

価値を認識したのであるが、これらについては後日機会を得て報告する所存である。

文 献

- 1) 福田, 麻田, 多賀: 鉄と鋼, 42 (1956) 3, p. 22 ~24

(24) コークス揮発分の性状

八幡製鉄所技術研究所

工博 城 博・○井田 四郎

宇都宮又市・三輪 良一

Characteristics of Volatile Matter in Coke.

Dr. Hiroshi JOH, Shiro IDA,

Mataichi UTUNOMIYA and Ryoichi MIWA.

I. 緒 言

コークス揮発分の通常の定量法として代表的なものは JIS 法, B.S.S 法, A.S.T.M 法, DIN 法があり, これらの測定法はいずれも 875~950°C 付近に温度を上昇せしめた電気炉内に一定量のコークスを装入し, その加熱減量から揮発分を定量しているが, 炉内空気中の酸素がコークスを酸化するために正確な値は得られず, わが国においてはこの種研究はない. 当所でもコークス中の揮発分を正確に測定し, かつ揮発分の組成を把握する研究についての要望が行なわれ, これが研究結果を得たので纏めた.

II. 研究経過

1. 各国におけるコークス揮発分定量法によるコークス揮発分 各国におけるおもなるコークス定量法には A.S.T.M 法 (米国) B.S.S 法 (英国) DIN 法 (ドイツ) などがある. これらの方法は温度, 加熱時間ならびに炉型が若干違っている. それで上記の外に JIS 法 (日本) を加えて測定に際してどの程度相違するかをまず検討した. なお通常の定量法と違い測定中に不活性ガスを通じてコークスの酸化を防止した場合, 結果がどうなるかの一応の目安を得るために JIS 法の黒鉛揮発分定量法⁵⁾を採用して, の方法でコークス中の揮発分を定量し通常法との比較を行なつてみた. もちろん JIS 法の黒鉛揮発分定量法では測定中電気炉中に N₂ ガスを通じて試料の酸化を防止している. 試料コークスとしては昭和 33 年 11 月の第 2 コークス課製のコークス (洞岡) を用いた. その結果 JIS 法 0.91, DIN 法 0.82, A.S.T.M 法 0.91, B.S.S 法 0.87, JIS 法の黒鉛揮発分定量法に準ずる方法 (N₂ ガス使用) 0.60 となつた. これにみる

と JIS 法, A.S.T.M 法がもつとも高い値を示し B.S.S 法, DIN 法, N₂ ガスを通ずる黒鉛揮発分法の順に低い値を示し, N₂ ガスを通じる黒鉛揮発分定量法に準ずる方法の場合が他に比し一番低目になつている. このことは黒鉛揮発分定量法に準ずる方法を除くとほかはいずれも測定時における加熱時間はほとんど同じであるので, 加熱温度が高いものほど高い値を示していて, 加熱温度の影響と見做される. しかるに JIS 法と黒鉛揮発分定量法に準ずる方法を較べてみると, 加熱温度は同じであるのに対し加熱時間は前者は 7 mn 後者は 15 mn であるにもかかわらず前者の方が高い値を示している. これは測定時における空気の影響のためコークスが酸化されたためと見做される. したがつて揮発分測定に際しては空気の影響をなくした測定法を行なうのが正確な結果を期待し得ると考えられる.

2. 試作のコークス揮発分定量装置 コークス揮発分定量に際しては電気炉内の空気はかなり影響することが明らかとなつた. そこで空気中に不活性ガス (N₂ あるいは Ar ガスなど) を電気炉中に通じてコークス試料の酸化を防止してコークス揮発分を定量する装置を試作することにし, 前記の G. LANGE 氏の方法に倣ねて測定装置を自作した.

測定に際しては加熱温度, 保定時間は同氏が採用している加熱温度 1,000°C, 保定時間 1 h を用いた.

3. 各種コークスの揮発分 既述の定量条件で各種コークスの揮発分量および揮発分中のガス成分を調べた. 試料は強粘結炭単味コークスは Cunard 炭, 開らん炭, 濠州炭の 3 種, また弱粘結炭単味コークスは大の浦炭, 中央炭, 高島炭, 大島炭の 4 種計 7 種を選んだ. これらの単味コークスは 1/4 t 試験用コークス炉で缶焼試験によりコークスを製造した. これとは別に三菱化成株式会社製鑄物用コークス 1 種と外国製の U. S. Steel Corp. 製コークス, 濠州の Southern Colliery 製コークスの 2 種を購入してもらつたもの 3 種を追加した, 結局 10 種のコークスについて試験した.

Table 1 はこれらのコークスの測定結果であるが, 参考までにこれまでどおり方法による揮発分定量法によつて得たコークス揮発分測定結果もを同時に載せた. まず本装置によつて得た揮発分量と JIS 法および DIN 法による結果を比較すると, 1, 2 の例外はあるが, JIS 法および DIN 法の方が高い値を示していることはこれまでのべた事実と一致している.

つぎに各コークスの揮発分中のガス組成をみると, 一般に CO および CO₂ が主体でそのつぎは H₂O で H₂

Table 1. Quantity and components of volatile matter in various cokes.

No.	Kinds of coke	Division	Components of V. M. (%)					Quantity of total V. M. by		
			H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	Total	JIS method	DIN method
(1)	Coke made from Cunard coal only		0.167	0.370	0.456	—	0.036	1.029	1.23	0.90
(2)	Coke made from Kailan coal only		0.163	0.249	0.374	0.001	0.044	0.831	0.98	0.87
(3)	Coke made from Australian coal only		0.139	0.247	0.408	0.002	0.045	0.841	1.03	0.86
(4)	Coke made from Ōnoura coal only		0.158	0.252	0.341	0.001	0.035	0.787	1.02	0.87
(5)	Coke from Takashima coal only		0.120	0.217	0.299	—	0.033	0.669	1.33	0.87
(6)	Coke made from Ōshima coal only		0.091	0.104	0.148	0.004	0.025	0.372	0.78	0.63
(7)	Foundry coke made in Mitsubishi		0.170	0.250	0.363	0.001	0.145	0.929	1.04	0.93
(8)	B. F. coke in U. S. Steel Co.		0.177	0.141	0.167	0.009	0.051	0.545	1.06	0.80
(9)	Coke made from Chūō coal only		0.133	0.144	0.286	0.002	0.035	0.600	1.07	0.60
(10)	B. F. coke made in Southern colliery		0.180	0.109	0.283	0.009	0.060	0.641	0.95	0.83

Table 2. Influence of quenching method (dry or wet) on characteristics of volatile matter of coke.

No.	Kinds of coke	Quenching method	Components of V. M. of coke (%)					V.M. quantity determined by various methods (%)			
			H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	Total	JIS	DIN	Method of determining V.M. of graphit
(1)	Coke for 1000t B. F. made in Yawata Iron and Steel Works	Dry	0.135	0.073	0.174	0.004	0.005	0.441	0.82	0.65	0.53
		Wet	0.149	0.115	0.330	0.002	0.056	0.652	0.91	0.72	0.68
(2)	Ferro-coke	Dry	0.120	0.087	0.350		0.052	0.609	increase (+0.98)	increase (+0.81)	0.84
		Wet	0.172	0.208	0.948	0.002	0.051	1.381	increase (+0.78)	increase (+0.58)	1.10
(3)	Coke for 500t B. F. made in Yawata Iron and Steel Works	Wet	1.41	0.070	0.232	0.007	0.061	0.511	1.06	0.94	0.60
(4)	Tuyère coke of coke (3)	Dry	0.080	0.127	0.295	0.001	0.035	0.538	0.82	0.72	0.56
		Wet	0.190	0.065	0.269	0.003	0.035	0.562	0.64	0.58	0.62

および CH₄ はごく少量で、とくに CH₄ はほとんど存在していない。一方コークスの種類による揮発分中のガス成分の変化は、はつきりした傾向は認められていない。

4. 消火法の相違によるコークス揮発分の変化 コークス製造時あるいは高炉炉内からコークスを取出す際赤熱コークスの消火に湿式と乾式のいずれかを採用するかによつてコークス揮発分量および揮発分中のガス成分がどう変わるかについてはほとんど系統的に調べられていないのでこの点を吟味した。

コークスは前述の昭和 34 年 2 月第 2 コークス課の装入炭 1 種およびこの装入炭に香港磁鉄鉱を 10% 配合した混合炭 1 種計 2 種を 1/4 t 試験用コークス炉で缶焼試験を行ない、消火する際にそれぞれ湿式（水にて消火する）および乾式（密閉した缶中に入れ自然冷却）の 2 通りの消火法を採用して製造した 4 種コークス、さらに高炉炉内コークスとして昭和 34 年 3 月 19 日東田第 5 高炉の羽口付近コークスを休風して取出し、上記要領で同じく乾式および湿式でそれぞれ消火したもの 2 種と高炉への装入前コークス 1 種計 3 種通計 7 種を用いた。そ

の結果は Table 2 に掲げたとおりである。なお測定に際しては試料は乾式、湿式とも 120°C で乾燥した。

これによると一般に乾式消火法で得たコークスの方が揮発分は低目で、揮発分中のガス成分では H₂O、CO₂、CO ガスが少なくなっている外は他のガス成分では取立ててのべるほどの変化は認められていない。ただ特異な現象としてフェロコークスについてみるに JIS 法および DIN 法では測定後試料重量が増加して揮発分を測定することができなかつたが、N₂ ガスを通ずる JIS 法の黒鉛揮発分定量法に準ずる方法によると、かかる現象は見受けられずその値は今回の装置によつて得た揮発分の値と大体よく似たものを得ている。この事実はフェロコークス中には下記に掲げるとおりかなりの酸化鉄が金属鉄あるいは FeO の形となつて存在しているためこれらの鉄分が定量時において電気炉内の空気によつて酸化を受けふたび酸化鉄の形となつたため重量が増加したものと推察される。

Status of existence of the iron in ferrocoke.

T. Fe	M. Fe	FeO	Reduction rate	Remarks
11.5	6.5	6.0	66.4	Dry quenching

また羽口コークスにおいても上記した事実はいえるが周知のごとく羽口コークスは表面のみに金属鉄あるいは酸化鉄が少量付着しているのみで、内部まで侵入しておらないことからするとフェロコークスほどの影響が少ないことが考えられる。しかしいくぶん酸化の影響を受けているは表より明らかである。以上のごとくしてフェロコークスおよび羽口コークスの揮発分を定量するには、JIS 法、DIN 法のように空気が存在している状態で定量するのは適当でないといわねばならぬ。なお羽口コークスは 1,600°C 以上の高温を経て羽口まで落下しているにかかわらず装入前コークスより揮発分がやや高いのは定量法の不備にも若干よると考えられるが、それよりも高炉内で石灰石、鉄鉱石などがコークス中の灰分組成と反応し、なんらかの化合物を形成しこれが分析用試料を乾燥する際に 150°C 付近の温度で放出しないで定量時において初めて揮発するものと考えられる。

III. 結 言

コークス揮発分の実体把握の目的で諸般の研究を行ないつぎの結論を得た。

(1) 通常のコークス揮発分測定法では測定中にコークスが酸化する懸念がある。それで Ar ガス中でコークス揮発分を測定する装置を G. LANGE 氏の方法に倣ねて製作し同氏の指示した試料加熱温度 1,000°C、保定時

間 1 h を採用し各種コークスについて揮発分の含有量、組成を調査した。これによると揮発分含有量はコークスの種類により異なるが、揮発分の組成そのものには格別の変化はなく主体は CO、CO₂ で、つぎに H₂O が多く H₂、CH₄ はごく少量含まれていることを知つた。

(2) つぎに同様の方法でコークス製造時の消火法の相違がコークス揮発分の性質にどんな影響を与えるかを吟味したところ、湿式消火時が乾式消火時より揮発分が高かつたが、揮発分の組成にはとくに大きい差はなかつた。

(3) 以上のほかに B. F. への装入コークスと羽口コークスについて揮発分を比較し、装入コークスよりも羽口コークスの方がむしろ揮発分は高い傾向にあつた。この原因はまだ確認するにはいたらなかつたが、現状では羽口コークスは B. F. 中である種の化合物が生成し、これがコークス揮発分測定時に分解するためではないかと見做された。

文 献

- 1) G. W. HIMUS: Fuel Testing. (1959) p. 44~46
- 2) J. G. KING: Fuel (1931) p. 521
- 3) T. BISPHAM: J. of the Inst. of Fuel (1954) p. 201~208
- 4) G. LANGE: Brenn. Chem. (1955) p. 106~108
- 5) JIS M-8511, 昭和 26 年 10 月, p. 4~5

(25) コークス用炭中の硫黄

八幡製鉄所技術研究所

工博 城 博・○美浦 義明

Sulphur in Coking Coals.

Dr. Hiroshi JOH and Yoshiaki MIURA.

I. 緒 言

製鉄所で使用される石炭は大半が熔鉱炉用コークス製造原料として消費される。その品質については、粘結性を始め、水分、灰分、硫黄分、粒度などの特性についていろいろの条件が要求されているが、とくに最近の熔鉱炉の大型化、操業生産性の向上などに伴つて、その要求される条件はますますきびしくなる傾向にある。

本報告においては、これらの特性の中硫黄分について検討し、熔鉱炉用コークス製造に関する参考資料を得るためコークス用炭中の硫黄含有量分布およびコークス化したときのコークスへの残留率などについて実態を明らかにした。

II. 実 験 試 料

現在八幡製鉄所で使用されている各種石炭および研究