F. 以上に使用されているコークスとしては U. S. Steel Corporation で 1,500t.B.F. 用として使用している同社の Fairless work 製 1 種と同社が外部の Philadelphia Coke Company から購入しているコークス 1 種計 2 種ならびに濠州で 1,800t.B.F. に使用している Southern Colliery 製 1 種合計 3 種と当所製 1,000t.B.F. 用コークス 1 種の性状を 17 項目にわたつて比較したがその性状の主な差異を一括すると下表の通りである。

これを見ると明らかであるように 3 種外国製コークスは当所製コークスに較べて濠州製コークスのみが灰分が高かつた以外は他の性状では秀れており、特に濠州製のものは上記 4 種コークス中では最も良質であつた。

(2) なお上記表の性状比較項目の 1 つとしての熱間収縮率、熱間収縮開始温度を見ると、当所製のコークスは外国製の前記コークスに較べて熱間における収縮率は

Kinds of coke	Ash (%)	Crush-str. (%)	Tumbler index 6 mm (%)	Reactivity (%)	Micro-strength (%)	Hot shrinkage test		
						Temp. begin of shrink (°C)	Shrinkage at 1200°C (%)	Compress. Str. aft. Exqer (kg/cm <sup>2</sup> )
U.S. steel corporation	7.55	94.1	72.9	34.4	43.0	1,070	0.35	136.0
Philadelphia company	7.62	94.3	56.8	28.3	42.4	1,020	0.90	100.6
Southern colliery	13.56	96.1	—	20.4	41.2	970	0.80	535.0
Yawata Iron works	11.84	92.8	67.4	37.6	32.5	1,090	0.34	134.0

小で、かつ収縮開始温度も高いので、当所の乾溜温度が上記外国コークス製造時のそれに較べて低いとは考えられない。問題は装入原料の特性の差異、特に強粘結炭に配合するいわゆる弱粘結炭級の石炭の性質が違ふところにあると推定された。したがつてこの違いを如何にして cover するか、今後ここに研究の重点を指向すべきであると思われた。

(3) 今回の研究結果ならびに当所に入荷する原料石炭の実情から考えて 1,500t. B.F. に使用するコークスの主要性状の基準をつぎの通りに定め、これに向つて研究を推進したいと考える。

Ash (%)	Crush strength (%)	Tumbler index 6 mm (%)	Reactivity (%)	Micro-strength (%)
11.5	94.0	70.0	30.0	40.0

#### 文 献

- 1) 井田四郎外 3 名: 技研報告, 昭和 30 年受付研究第 84 号, 昭和 30 年 12 月
- 2) 井田四郎, 鎌田保: 技研報告, 実験研究第 21 号 (C 級), 昭和 27 年 8 月
- 3) 和田亀吉, 長谷場七郎: 欧米出張報告 (コークス関係) 昭和 31 年 5 月
- 4) 井田四郎: 技研報告, 受付研究, 238 号, 昭和 27 年 3 月  
井田四郎: コークス分科会報告, 昭和 32 年 6 月 12 日

### (49) 砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究 (II)

(リン, マンガン, ライムおよびマグネシアの定量)

#### Study on the Chemical Analysis of Sand Iron and Ilmenite (II)

(Determination of phosphorus, manganese, lime and magnesia)

S. Wakamatsu.

東都製鋼 若松茂雄

#### I. 緒 言

前回砂鉄およびチタン鉄鉱中の T. Fe, FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量法について報告したが、今回は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, CaO および MgO の定量法について報告する。

本研究では前回にも述べたように簡易迅速な操作で、しかも正確度のたかい結果の得られる分析法の確立を目的としている。そのために光度法その他新しい手法を用い、FeO を除き 1 つの試料から全成分を定量する方法を採つている。したがつて P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, CaO および MgO の定量も、前半の分析操作は T. Fe その他の定量の場合と同一である。

#### II. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 定 量

砂鉄中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は大体痕跡より 0.8% の範囲で含有されている。本法ではこれをモリブデン青法によつて光度定量するものである。

分析操作: 試料 0.5 g を Ni ルツボにはかりとり、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 約 2 g を加えよく混和したのち、約 700°C で 2mm 溶融する。融塊を熱水約 40 ml で溶解し、ルツボを取りだしたのち約 2mm 煮沸する。この沈デンを含む溶液を分離管に入れ約 3000 回転で 2mm 遠心分離する。上澄液をビーカーに移し、分離管に NaOH 溶液 (4%) 40 ml を加えよくかきまぜたのち、ふたたび同じく遠心分離する。上澄液を主液に合せ、冷却後 200 ml メスフラスコに入れ、標線まで水を加える。(これより SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を光度法によつて定量する。) この溶液の 1 部 10~20 ml をビーカーに分取し、水を加えて液量を約 60 ml とする。フェノールフタレインを指示薬として H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+5) で中和し、さらにその過剰 8 ml を加える。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 7 g を加え溶解したのち、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 溶液 (5%) 5 ml を加えよく振りまぜる。100 ml メスフラスコへ溶液を入れ、水を加えて液量を約 85 ml とする NaF 溶液 (5%) 10 ml および SnCl<sub>2</sub> 溶液 (5%) 0.1 ml を加え、さらに水を標線まで加える。よく振りまぜたのち、光電光度計を用い波長 660mμ における吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線より P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量をもとめる。

#### III. MnO の 定 量

砂鉄中 MnO は 1% 内外含有されているのが普通であるが、なかには 0.1% 程度の少ないものもあり、また 2% 近く含有されているものもあつて、その開きは相当大である。よつて光度法および容量法を併用して定量を行うこととした。

分析操作: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の定量のさいの操作における遠心分離後の分離管中の沈デンを H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+5) 30 ml で溶解する。冷却後溶液を 100 ml メスフラスコに入れ標線まで水を加える。(これより T. Fe, TiO<sub>2</sub>, MnO, CaO および MgO を定量する。) この溶液の 1 部 10 ml を