

© 1990 ISIJ

 ////////////////  
 論文  
 ////////////////

# レーザーラマン分光法による高炉内コークスの熱履歴推定法

 千野 淳\*・石橋耀一\*・郡司直樹\*・岩田英夫\*  
 鈴木喜夫\*<sup>2</sup>・板垣省三\*<sup>2</sup>・三谷成康\*<sup>2</sup>

## Method for Estimating Exposed Temperature of Coke by Laser Raman Spectrometry

 Atsushi CHINO, Youichi ISHIBASHI, Naoki GUNZI, Hideo IWATA,  
 Nobuo SUZUKI, Shozo ITAGAKI and Shigeyasu MITANI

### Synopsis:

The method for estimating exposed temperature of coke by laser Raman spectrometry with multi-channel detector has been developed.

The procedure is as follows.

- 1) The Raman spectra of coke ( $1\,300\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ ) are measured by a multi-channel laser Raman spectrometer.
- 2) The spectra are analyzed by lorentzian fitting continuously and the intensity ratio of peaks ( $R$ -value,  $I\,1\,360\text{ cm}^{-1} / I\,1\,580\text{ cm}^{-1}$ ) is calculated automatically.
- 3) The histogram of  $R$ -values is drawn up.

The advantage of this method compared with the powder X-ray diffraction method, which has been used until now, is as follows.

- 1) The sample preparation, for example, crushing, de-ashing and forming, is not needed.
- 2) The measuring time (3 min) is much shorter than that of the previous method (30~40 min).
- 3) The estimating the temperature of each particle can be measured although the average estimating temperature of particles was measured by previous method.

This method makes it possible for the first time to estimate the exposed temperature of coke in details, for example, estimating the exposed temperature distribution of every coke particle in a certain range.

**Key words:** exposed temperature; coke; laser Raman spectrometry;  $R$ -value.

## 1. 緒 言

高炉内において発生する粉コークスは通気性・通液性を阻害し、高炉炉況に大きな影響を与えることが知られている<sup>1)~3)</sup>。このため操業条件と粉コークスの移動堆積挙動(発生位置、堆積位置など)の関係を解明することが重要視されている。粉コークスの発生・移動・堆積挙動は高炉内各所からサンプリングしたコークスの粒度分布、各粒度ごとの到達温度分布を推定することによってある程度可能であり、従来到達温度分布の推定はX線回折法で行われていた<sup>4)5)</sup>。しかしながら、X線回折法では試料を粉砕して粉末化してから測定であるため各粒

度ごとの平均値しか求めることができず、例えば各粒度内の到達温度の分布といったようなデータは得ることが不可能であった。また、炉内採取コークスの事前処理が必要でかつその処理が煩雑であり、炉内温度推定のための代表試料の選択基準が明確でないなどの欠点があり、工程管理用に利用されるまでには至っていなかった。近年、レーザーラマン分光法の普及に伴いコークスのラマンスペクトルによる研究がなされ、ラマンスペクトルからもコークスの熱履歴が推定できることが報告されている<sup>6)~8)</sup>。しかしながら、通常分散型の分光器による測定のため、1点の測定に長時間を要し各粒度内の到達温度分布に関するデータを得ることは不可能であった。

昭和63年3月本会講演大会にて発表 平成元年3月27日受付 (Received Mar. 27, 1989)

\* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*2 NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation)

そこで、筆者らはマルチチャンネルラマンシステムを用いた方法で測定時間の短縮を図ると共に、測定結果を解析するプログラムを開発し、コークスの熱履歴推定を迅速かつ多量に行えるような手法を開発した。以下その結果について報告する。

## 2. 装 置

実験に用いたレーザーラマン分光光度計は日本分光工業(株)製の NR-1000 型レーザーラマン分光光度計でこれに顕微ラマンシステム、浜松フォトニクス(株)製のマルチチャンネル検出器及びマルチチャンネル測定用のフィルター分光器を取り付けてある。レーザーは日本電気(株)製の GLS-3200 型 Ar イオンレーザーで 488.0 nm と 514.5 nm の 2 本の発振線が光源として使用できる。測定装置の光学配置の概略を Fig. 1 に示した。

## 3. コークスのラマンスペクトル

コークスに限らずカーボン材料のラマンスペクトルについては、一般的に以下の事実が知られている<sup>9)~11)</sup>。

完全なグラファイト構造を有するものは  $1580\text{ cm}^{-1}$

付近に鋭いラマンバンド (G ピーク) を示す。グラファイト構造からの乱れが大きくなるにつれてラマンスペクトルは以下のような変化を示す。

1)  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近に新たなラマンバンド (D ピーク) が現れる。

2)  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの強度が弱くなりさらに高波数側へシフトする。

3) 二つのラマンバンドの幅が広がる。

このグラファイト構造の乱れはカーボン材料の熱処理温度に依存し、G ピークと D ピークの強度比 ( $R$  値  $D/G$ ) を求めることでこれら材料の熱履歴を推定できることが知られている。 $R$  値は試料の黒鉛化度を反映し、 $R$  値が小さいほど試料の黒鉛化が進んでいる、すなわち高温の熱履歴を受けているとされている。1例としてカーボンウィスカー、コークスのラマンスペクトルを Fig. 2 に示したが、熱処理温度によってラマンスペクトルの形状は 1) ~ 3) に述べたような変化をしていることがわかる。

## 4. 迅速かつ多量処理が可能な分析法

3章で述べたようなコークスのラマンスペクトルの測定を通常の分散型の分光器で行う場合、 $1300\text{ cm}^{-1} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$  程度の領域を数回繰り返してスキャンするため 1 試料の測定に 20~30 min を要する。そのため、高

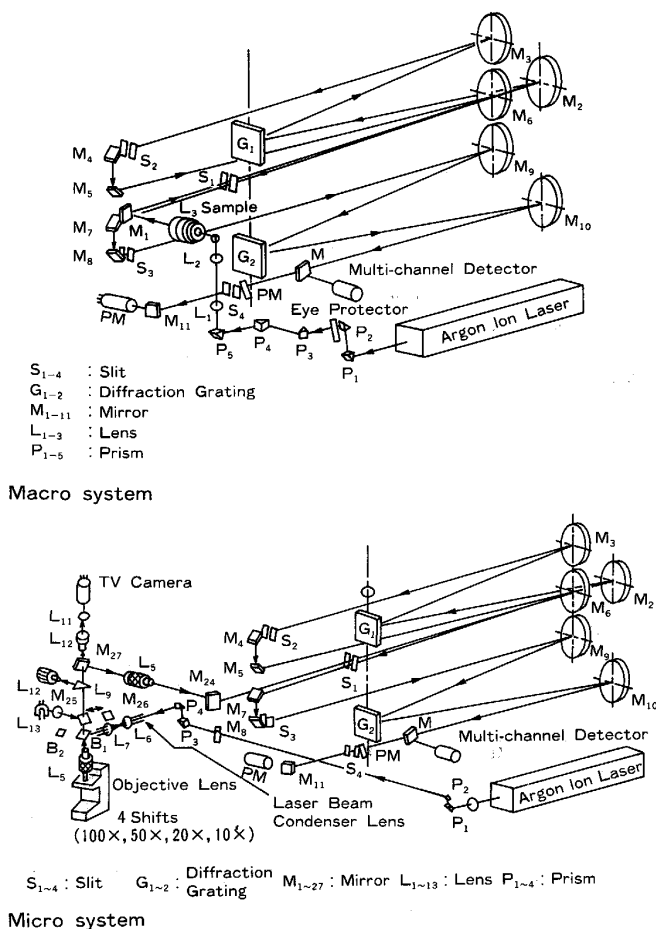


Fig. 1. Raman optical system.

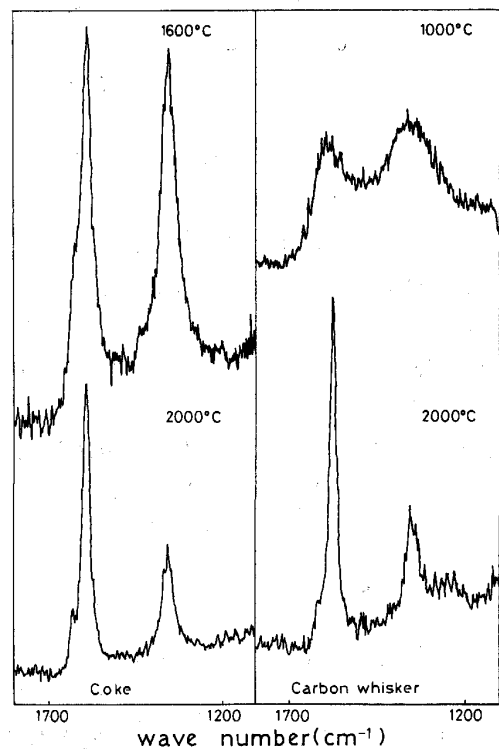


Fig. 2. Raman spectra of carbon materials.

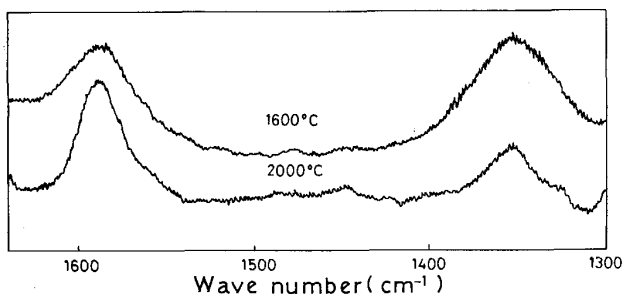


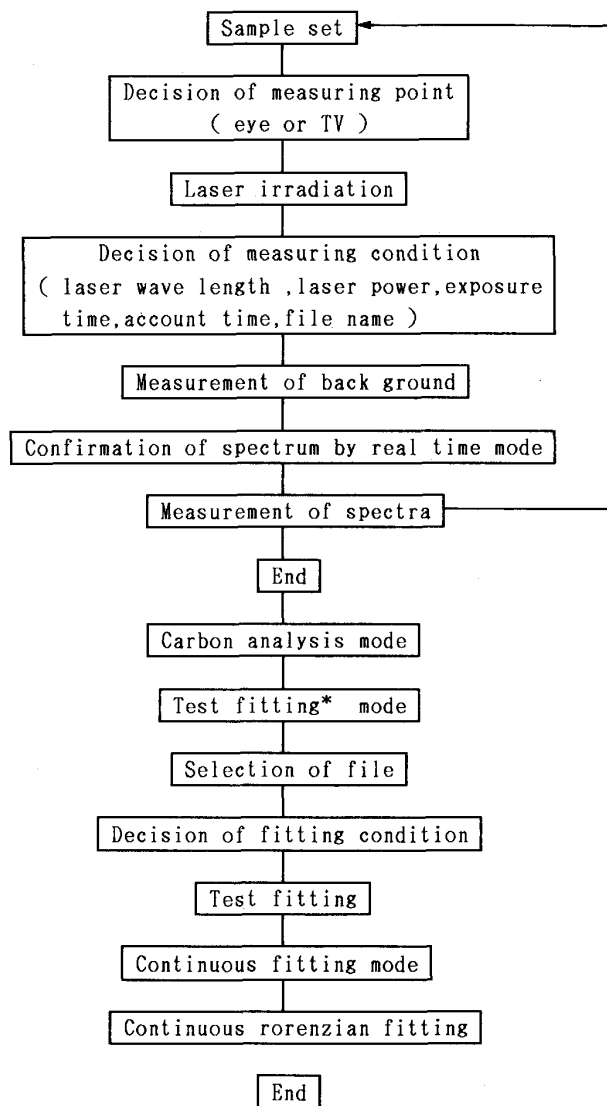
Fig. 3. Raman spectra of cokes (by multi-channel detector).

炉内のコークスの移動堆積挙動を調べるために高炉の羽口、中部などから採取し粒度別に分級したコークスについてそれぞれ50~100点の測定を行うといったようなことはあまりに長時間を要し不可能であった。従来使われている粉末X線回折法でも前述したような理由からこのような測定は行えなかった。

このような多量の試料を短時間に測定することにおいて、近年開発されたマルチチャンネル検出器によるラマンスペクトルの測定は、 $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近において、 $400\text{ cm}^{-1}$ 程度の領域を数分で測定することが可能であることから本目的に最も適していると考えられる。そして、測定したスペクトルから  $R$  値を読み取りそのヒストグラムを作製するようなプログラムを作っておけば、 $R$  値の計算を個々のデータについて測定者が行う必要もなくなり工程管理用の分析手法としての発展も期待できる。Fig. 3には $1600^\circ\text{C}$ 及び $2000^\circ\text{C}$ で熱処理したコークスのラマンスペクトルをマルチチャンネル検出器で測定した結果を示したが、マルチチャンネル検出器による測定でもFig. 2に示した分散型の測定結果とほぼ同様な結果が得られている。

そこで、このような結果に基づきマルチチャンネルラマンシステムによるコークスの熱履歴推定及びデータ解析システムを開発した。Fig. 4にこのシステムの概要を示した。以下、このシステムについて簡単に説明する。

まず試料をセットし肉眼で(顕微ラマンの場合はTV)測定位置を決定する。次にレーザーを照射し測定条件(レーザーパワー、露光時間、積算回数、データを取り込むファイルネームなど)を決定する。そしてBack groundを測定した後、Real time modeでスペクトルを確認する。スペクトルに異常が見られなければそのまま測定を行う。Back groundは自動的に消去されデータは指定したファイルに取り込まれる。この測定を必要回数だけ繰り返す。一つの試料について多点測定を行う場合、測定結果は同一ファイル内の異なる番地に取り込まれ



\* Fitting : Lorentzian fitting

Fig. 4. The procedure for carbon analysis system.

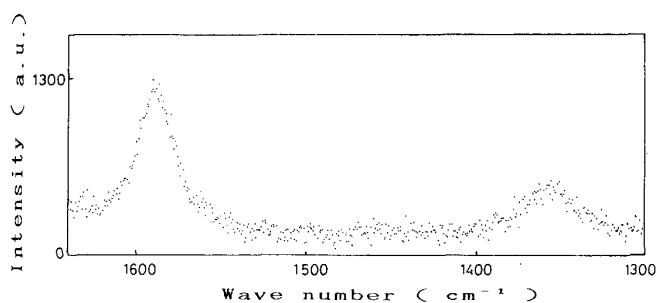


Fig. 5. The measuring result of coke (Coke B  $2000^\circ\text{C}$ ).

る。従ってファイルネームの決定は最初だけでよい。測定が終了したらデータ解析モードに入る。ここではすべてのデータについて連続的にLorentzian fittingが行わ

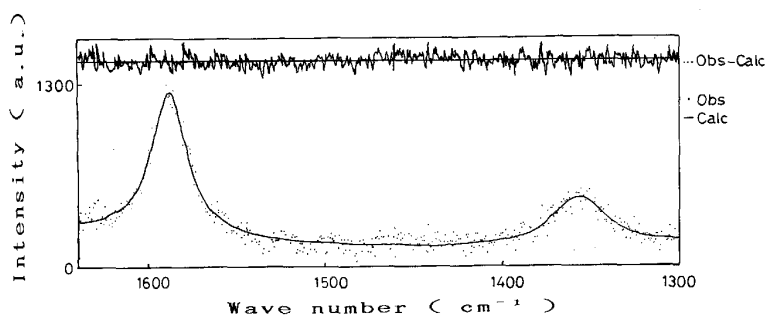


Fig. 6. The lorentzian fitting result.

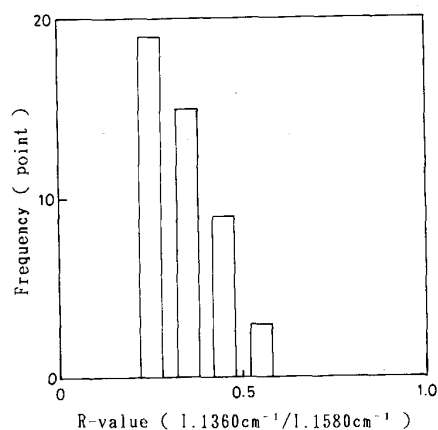


Fig. 7. The histogram of  $R$ -value (Coke B 2000°C).

Table 1. The used sample.

Coke	Reflectance	Coking condition
A	0.83	20 kg furnace (900°C)
B	1.13	20 kg furnace (900°C)
C	1.57	20 kg furnace (900°C)
D	Sampled from Ougisima No. 2 BF	

Heat treatment condition : 1400~2000°C 1h

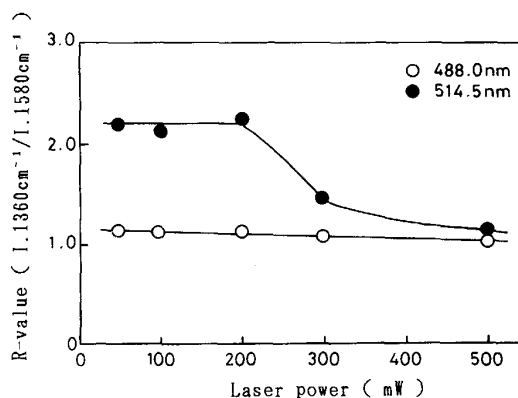


Fig. 8. The influence of laser power on  $R$ -value (Macro Raman system).

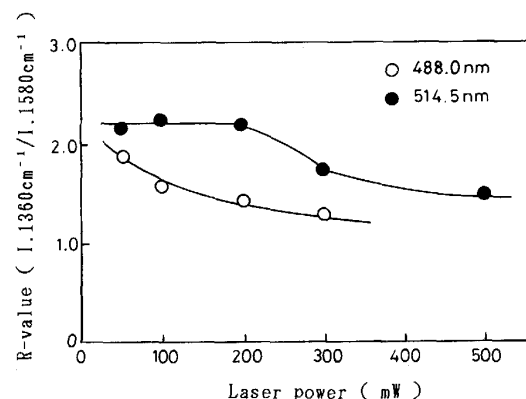


Fig. 9. The influence of laser power on  $R$ -value (Micro Raman system).

れ G ピーク及び D ピークについて中心波数, 強度, 半値幅が求められる (Fitting を行う際の初期値はどれか一つのデータを用いオペレーターが入力する). その後, この結果より  $R$  値のヒストグラムが計算される.

これらの手順にしたがって分析を行うと 100 点程度の測定及びデータ解析を 1 日で行うことができる. Fig. 5~Fig. 7 に取り込みデータ, Fitting 結果, 及びヒストグラムの各 1 例を示した.

### 5. 測定条件の検討

4 章で述べた方法でコークスのラマンスペクトルを測定するに際し, スペクトルに影響を与える各種要因について検討を行った.

#### 5.1 試料

試料としては Table 1 に示した 4 種類のコークスを不活性ガス ( $N_2$  or Ar) 雰囲気中で 1400°C~2000°C で 1h 加熱した後, 比重分離 ( $d=1.35$ ) を行って精製したものを適宜使用した. なお, 反射率の測定は JIS に定められた方法により行った<sup>12)</sup>.

#### 5.2 レーザー出力及び波長の影響

コークスのラマンスペクトル測定において, あまり強いレーザー出力で測定を行うとレーザー照射面の温度が

上昇し  $R$  値が測定中に変化する可能性がある. そこで, 2 種類のレーザー波長についてレーザー出力の  $R$  値に対する影響を調べた. その結果を Fig. 8 及び Fig. 9 に

示した。Fig. 8 はマクロ、Fig. 9 は顕微測定の結果である。マクロ測定の場合、514.5 nm の波長では 200 mW の出力までは  $R$  値は一定であるがそれ以上になると  $R$  値は小さくなり見かけ上黒鉛化が進んでしまっている。488.0 nm の場合  $R$  値は一定であるがその値は 514.5 nm の場合より小さい。これは短波長の方がエネルギーが高いためであり、この波長においてはコークスの黒鉛化がレーザー照射により即座に起こってしまっているためと考えられる。顕微測定の場合、514.5 nm の波長はマクロ測定の場合と同様な結果が得られているが、488.0 nm の波長の場合出力の増加と共に  $R$  値は小さくなっている。

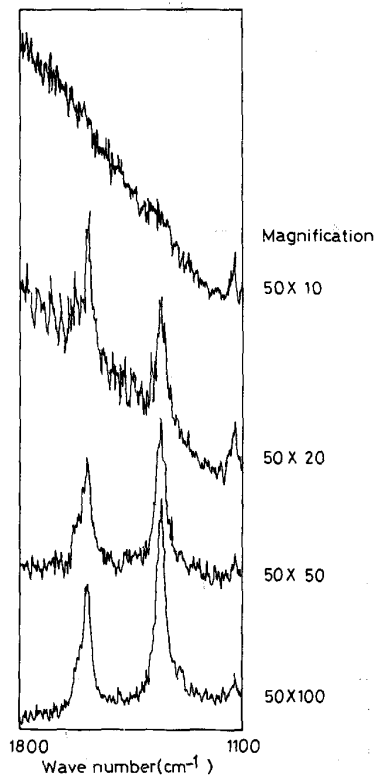


Fig. 10. The influence of magnification of microscope on Raman spectra.

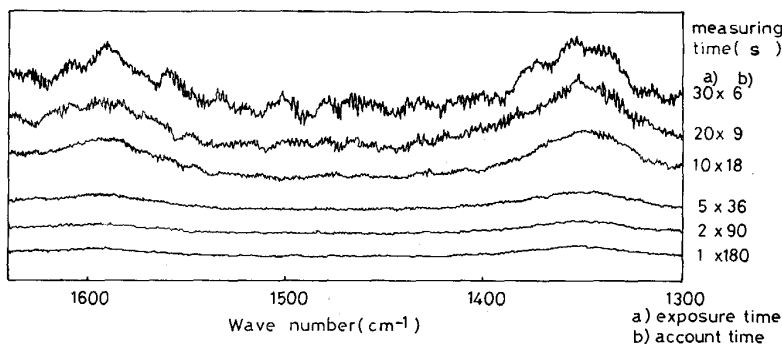


Fig. 11. The influence of exposure time on Raman spectra.

488.0 nm におけるマクロと顕微の違いはコークスの組織の影響を反映したものと考えられる。これらの結果よりレーザー波長は 514.5 nm、出力は 200 mW 以下とすることにした。

### 5.3 顕微鏡倍率の影響

顕微ラマン測定において、対物レンズの倍率がラマンスペクトルにどのような影響を与えるかを調べた。結果を Fig. 10 に示した。低倍率の場合蛍光の影響が現れベースラインが直線的に上昇し D ピーク及び G ピークが判別しづらくなっている。これは、顕微鏡の光学配置に起因するもので、低倍率になるほど対物レンズと試料間のクリアランスが大きくなりレンズ内に外乱が入りやすくなることと、ラマン散乱光の集光効率が悪くなるためである。このことから対物レンズはクリアランスの最も小さい 100 倍のものを用いることとした。

### 5.4 露光時間及び積算回数の効果

マルチチャンネル検出器による測定では、露光時間及び積算回数はスペクトルの  $S/N$  比に大きな影響を与える。そこで、最適な露光時間と積算回数の組合せについて検討した。この時、多量の試料を処理することから考えて測定時間は 3 min を超えないことを条件とした。Fig. 11 には露光時間を 1~30 s と変化させて分析時間が 3 min になるような条件で測定を行った時のスペクトルの変化を示した。露光時間が 10 s 以上では G ピークと D ピークの区別ができておりこの範囲においては露光時間が長くなるほどピーク強度もベースラインの振動も大きくなる傾向が見られる。それ以下の露光時間では G ピークと D ピークの区別がはっきりつかずきれいなスペクトルが得られていない。このことから、露光時間はピークが明瞭に測定できる最小の 10 s にすることとした。次に、露光時間 10 s で積算回数を変化させてスペクトルを測定し、積算回数の変化により Lorentzian fitting のばらつきがどのように変化するかを調べた。その結果を Fig. 12 に示す。積算回数が増えるほどばらつきは小さくなる傾向があるが 18 回以上ではほぼ精度の良い

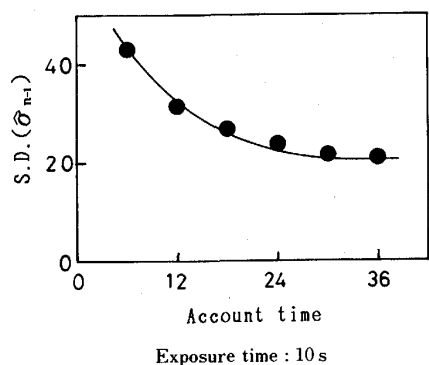


Fig. 12. The influence of account time on the standard deviation of the lorentzian fitting result.

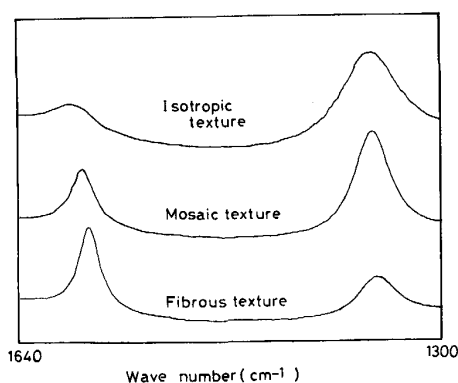


Fig. 13. The influence of coke optical texture on R-value.

結果が得られている。

以上の結果より、露光時間は 10 s、積算回数は 18 回とすることにした。この条件で同一試料粒子を 20 回繰り返し測定した時の R 値の標準偏差は 0.03 以下であった。

### 5.5 コークス組織の影響

顕微ラマンシステムではレーザービーム径が 1 μm と小さいのでコークスの組織成分ごとの測定が可能になる。Fig. 13 にコークス組織成分とラマンスペクトルの関係を示した。同一温度で熱処理したコークスでも、コークス組織成分によって黒鉛化度が異なり、繊維構造組織 > モザイク構造組織 > 等方性構造組織の順に黒鉛化度が低くなっている。これはコークス組織成分ごとに黒鉛化性が異なるためと考えられる。以上の結果から個々の粉コークスの代表的な熱履歴温度を求めるためにはマクロ測定が適しているといえる。マクロ測定においてはレーザービーム径が 30~80 μm と比較的大きいため組織の影響が平均化されると考えられるからである。

以上の検討により、コークスの熱履歴推定のためのラマンスペクトルの測定条件を以下のように決定した。

測定：マルチチャンネル検出器によるマクロラマンシ

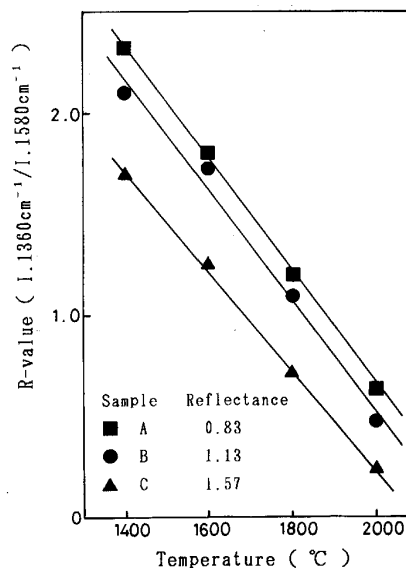


Fig. 14. The relationship between the heat treatment temperature and R-value.

ステム

レーザー波長：514.5 nm レーザー出力：200 mW

露光時間：10 s 積算回数：18 回

### 5.6 コークスの熱処理温度と R 値の関係

5.5 章で決定した条件に基づき Table 1 に示した 3 種のコークスについて熱処理温度と R 値の関係を調べた。その結果を Fig. 14 に示した。すべての試料について R 値と熱処理温度の間には良好な直線関係が得られていることがわかる。また、同一温度で熱処理したもので炭種によって R 値は異なり、この結果から反射率が高い、すなわち石炭化度が高い銘柄ほど黒鉛化性が高い傾向を示していることがわかる。このことから、この方法で熱履歴を推定するためには、あらかじめ、高炉に使用するコークスで検量線を作製しておく必要があるといえる。Fig. 15 には、それぞれの熱処理温度における R 値のばらつきの割合を示した。熱処理温度が低くなるほど R 値のばらつきは大きくなる傾向にある。

これと同様の測定を通常の分散型の分光器で行うとこのようなばらつきは生じない。このことから考えると、ばらつきの原因はマルチチャンネル検出器の測定精度にあると思われる。マルチチャンネル検出器の感度は現状ではまだだぶ光電子増倍管の感度に劣っている。そして、コークスのラマンスペクトルの場合、熱履歴温度が低いとラマンバンドの強度は弱くなる。そのため、熱履歴温度が低いもののラマンスペクトルはスペクトルの S/N 比が悪くなり、このような結果になったと考えられる。以上のことから考えると正確な熱履歴推定は

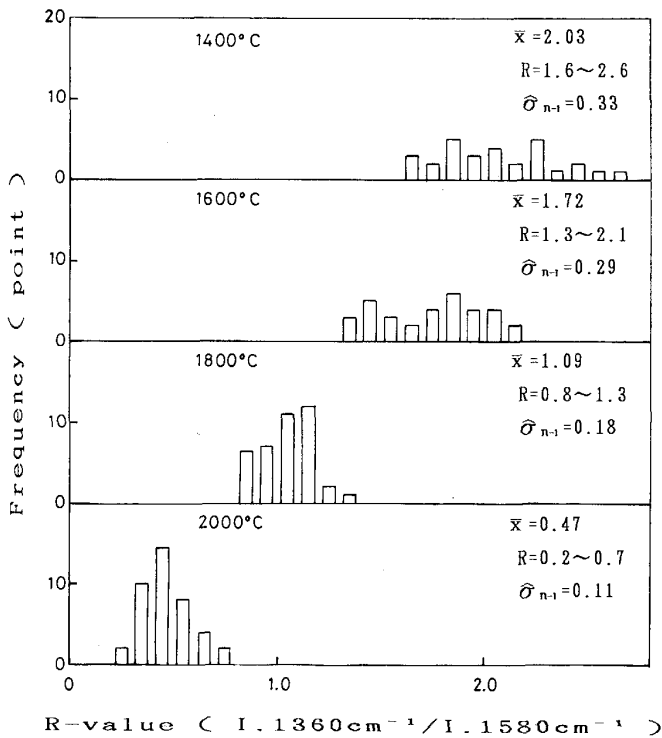


Fig. 15. The relationship between the deviation of R-value and heat treatment temperature of coke (Coke B).

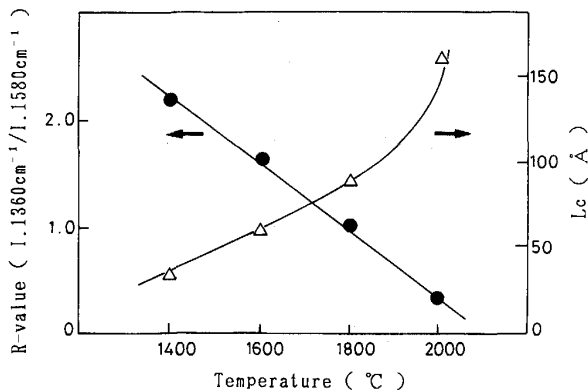


Fig. 16. The relationship between the laser Raman spectrometry and X-ray diffraction method.

1600°C程度が限界であり、それ以下の温度推定については多数点(たとえば200点以上)測定を行うことによって精度を上げるようなことが必要であると思われる。この点についてはマルチチャンネル検出器の感度向上が図られることを期待したい。Fig. 16には同一試料のレーザーラマン分光法(R値)とX線回折法(L<sub>c</sub>値)の測定結果を示してある。なお、L<sub>c</sub>値の測定は日本学術振興会第117委員会(炭素材料)において制定された方法に準拠して行った<sup>13)</sup>。両法とも熱処理温度とは高度な相関が認められるがTable 2に示したように

Table 2. The comparison between X-ray diffraction method and laser Raman spectrometry.

Method	Sample preparation	Measuring time	Measured value
Powder X-ray diffraction method (L <sub>c</sub> )	Crushing Deashing* Forming	30~40 min	Average value
Laser Raman spectrometry (R)	Nothing	3 min	Each particles

\* : 30~40h

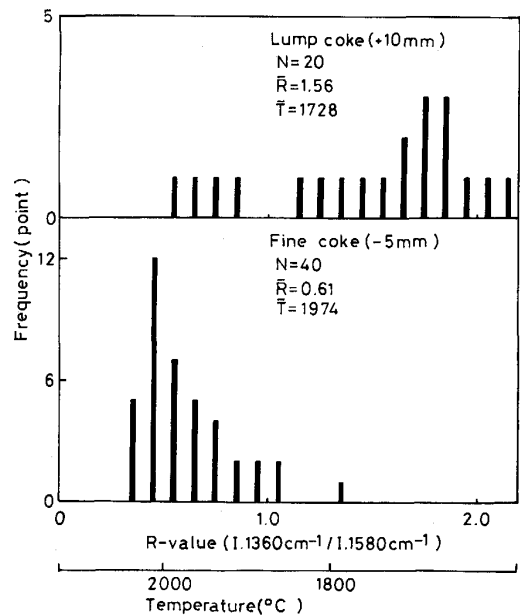


Fig. 17. The estimated temperature distribution of lump (+10 mm) and fine (-5 mm) coke sampled from center part of furnace at tuyere level (Ougisima No. 2 blast furnace).

レーザーラマン分光法のほうが迅速性の面ではるかに優れておりかつ粒子ごとの測定を行えるという利点を持っている。

### 6. 高炉内コークスの熱履歴の推定への適用

今回開発した手法による測定結果の1例として、扇島第2高炉において羽口炉芯ゾンデによりコークスを採取し、炉心部のコークスの熱履歴温度分布をこの手法で測定した。その結果をFig. 17に示した。温度との相関については、高炉に使用したコークスを別に所定温度で熱処理したものを用いて検量線を作製し、それから読み取った。塊コークスの熱履歴温度は粉コークスに比べ非常に低くかつ広い範囲にわたって分布している。これにより、炉芯部の塊コークスは炉上部より降下したものに対して、粉コークスはレースウェイ部で発生したものが飛ばされ炉芯部に堆積したものと考えられる。

## 7. 結 言

高炉内でコークスがうける熱履歴を、マルチチャンネル検出器を用いたレーザーラマン分光法で推定する手法を開発した。

本法は、 $1300\text{ cm}^{-1}$ ~ $1650\text{ cm}^{-1}$ の領域をマルチチャンネル検出器を用いたレーザーラマン分光法で測定し、得られたラマンスペクトルを Lorentzian fitting し、コークスに特有な  $1360\text{ cm}^{-1}$  と  $1580\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比 ( $R$  値,  $I_{1360\text{ cm}^{-1}}/I_{1580\text{ cm}^{-1}}$ ) を自動的に計算して  $R$  値のヒストグラムを作製するというものである。

この方法は、従来コークスの熱履歴推定法として用いられていた粉末X線回折法 ( $L_c$  値) に比べて、

- 1) 粉碎, 脱灰, 成型といった試料の前処理を必要としない。
  - 2) 測定時間が約 3 min と従来法の粉末X線回折法 (30 min) に比べ、はるかに短くてすむ。
  - 3) 従来法では平均値しか得られなかったのに対し、本法では粒子ごとのデータが得られる。
- などの利点を有しており、本法によってはじめて、高炉

内より採取したコークスの各粒度内の到達温度の分布を得るといったような詳細な熱履歴推定が可能となった。

この方法を実際に高炉羽口より採取したコークスに適用し種々の知見を得ている。

## 文 献

- 1) 奥山泰男, 宮津 隆, 岸本純幸: 鉄と鋼, **69** (1983), A161
- 2) 北村雅司, 岡本晋也, 中山勝文: 鉄と鋼, **69** (1983), A169
- 3) 西 徹, 原口 博, 美浦義明, 桜井 哲, 斧 勝也, 彼島秀男: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1820
- 4) 成田貴一, 佐藤 忠, 前川昌大, 富貴原璋, 金山宏志, 笹原茂樹: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1975
- 5) 原口 博, 西 徹: 製鉄研究 (1984) 315, p. 65
- 6) 鳥飼直親, 目黒竹司, 磯尾典男: 第 21 回石炭科学会議論文集 (1984), p. 227
- 7) 鳥飼直親, 目黒竹司, 宇都宮明, 磯尾典男: 第 22 回石炭科学会議論文集 (1985), p. 216
- 8) 中溝 実: 燃料協会誌, **64** (1985), p. 929
- 9) F. TUINSTRAN and J. L. KOEMIG: J. Composite Materials, **4** (1970), p. 492
- 10) L. MACKOVSKY, P. WALDSTEIN and D. EDWARDS: Nature, **231** (1971), p. 154
- 11) M. NAKAMIZO, R. KAMMERECK and P. L. WALKER, Jr.: Carbon, **12** (1974), p. 259
- 12) JIS M8816-1986
- 13) 日本学術振興会第 117 委員会: 炭素, **36** (1963), p. 25