

© 1992 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

最終コークス温度 600-900°C に乾留された コークスの性状

岩 切 治 久*

Properties of Coke Carbonized at 600-900°C Final Coke Temperature

Haruhisa IWAKIRI

Synopsis:

Properties of coke which was carbonized at lower temperatures than in the conventional process were examined experimentally, and the possibility of its use in a blast furnace was discussed.

The following results were obtained:

(1) When coke was carbonized under the conditions of final coke temperature higher than 800°C and higher heating rate, the same level of coke strength as that of conventional coke was obtained.

(2) The heating rate in the coal bed between 400°C and 500°C and the bulk density of charged coal controlled the pore structure, and were also important factors in determining coke qualities.

(3) It was noticed that the coke qualities might be improved by heat treatment in a blast furnace before the occurrence of coke degradation by solution-loss reaction.

(4) In order to obtain a higher heating rate in the coal bed, it was required that the chamber wall was constructed by the materials with high thermal-conductivity or that the thickness of chamber wall became thinner.

Key words: coke; medium temperature carbonization; coke qualities; chamber wall; pore structure; heating rate; heat treatment of coke.

1. 緒 言

著者らは高炉内のコークス劣化におよぼす要因を、炉芯コークスの調査およびコークスの基礎物性と高炉内劣化との関係について研究を行ってきた¹⁾²⁾。

この結果、高炉内の粉化に対して塊コークスの強度、すなわち気孔壁強度および気孔の構造が重要であり、コークスの反応性は大きな影響を与えないことを示した¹⁾。この知見を基に、塊コークスの強度を維持しながら石炭配合により反応性の高いコークスを製造し、高炉に装入した結果、大きな問題もなく使用することができた³⁾。

コークスの反応性は乾留温度が低下すると高くなることが知られている⁴⁾。従来より低い温度で乾留した反応性の高いコークスが高炉で使用できれば、コークス製造プロセスの自由度が飛躍的に高まるものと考えられる。

このような観点から、最近、コークスの温度、昇温速度、装入炭嵩密度などの乾留条件とコークス品質、さらには再加熱の影響が研究され、中低温乾留の可能性が模索されている^{4)~8)}。

そこで、従来より低い温度の 600-900°C の中低温領域で乾留したコークスの高炉内挙動に着目してその性状を調査し、高炉使用の可能性について検討した。さらに、高強度の中低温乾留コークスを製造するために必要な炉温およびコークス炉の仕様を伝熱シミュレーションモデルにより推定した。

2. 実験方法

2.1 コークスの製造方法

実験には関西熱化学(株)加古川工場の配合炭を用いた。配合炭性状を以下に示す。

揮発分=26.2%, 灰分=8.65%, 平均反射率=1.13%,

平成3年9月5日受付 平成4年4月10日受理 (Received on Sep. 5, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

ギーセラー流動度=330 DDPM, イナート量=22.5%,
いおう分=0.57%.

石炭は 3 mm 以下に粉碎して乾留に供した.

乾留には JIS 小型レトルト炉 (1.5 kg/ch) を用いた. 一般に, 乾留時の炉温は最終コークス温度と昇温速度に影響を与え, 炉温が低いと最終コークス温度が低く, 昇温速度も小さくなるなど, 両者の影響が交絡する傾向にある. そこで, 本実験では両者の影響を分離できるように, (1)400-500°C の石炭層中間部の昇温速度を 3.5 K/min 一定にして最終コークス温度を 600-900°C にする. また, (2)最終コークス温度を 800°C 一定にして, 400-500°C の石炭層中間部の昇温速度が 1.5 K/min-9 K/min になるように, 炉の加熱条件を変えてコークス化した.

装入炭の嵩密度は 650 kg/m³, 900 kg/m³ に調整した. ここでは, 800-900°C での乾留を中温乾留, 製造したコークスを中温乾留コークスと呼び, 1050°C で乾留したコークスを高温乾留コークスとした.

乾留の温度条件および石炭層中間部の昇温速度を Table 1 に示す.

さらに, 再加熱によるコークス性状の変化を調べるために, 最終コークス温度が 800°C および 1050°C のコークスを約 20 mm に整粒し, 200 g を管状電気炉 (炉芯管; 120 mmφ) を用いて, 乾留温度以上から 1300°C まで温度を変化させて N₂ 気流中で 3 時間熱処理した.

2.2 コークスの性状試験

乾留後および熱処理後のコークスについて, 以下のよ
うな性状を調べた.

(1)I 型ドラム強度 (I_0^{600}): 20 mm±1 mm に整粒したコークス 200 g を I 型ドラム試験機 (ドラムサイズ; 130 mmφ×700 mm l , 30 rpm) 内で 600 回転後の 10 mm 量の割合を強度指数とした.

(2)マイクロ強度: 0.84-1.68 mm に整粒したコークス 10 g を 8 mmφ の鋼球 12 個とともにマイクロ強度試験機 (シリンダーサイズ; 28 mmφ×700 mm l) 内で 800 回転させたのちの, +0.35 mm 量の割合を強度指数と

Table 1. Heating conditions in carbonization.

No.	Coke temp. (°C)	Heating rate (K/min)	No.	Coke temp. (°C)	Heating rate (K/min)
1	1050	3.5	6	800	9.0
2	900	3.5	7	800	7.0
3	800	3.5	8	800	5.0
4	700	3.5	9	800	2.5
5	600	3.5	10	800	1.5

した.

(3)高炉内耐粉化指数²⁾ (I_{1300}^{200}): 20 mm±1 mmφ の球状に整粒したコークス約 60 g (12 個) を電気炉内で 1300°C に加熱し, CO₂ ガスと 20% 反応させ, I 型ドラム試験機内で 200 回転した後の +3 mm 量の割合を耐粉化指数とした.

(4)反応性: 0.84-1.68 mm に整粒したコークスを内径 20 mmφ の石英反応管に充填し, 950°C で 50 cm³/min の CO₂ 気流中で反応させ発生した CO ガス濃度 (%) を反応性指数とした.

(5)真比重 (ρ): 0.074 mm 以下に粉碎したコークスを試料とし, エチルアルコールを媒体に, 比重びんを用いて測定した.

(6)気孔率 (P): 20 mmφ の球形に切り出したコークスをパラフィンで被覆し, 水銀を媒体にして, 見かけ比重 (AD , kg/m³) を求め, 真比重 (ρ , kg/m³) と見かけ比重から次の式により算出した.

$$P = (1 - AD/\rho) \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

(7)気孔径分布: 2.83-1.68 mm に整粒したコークス約 0.7 g を対象とし, 水銀圧入式ポロシメータにより, 圧力とコークス中に浸透した水銀の容積から気孔容積分布を求めた. 気孔径は水銀に加えた圧力から次式により求められる.

$$r = 2\sigma \cdot \cos \theta / p \dots\dots\dots(2)$$

ここで, r : 細孔半径 (m), σ : 水銀の表面張力 (N/m), θ : 水銀のぬれ角 (rad), p : 水銀に加えた圧力 (Pa)

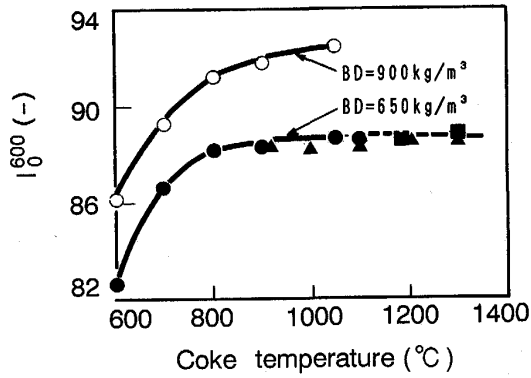
3. 実験結果

3.1 コークス温度の影響

乾留後および再加熱コークスのコークス温度と I 型ドラム強度との関係を Fig. 1 に, 高炉内耐粉化指数との関係を Fig. 2 に示す.

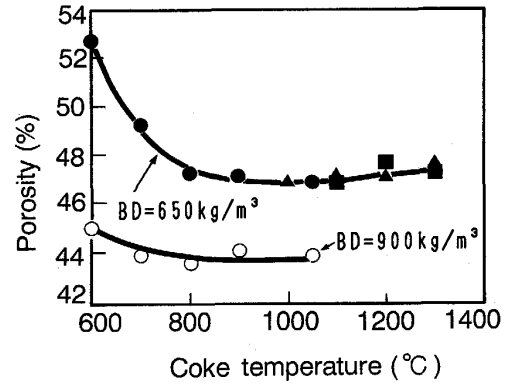
I 型ドラム強度はコークス温度が高くなるにしたがって高くなり, 800°C 以上の温度では強度の変化は小さくなった. また, コークス温度が 800°C 以上では再加熱処理の有無にかかわらず温度にわずかに影響される一定の関係を示すことがわかった. このことは, コークス温度が 800-900°C の中温乾留コークスは 1050°C の高温乾留コークスに比べて 0.5-1.0 低い I 型ドラム強度であったが, 再加熱により 1050°C の高温乾留コークスと同じ強度レベルまで I 型ドラム強度が改善される可能性のあることを示しているものと思われる.

また, 装入石炭の嵩密度が高くなると, いずれの乾留温度においてもほぼ一定の値だけ I 型ドラム強度が高くなった. すなわち, 中温乾留では装入石炭の嵩密度を



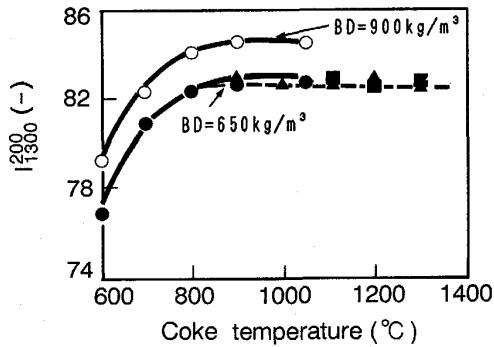
Symbol	Carbonization	Heat treatment
●○	600-1050°C	—
▲	800°C	900-1300°C
■	1050°C	1100-1300°C

Fig. 1. Relation between I-type drum strength and coke temperature.



Symbol	Carbonization	Heat treatment
●○	600-1050°C	—
▲	800°C	900-1300°C
■	1050°C	1100-1300°C

Fig. 3. Relation between porosity and coke temperature.



Symbol	Carbonization	Heat treatment
●○	600-1050°C	—
▲	800°C	900-1300°C
■	1050°C	1100-1300°C

Fig. 2. Relation between degradation resistance index and coke temperature.

わずかに高くすれば、コークス温度が低くても高温乾留コークスと同等のI型ドラム強度が得られる。

高炉内耐粉化指数もI型ドラム強度と同様に温度と嵩密度に依存した強度を示すが、コークス温度が800°C以上では再加熱の有無にかかわらず耐粉化性指数はほとんど変化しなかった。すなわち、800°C以上の中温乾留コークスの耐粉化性は高温乾留コークスと変わらないことがわかった。

気孔率におよぼす乾留温度の影響をFig. 3に示す。乾留温度が800°C以上では気孔率は47-48%でほぼ一定の値を示したが、それ以下の乾留温度では気孔率が高くなった。嵩密度が650 kg/m³から900 kg/m³になると気孔率は数%低くなり、800°C以下では気孔率はわずかに増加したが、その程度は嵩密度が低いときよりは

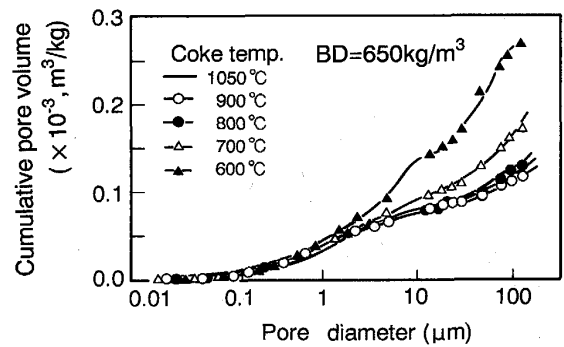
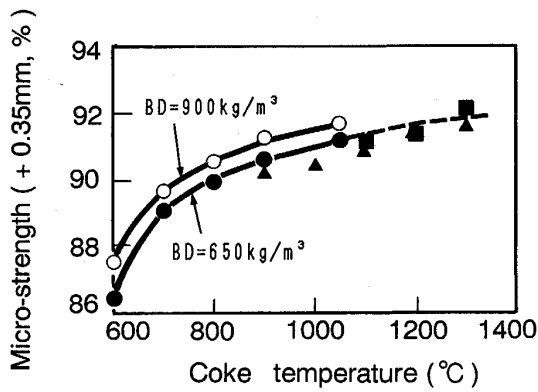


Fig. 4. Micro-pore diameter distribution of coke carbonized under different temperatures.

小さかった。熱処理による気孔率の変化はほとんど認められなかった。

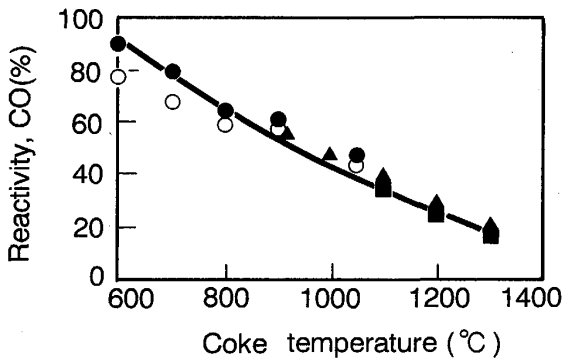
気孔径分布はFig. 4に示すように、乾留温度が800°C以上では高温乾留と同じ気孔径分布を示し、気孔の形態および量が類似している。700°C以下のコークスは1μm以上の気孔が増加し、気孔の大きさや量が高温乾留コークスと異なることがわかった。

つぎに、コークス温度がコークス気孔壁の性状に与える影響を以下に述べる。マイクロ強度とコークス温度との関係をFig. 5に示す。マイクロ強度は700°C以下のコークス温度で強度の低下が大きい、それ以上ではコークス温度にほぼ比例して高くなった。反応性との関係をFig. 6に示すが、コークス温度が高くなるにしたがって直線的に低下した。また、真比重もFig. 7に示すようにコークス温度にほぼ比例して高くなった。このような気孔壁性状は乾留後の再加熱の有無にかかわらずコークス温度にほぼ依存した変化を示すとともに、前述



Symbol	Carbonization	Heat treatment
●○	600-1050°C	—
▲	800°C	900-1300°C
■	1050°C	1100-1300°C

Fig. 5. Relation between micro-strength and coke temperature.



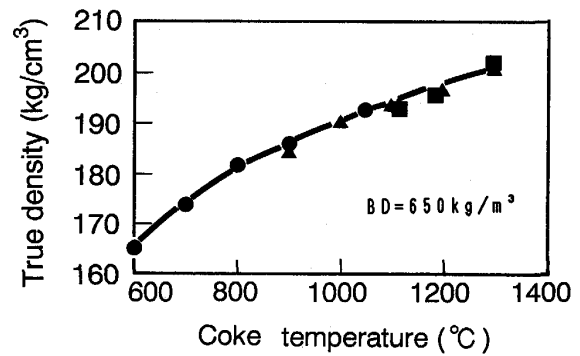
Symbol	Carbonization	Heat treatment
●○	600-1050°C	—
▲	800°C	900-1300°C
■	1050°C	1100-1300°C

Solid: BD=650kg/m³ Open: BD=900kg/m³

Fig. 6. Relation between coke reactivity and coke temperature.

の I 型ドラム強度や耐粉化指数などの気孔を含む塊コークス性状と比べてコークス温度の影響が強いことがわかった。

I 型ドラム強度や耐粉化指数などの気孔を含む塊コークス性状はコークス温度および気孔の量と大きさに影響され、マイクロ強度や反応性などの気孔壁性状はほぼコークス温度によって決まることがわかった。すなわち、コークス温度が 800-900°C の中温乾留コークスは温度が低いために気孔壁性状は高温乾留コークスに劣るが、I 型ドラム強度のような塊コークス性状は気孔の状態を制御することにより高温乾留コークスと同等の性状が得られるものと考えられる。



Symbol	Carbonization	Heat treatment
●	600-1050°C	—
▲	800°C	900-1300°C
■	1050°C	1100-1300°C

Fig. 7. Relation between true density and coke temperature.

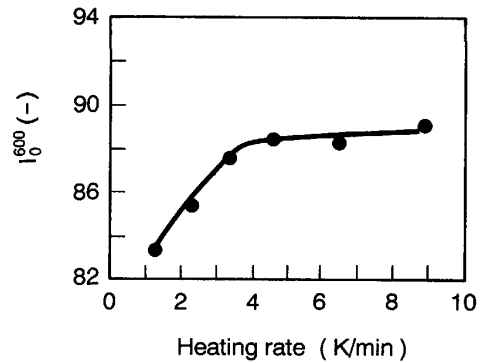


Fig. 8. Relation between I-type drum strength and heating rate in the 400-500°C range.

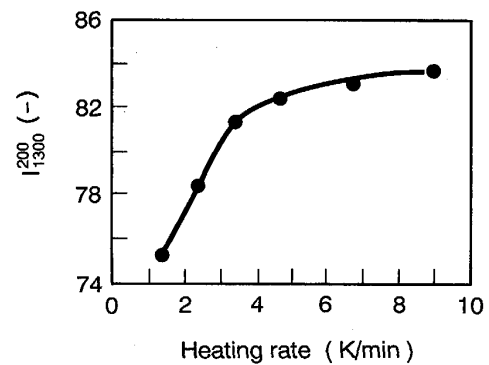


Fig. 9. Relation between degradation resistance index and heating rate in the 400-500°C range.

3.2 石炭層昇温速度の影響

石炭層昇温速度と I 型ドラム強度との関係を Fig. 8 に、高炉内耐粉化指数との関係を Fig. 9 に示す。

昇温速度が 3.5 K/min より低い領域では、昇温速度が高くなるにしたがって I 型ドラム強度は高くなったが、3.5 K/min 以上の昇温速度ではほぼ一定の強度で

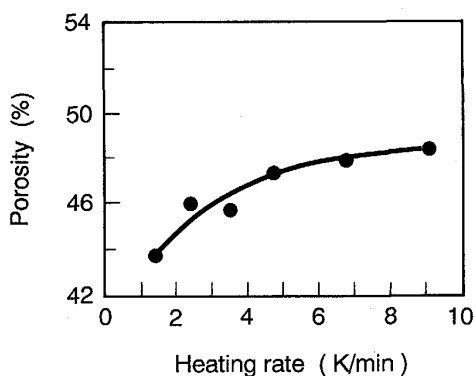


Fig. 10. Relation between porosity and heating rate in the 400-500°C range.

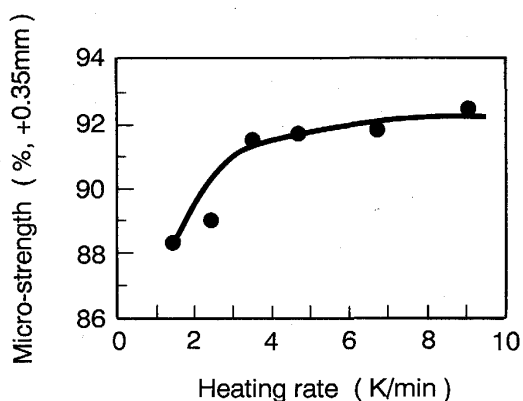


Fig. 12. Relation between micro-strength and heating rate in the 400-500°C range.

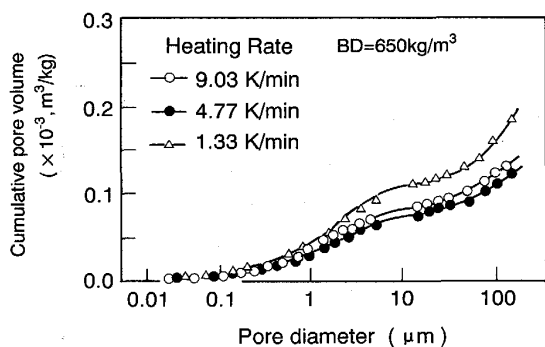


Fig. 11. Micro-pore distribution of coke carbonized under different heating rates.

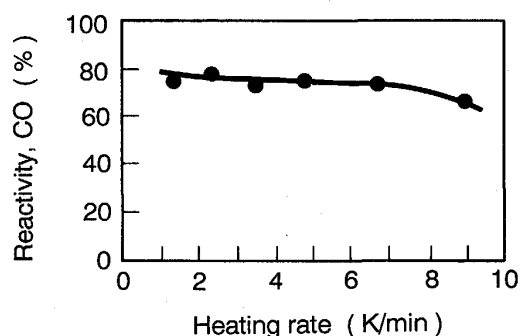


Fig. 13. Relation between coke reactivity and heating rate in the 400-500°C range.

あった。また、高炉内耐粉化指数と昇温速度との関係も同様であり、3.5 K/min 以上の昇温速度では耐粉化指数の変化は極めて小さかった。

気孔率は Fig. 10 に示すように昇温速度の増大とともに増加したが、昇温速度が高くなるにしたがって気孔率の増加の程度は小さくなった。また、Fig. 11 の気孔径分布によれば、昇温速度の低い 1.33 K/min では 1 μm 以下はほとんど同じ気孔容積分布であったが、それ以上の大きさの気孔量が増加していた。一方、全気孔率は低いことから、昇温速度が低い場合には 1 μm 以上から 130 μm 程度までの中間サイズの気孔が増加しているものと考えられる。さらに低い昇温速度で乾留したコークスは全気孔率が低いにもかかわらず、I 型ドラム強度や耐粉化性指数が低いのは、この中間サイズの気孔が影響しているものと考えられる。

気孔壁の性状として、昇温速度とマイクロ強度との関係を Fig. 12 に、反応性との関係を Fig. 13 に示す。マイクロ強度は I 型ドラム強度と同様に昇温速度が 3.5 K/min より小さくなると急激に低下した。この原因は気孔壁を形成する石炭粒子間の融着が十分でないためと

考えられる。それ以上では昇温速度が強度に与える影響は極めて小さかった。反応性におよぼす昇温速度の影響はほとんど認められず、また、真比重も昇温速度の影響は認められなかった。

乾留過程における 400-500°C の昇温速度はコークスの気孔の形成を通して I 型ドラム強度などの塊コークス性状に大きな影響を与え、本実験条件では、強度の高い中温乾留コークスを得るためには 3.5 K/min 以上の昇温速度で乾留することが必要であった。

4. 考 察

4.1 中温乾留コークスの強度

800-900°C で乾留したコークスは高温乾留コークスと比較して気孔壁の強度が低く、反応性が高いにもかかわらず、I 型ドラム強度やソリューションロス反応による耐粉化性は高温乾留コークスと大差ないことがわかった。

多孔質脆性体の強度は、一般に次のような式で説明される。

$$St = St_0 \cdot \exp(1 - P/100) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、St: 脆性体の強度 (Pa), St₀: 欠陥を含まない

脆性体の強度 (Pa), P : 脆性体の欠陥の量 (気孔率) (%) である。

St を I 型ドラム強度 (I_0^{600}) に, St_0 を気孔 (欠陥) の影響を比較的受けにくいマイクロ強度 (MS) に置き換えて重回帰分析を行い, マイクロ強度および気孔率が I 型ドラム強度におよぼす影響を調べた結果, 次のような回帰式が得られた。

$$\ln I_0^{600} = 0.921 \ln MS - 0.633 (1 - P/100) \dots\dots (4)$$

これによれば, マイクロ強度 (MS) と気孔率が 1% 変化するとそれぞれ I 型ドラム強度 (I_0^{600}) が 0.9, 0.6 変化した。

昇温速度が一定の場合はコークス温度が 700°C 以下では気孔率が高くなると同時にマイクロ強度も低下するために I 型ドラム強度が大きく低下することがわかる。また, 800°C 以上のコークスは石炭の嵩密度が一定の場合には気孔率がほとんど変化しないことから, I 型ドラム強度の変化は温度に比例したマイクロ強度の変化によるものと考えられる。さらに, I 型ドラム強度に対して気孔率の寄与率は比較的大きく (マイクロ強度の寄与率の 75%), コークス温度が低くなりマイクロ強度が低下した場合の強度補填に気孔率を低下させることが効果的である。

しかし, 最終コークス温度が一定で昇温速度が低い場合は気孔率が低いにもかかわらず I 型ドラム強度が低く, 上記の考え方では説明できない。これには気孔の形

状が影響しているものと考えられる。昇温速度が高い場合と低い場合のコークス気孔の形態を Photo. 1 に示す。昇温速度が 1.36 K/min の場合は石炭粒子の接触界面と思われる位置の気孔が角張っている。一般に, 応力集中は欠陥部分の曲率半径が小さいほど大きいとされ⁹⁾, ここに応力が集中するために強度が低くなったものと考えられる。

乾留過程の 400-500°C で石炭粒子は膨張し隣接する石炭粒子と結合してコークス組織を形成する。このとき石炭粒子の膨張が石炭粒子間の空隙を埋めるのに十分な大きさであれば, 溶融型の強固な結合を形成するが, 膨張が小さいと石炭粒子の結合は点接触型になり Photo. 1 に示した 1.36 K/min のときのようなコークス組織が形成する。

石炭の膨張率は昇温速度により変化し, 昇温速度が高くなるにしたがって膨張率が増加することが知られている¹⁰⁾。したがって, 中温で乾留する場合に, 高温乾留コークスと同レベルの I 型ドラム強度を得るためには気孔率を低くすると同時に応力が集中しにくい曲率半径の大きい丸い気孔が生成するような昇温速度で乾留することが必要である。

高炉内でのコークスの粉化については, CO_2 による反応劣化が小さければ, 加熱されてコークスの気孔壁強度が高くなるので, 高炉内で中温乾留コークスは高温乾留コークスと同レベルの強度になるものと考えられる。

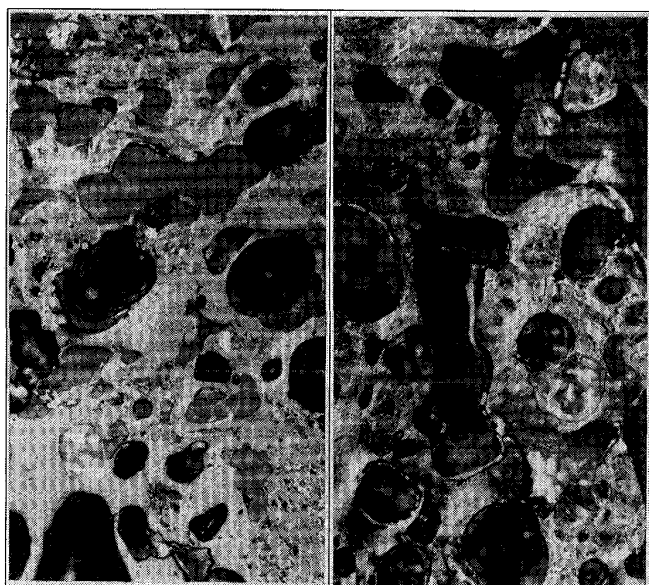
高炉内でのガス化反応を考慮した場合, 中温乾留コークスの反応性は再加熱によって低下すること, 高温乾留コークスの履歴温度は 1000°C 程度であることから, 高炉内ではソリューションロス反応が活発に起こり始めるまでに中温乾留コークスの反応性は高温乾留コークスとほとんど差がなくなるものと考えられる。

また, 反応性の高いコークスはガス化反応が塊の表面近傍に集中するために, かねて塊コークス全体の劣化が少なくなること¹⁾を考慮すると, 高炉内耐粉化指数で示したように反応劣化は高温乾留コークスと大きな差はないものと考えられる。

したがって, 最終コークス温度 800°C 以上, 3.5 K/min 以上の昇温速度で乾留したコークスは高炉で使用が可能であるとみなすことができる。

4.2 高温乾留と同じ昇温速度を得るための条件

中温度の乾留で高温乾留と同等の昇温速度を得るための条件を乾留モデル¹¹⁾により検討した。本モデルは, 1次元非定常熱伝導度方程式を基礎式とし, コークス化過程の①水分の蒸発・凝縮, ②石炭層の膨張・収縮, ③発生ガスの分解を考慮した数式モデルである。



800°C 1.36K/min 100 μm 800°C 4.77K/min

Photo. 1. Texture of coke carbonized under different heating rates.

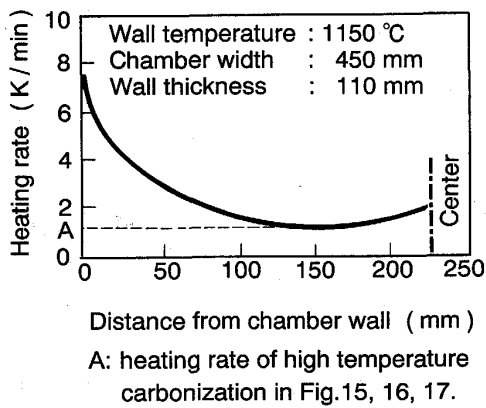


Fig. 14. Distribution of heating rate in the 400-500°C range in cases of high temperature carbonization.

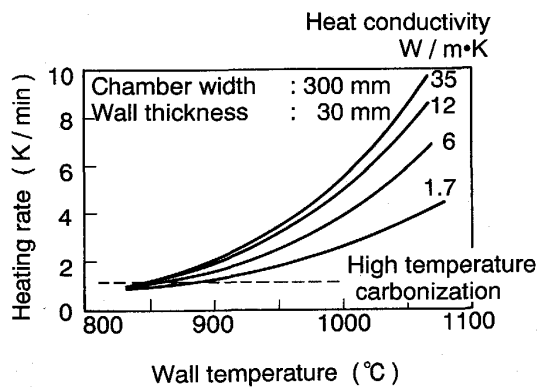


Fig. 15. Relation between heating rate in the 400-500°C range and wall temperature.

伝熱解析は、燃焼室壁表面から炭化室中心まで行い、燃焼室側の壁表面温度、炭化室壁の熱伝導度、炭化室壁の厚み、炭化室の幅を変化させた。高温乾留の条件は現状の炉の諸元と同一とし、炭化室幅を450 mm、炭化室壁の厚みを110 mm、壁の材質は珪石れんがとして熱伝導度は1.7 W/m·Kを与えた。燃焼室壁表面温度は1150°Cとした。

高温乾留について、計算で求めた400-500°Cにおける石炭層昇温速度分布をFig. 14に示す。昇温速度は炉壁近傍が高く、内部に向かって低下し中心部で若干高くなり、炭化室幅方向の中間部で昇温速度が最も低く、1.2 K/minである。

Fig. 15に燃焼室壁表面温度と石炭層中間部の400-500°Cの計算昇温速度との関係を示す。

中温乾留の昇温速度は炭化室壁の熱伝導度が35 W/m·Kの場合、燃焼室壁の温度が840°C以上であれば、高温乾留の最も低い昇温速度である1.2 K/min以上になる。炭化室壁の熱伝導度が下がるにしたがって燃

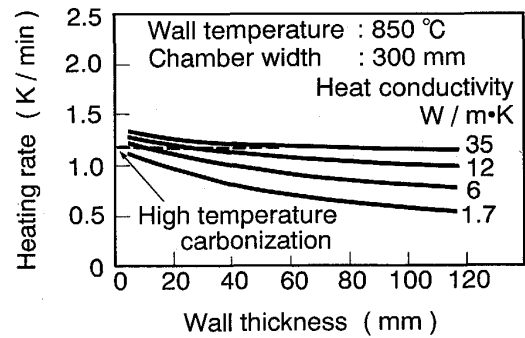


Fig. 16. Relation between heating rate in the 400-500°C range and wall thickness.

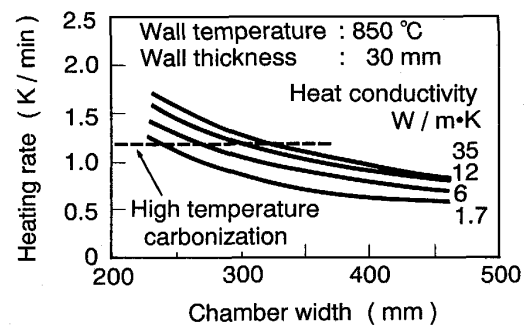


Fig. 17. Relation between heating rate in the 400-500°C range and chamber width.

焼室温度を高くする必要があることがわかる。

また、Fig. 16に示すように炭化室壁の厚さも伝熱に大きな影響がある。炭化室壁の温度が850°C、熱伝導度がコークス炉の耐火物と同じ1.7 W/m·Kの場合、高温乾留と同じ昇温速度を得るためには炭化室壁の厚さは5 mm以下にする必要がある。このように炭化室壁での伝熱が中温乾留において重要な要素であることがうかがえる。

炭化室幅も中間部昇温速度に大きな影響を与える。Fig. 17に示すように、壁表面温度が850°Cの場合、熱伝導度が35 W/m·Kでも炭化室幅が320 mm以上になると中間部昇温速度は1.2 K/min以下になる。これは炭化室の幅が大きくなると石炭層内の伝熱が律速するようになるためである。

以上のように、中温乾留においても高温乾留と同一の昇温速度が得られるような炭化室の条件を得ることができれば、中温乾留により高温乾留と同等の品質のコークスが得られる可能性のあることが推定できる。今後、この点について実験的に検討する必要がある。

5. 結 言

通常の乾留温度より低い温度で乾留したコークスの諸

性状を調査し、高炉使用の可能性を検討した。この結果、

(1) 高温乾留コークスと同等の性状を得るには、最終コークス温度が 800°C 以上、かつ、400-500°C の昇温速度が十分高くなる (本実験では 3.5 K/min 以上) 加熱条件で乾留する必要がある、再加熱による性状改善効果を考慮すると、高炉で十分使用できると考えられる。

(2) 良好なコークス性状を得るためには、乾留温度と同じく、気孔量および形態を決める 400-500°C の昇温速度および装入炭嵩密度が大きな支配要因である。

(3) 伝熱計算の結果、炭化室壁の熱伝導度を高くするか、壁の厚さを薄くして炭化室壁の伝熱速度を大きくすれば、中温乾留でも現行の高温乾留なみの昇温速度が得られることがわかった。

文 献

- 1) 上條綱雄, 岩切治久, 木口淳平, 矢場田武, 田中英年, 北村雅司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 2012
- 2) 岩切治久, 上條綱雄, 中村 力, 田中英年: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1861
- 3) H. Iwakiri, T. Kamijo, H. Tanaka, F. Noma and J. Kiguchi: Proc. The Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ (1990) 2, p. 241
- 4) 山本保典, 有馬 孝, 奥原捷晃: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1004
- 5) 鈴木喜夫, 板垣省三, 森下良彦, 塚田鋼二, 根本謙一: 鉄と鋼, **72** (1986), S853
- 6) 西岡邦彦, 井上恵三: 鉄と鋼, **73** (1987), S791
- 7) 有馬 孝, 西 徹, 奥原捷晃: 材料とプロセス, **1** (1989), p. 28
- 8) 板垣省三, 鈴木喜夫, 三谷成康: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 133
- 9) 山本善之, 堀 幸夫: 岩波講座基礎工学 15 固体力学 III, (1973), p. 397 [岩波書店]
- 10) 西岡邦彦, 吉田周平: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 58
- 11) 馬伏弘恭, 上村信夫, 秋田弘道, 田村繁彦: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 916