

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 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、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、N<sub>2</sub> 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、CO<sub>2</sub> で、つぎに H<sub>2</sub>O が多く H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 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

Table 1. Results of examinations for 54 kinds of coal.

No.	Kinds of coal	Nationality	Name of coal origins	Approximate analysis (%)			Sulphur in coal (%)						Total coke sulphur (%)			
				Ash	Volatile matter	Total	Sulphate	Pyritic	Organic	Combustible	Non-combustible	Volatile	Fixed	Carbonized in a 5. gal. can.	Carbonized in a laboratory crucible	
1	Anthracite	Japan	Asahi	8.81	14.19	2.00	0.56	0.45	0.99	1.63	0.37	0.65	1.35	1.08	1.57	
2		North Viet Nam	Horgai	6.93	6.87	0.44	0.02	0.02	0.40	0.42	0.02	0.06	0.38	0.37	0.41	
3		China	Unknown	9.57	9.36	0.51	0.04	0.21	0.26	0.47	0.44	0.08	0.43	0.26	0.47	
4	Natural coke	Japan	Ōmine	21.12	8.79	0.21	0.01	0.03	0.17	0.03	0.18	0.00	0.21	0.25	0.23	
5		"	Tagawa	29.18	9.03	0.23	0.01	0.04	0.18	0.04	0.19	0.00	0.23	0.26	0.25	
6		"	Shimoyamada	8.91	16.07	0.42	0.01	0.03	0.38	0.23	0.19	0.05	0.37	0.48	0.44	
7	High-caking coal	Amer.	Kanbayashi	21.58	18.80	1.33	0.01	0.88	0.44	1.06	0.27	0.34	0.99	1.17	1.22	
8			Nishikōchi	17.34	20.77	0.90	0.01	0.39	0.50	0.78	0.12	0.23	0.67	0.82	0.84	
9			Brule	5.96	17.36	0.72	0.03	0.13	0.56	0.69	0.03	0.20	0.52	0.59	0.63	
10			Itmann	6.39	17.37	0.58	0.00	0.08	0.50	0.51	0.07	0.10	0.48	0.60	0.58	
11			Empire	6.55	18.60	0.63	0.01	0.13	0.49	0.62	0.01	0.12	0.51	0.61	0.63	
12			Royalty	5.24	23.39	0.64	0.04	0.06	0.54	0.61	0.03	0.25	0.39	0.48	0.51	
13			Cunard	4.32	24.05	0.68	0.05	0.14	0.49	0.62	0.06	0.25	0.43	0.53	0.56	
14			Queen	4.84	23.89	0.61	0.03	0.10	0.48	0.56	0.05	0.18	0.43	0.55	0.56	
15			Red Bird	4.78	24.56	0.68	0.03	0.20	0.45	0.65	0.03	0.17	0.51	0.63	0.68	
16			Blue Boy	5.35	25.03	0.60	0.01	0.09	0.50	0.55	0.05	0.15	0.45	0.60	0.60	
17			U. S. S. R.	Kuznetsk	8.91	18.01	0.34	0.01	0.03	0.30	0.28	0.06	0.07	0.27	0.32	0.33
18			"	Oktyabrsk (Minami Doi)	10.52	19.25	0.43	0.03	0.02	0.38	0.29	0.14	0.06	0.37	0.48	0.46
19			Australia	Coal cliff	11.38	20.82	0.32	0.03	0.00	0.29	0.20	0.12	0.07	0.25	0.33	0.32
20			Canada	Michel	8.87	24.48	0.43	0.01	0.03	0.39	0.34	0.09	0.13	0.30	0.40	0.40
21	China	Kailan	18.67	24.70	0.81	0.05	0.25	0.51	0.65	0.16	0.25	0.56	0.75	0.74		
22	Low-caking coal	Japan	Takashima	6.75	43.34	0.65	0.01	0.18	0.46	0.49	0.16	0.30	0.35	0.54	0.62	
23		"	Kōyaki	7.66	39.35	0.49	0.01	0.05	0.43	0.33	0.16	0.22	0.27	0.45	0.44	
24		"	Ōshima	8.79	34.91	0.96	0.06	0.13	0.77	0.88	0.08	0.40	0.56	0.87	0.86	
25		"	Miike No. 1	7.43	41.74	1.92	0.17	0.23	1.52	1.48	0.44	0.84	1.08	1.93	1.86	
26		"	" No. 2	14.89	39.54	2.57	0.27	0.54	1.76	1.99	0.58	1.14	1.43	2.53	2.36	
27		"	" No. 3	19.79	37.94	3.44	0.60	0.28	2.56	2.64	0.80	1.31	2.13	3.43	3.44	
28		"	Ikejima	7.67	39.95	0.62	0.01	0.12	0.49	0.55	0.07	0.28	0.34	0.56	0.57	
29		"	Jōjima	6.58	42.41	0.59	0.00	0.09	0.50	0.47	0.12	0.28	0.31	0.54	0.54	
30		"	Akahira	6.85	41.04	0.59	0.00	0.10	0.49	0.40	0.19	0.28	0.31	0.53	0.53	
31		"	Ashibetsu	6.71	41.45	0.47	0.01	0.08	0.38	0.37	0.10	0.22	0.25	0.44	0.42	
32		"	Onoura	8.40	39.24	0.77	0.01	0.16	0.60	0.72	0.05	0.38	0.39	0.64	0.65	
33		"	Futase	8.81	37.89	0.39	0.00	0.04	0.35	0.33	0.06	0.18	0.21	0.37	0.34	
34		"	Yamano	7.96	37.94	0.34	0.00	0.01	0.33	0.20	0.14	0.13	0.21	0.37	0.34	
35		"	Kaho	7.99	39.69	0.84	0.00	0.20	0.64	0.70	0.14	0.37	0.47	0.75	0.78	
36		"	Namiyama	9.04	38.12	0.91	0.01	0.39	0.51	0.87	0.04	0.37	0.54	0.74	0.87	
37		"	Kamiyamada	8.09	37.10	0.69	0.01	0.22	0.46	0.59	0.10	0.30	0.39	0.57	0.62	
38		"	Chikushi	9.26	38.09	1.29	0.01	0.33	0.95	1.16	0.13	0.62	0.67	1.03	1.09	
39		"	Tagawa	7.26	40.20	0.37	0.00	0.05	0.32	0.24	0.13	0.15	0.22	0.38	0.37	
40		"	Hirayama	8.11	37.22	0.45	0.00	0.07	0.38	0.39	0.06	0.19	0.28	0.45	0.45	
41		"	Nakazato	7.92	36.45	0.49	0.00	0.08	0.41	0.44	0.05	0.18	0.31	0.50	0.49	
42		"	Uruno	8.18	38.57	0.63	0.01	0.10	0.52	0.49	0.14	0.24	0.39	0.61	0.63	
43		U. S. S. R.	Sahkhtersk (Tōro)	10.71	36.10	0.35	0.03	0.00	0.32	0.32	0.03	0.15	0.20	0.30	0.32	
44		"	Boshiniyakovo (Nishisakutan)	9.19	41.69	0.26	0.01	0.02	0.23	0.13	0.13	0.11	0.15	0.25	0.25	
45		"	Telnovsk (Kitakozawa)	13.81	32.07	0.53	0.01	0.05	0.47	0.49	0.04	0.23	0.30	0.44	0.44	
46		Australia	Kianga	7.84	31.40	0.42	0.05	0.10	0.27	0.41	0.01	0.17	0.25	0.31	0.36	
47		"	Newdell	7.58	35.96	0.36	0.01	0.05	0.30	0.28	0.08	0.10	0.26	0.42	0.40	
48		Non-caking coal	Japan	Takamatsu	13.89	39.58	0.39	0.00	0.03	0.36	0.29	0.10	0.20	0.19	0.33	0.32
49	"		Meiji	16.07	36.26	0.96	0.00	0.30	0.66	0.91	0.05	0.42	0.54	0.63	0.84	
50	"		Nakazuru	14.82	39.48	0.44	0.00	0.04	0.40	0.28	0.16	0.21	0.23	0.42	0.38	
51	"		Taiheiyō	9.65	47.26	0.23	0.00	0.01	0.22	0.08	0.15	0.11	0.12	0.28	0.23	
52	Coal mixture	"	Higashida	7.37	31.28	0.59	0.03	0.11	0.45	0.44	0.15	0.21	0.38	0.58	0.56	
53		"	Kukioka	6.95	30.77	0.60	0.02	0.11	0.47	0.47	0.13	0.22	0.38	0.55	0.55	
54		"	Tobata	7.43	30.25	0.57	0.02	0.10	0.45	0.45	0.12	0.21	0.36	0.52	0.51	

用に採取した石炭など合計 54 種でその内わけは Table 1 に示してあるように日本炭 34, 外国炭 20, また種類別に見ると無煙炭+燧石 6, 強粘結炭 15, 弱粘結炭 26, 非粘結炭 4, 装入炭 3 である。

### III. 実験方法

各試料石炭の工業分析, 元素分析, 硫黄の態別試験, 石炭灰の組成分析を行ない, つぎにコークス化試験 (実窯缶焼, ルツボ焼) を実施し, 得られたコークスの各種分析試験を行なった。

### IV. 結果概要

各試料測定値の中から直接関係の深いもののみをまとめて Table 1 に示した。これらについて統計的な観点から検討しつぎのような結果をえた。まず石炭硫黄については

(1) 全硫黄平均値は 0.6%, この中有機硫黄は 0.45% で全硫黄の約 80% が有機硫黄であり, 一般に洗炭された石炭では, 全硫黄の高い石炭ほど有機硫黄が高い。

(2) 無機硫黄の 80% は黄鉄鉱硫黄であり, これは硫酸塩とともに比重洗炭でかなりの程度まで分離除去できる。

(3) 燃焼性硫黄は全硫黄の 80% であるが, この硫黄は灰分含有量の多いほど相対的含有量は少ない。これは, 灰組成成分によつて硫黄が一部固定されるためと考えられる。

(4) 石炭硫黄の主要部を占め, また直接石炭質を構成している有機硫黄の含有量と, 試料の石炭化度との間にはつぎのような関係がある。すなわち, 炭素含有量 86%, 水素含有量 4% 以上, 揮発分 20~40% (いずれも無水無灰ベース) で含有量がやや多く, その前後で少なくなる傾向をもっている。

(5) 元素分析値の炭素—酸素および炭素—酸素+硫黄の関係は, 後者の方が比例相関性が大きい。これは石炭中硫黄と酸素の性質の類似性のため石炭生成途上における再成分の置換によるものと推定される。

(6) 有機硫黄は石炭の粒度別, 比重別についての試験の結果, 無機硫黄よりも比較的均一に分布している。

つぎに各試料石炭を乾留して得られたコークス中の硫黄については

(1) 缶焼コークス全硫黄 ( $x$ ) と実験室におけるルツボ焼コークス全硫黄 ( $y$ ) との間にはつぎの関係がある。

$$y = 0.990x + 0.026$$

すなわちルツボ焼コークスの方がわずかに大きい, 事実上ほとんど等しいと見なして差支えない。

(2) 石炭中全硫黄のコークス中への残留率は 60%, すなわちつぎの関係がえられた。

$$\text{缶焼コークス} \begin{cases} S_1 = 0.914S_c - 0.012 \\ S_2 = 0.602S_c + 0.018 \end{cases} \quad (A)$$

$$\text{ルツボ焼コークス} \begin{cases} S_1 = 0.937S_c - 0.007 \\ S_2 = 0.593S_c + 0.030 \end{cases} \quad (B)$$

ただし  $S_c$ : 石炭全硫黄 (%),  $S_1$ : コークス全硫黄 (%), コークスベース),  $S_2$ : コークス全硫黄 (%), 石炭ベース)

(3) 石炭中黄鉄鉱硫黄 ( $S_P$ ), 有機硫黄 ( $S_O$ ) とコークス全硫黄 ( $S_2$ ) との間にはつぎの関係がある。

$$S_2 = 0.939S_P + 0.587S_O$$

すなわち, 黄鉄鉱硫黄は 90%, 有機硫黄は 60% それぞれコークス中へ残留する。

(4) コークス中への硫黄残留率は, 試料石炭の石炭化度によつてもかなり変化し, 揮発分の多い石炭ほど, 硫黄も多く揮発し, 残留率は少ない。また, 石炭中に含まれる無機物質については, 塩基性成分の多いほど硫黄残留率はやや大きくなる傾向を示した。

### V. コークス工場における操業実績

八幡製鉄所東田, 洞岡両コークス工場で生産されたコークス硫黄と装入炭硫黄の関係を, 工場の操業データから, 昭和 21~33 年度分, 各炉団 1 年ごとの平均値について集計しつぎの結果をえた。

$$\begin{cases} S_1/S_c = 0.97 \pm 0.10 \\ S_2/S_c = 0.70 \pm 0.10 \end{cases} \quad (C)$$

ただし,  $S_c$ : 装入炭全硫黄平均値 (%),  $S_1$ : コークス全硫黄平均値 (%), コークスベース),  $S_2$ : コークス全硫黄平均値 (%), 装入炭ベース,  $S_1 \times \{91.8 - [0.633 \times \text{装入炭揮発分平均値} (\%)]\} \times 1/100$  より求めた)

これを上述の (A), (B) の場合に比べると現場コークスの方が, コークス中への硫黄残留率がやや高いようであるが, これは乾留条件の相違などによるものと思われる。