

コークスの加熱温度による 黒鉛結晶子の大きさの変化に及ぼすカリウム吸収の影響

大塚 教夫*・館 充*²・雀部 実*

Influence of Potassium Absorption on the Change of Crystallite
Size of Coke with Heating Temperature

Michio OTSUKA, Mitsuru TATE and Minoru SASABE

Synopsis : Effects of potassium absorption on relation between graphite crystallite size of coke and heat-treatment temperature have been examined. The results are summarized as follows :

1) A crystallite size of coke, L_c , decreases when the heat-treated coke absorbed potassium. However a general tendency that the L_c increased with increasing temperature is maintained. On the other hand, another crystallite size, L_a , is not affected by the potassium absorption.

On the basis of the above observation, it is estimated that the remarkable deterioration of the coke is due to formation of an intercalation compound in the crystal.

2) The L_c decreases with increasing potassium content and then it reaches a limiting size when the potassium content reaches about 6 mass%. The limiting size depends on the heat-treatment temperature.

The decrease in the L_c in a low drum index coke was greater than that in an ordinary coke, but it was impossible to explain as due to the difference of the limiting concentration.

Key words : crystallite size ; coke ; intercalation compound ; potassium ; heating temperature.

1. 緒言

コークス中の炭素が高温に加熱されるとその温度に対応する黒鉛化度 (L_c) を示すという事実に基づいて、高炉内から採集したコークス試料の黒鉛化度を測定してその履歴温度を推定することがしばしば行われている。一方、高炉内を循環するアルカリとくにカリウムが層間化合物を生成することによって L_c の低下と、劣化を招く可能性があることも知られている¹⁾²⁾。このことはカリウムの吸収がみかけ上黒鉛化度を低下させる可能性があることを意味している。 L_c による履歴温度の推定法が適用されるような高温域では、温度の上昇とともにアルカリ濃度も低下の方向に向うので、その影響は一般的には問題にならないが、高温域で粉化したコークスがなんらかの機構によってより低温の領域に移動し、そこで上昇ガスからの吸収によってアルカリ濃度の再上昇を招くような場合には、無視できない影響を及ぼす可能性があると考えられる。ところがコークスにアルカリ金属が作用した場合の黒鉛化挙動について調べた研究¹⁾²⁾ではコークスがKを吸収するとき起る性状変化が述べられているが、層間化合物と L_c , L_a の関係は明確にされていない。そこで、著者等はコークスを高温加熱した後カリウムを吸

収させ、吸収前後の結晶子の大きさ L_c および L_a を測定することによって、カリウムがどの様に履歴温度の推定に影響するかを調べた。

2. 試料作製および測定方法

2.1 コークス試料と加熱方法

コークス試料としては乾式消火および湿式消火の通常コークスと湿式消火の低DI (ドラム強度) コークスの3種を用いた。乾式消火通常コークスと低DIコークスの工業分析と強度指標をTable 1に示す。コークスの熱処理はタンマン炉を用いFig. 1に示すプログラムで行った。すなわち1000°Cまでは減圧状態(13.3Pa)で0.47°C/s, 1000°C以上の所定温

Table 1. Properties of cokes.

Sample	DI%	CRI(%)	CSR(%)	Ash(%)	VM(%)	TS(%)
DQ ord. Coke	94.7	27.9	62.6	11.1	0.6	0.59
WQ low DI Coke	92.5	32.0	51.0	11.8	0.6	0.46

DQ ord Coke: Dry quenched ordinary coke.

WQ low DI Coke: Water quenched low drum index coke.

DI: Drum index.

CRI: Coke reactivity index.

CSR: Coke strength after reaction.

平成6年8月10日受付 平成7年1月13日受理 (Received on Aug. 10, 1994; Accepted on Jan. 13, 1995)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

* 2元千葉工業大学 (Formerly Chiba Institute of Technology)

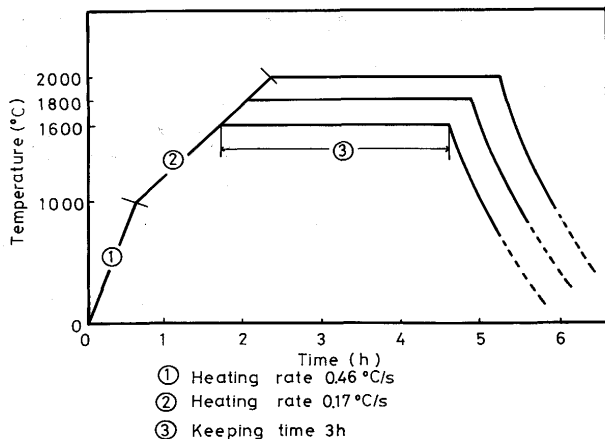
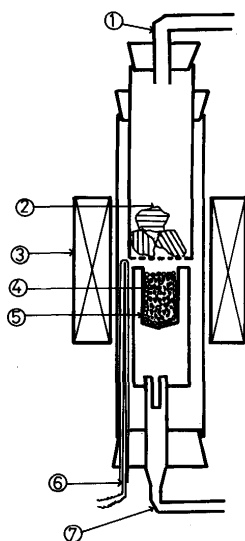


Fig. 1. Condition of pre-heat treatment.

度 (1600, 1800, 2000°C) までは標準状態で Ar17ml/s を導入して 0.16°C/s の昇温速度で加熱し、3 時間保持後 20~30 min で 1000°C まで降下させ、その後約 2 時間で常温まで冷却した。

2・2 カリウムの吸収方法

高温加熱した後のコークスにカリウムを吸収させ、吸収前後の結晶子の大きさ Lc および La を測定する。カリウム吸収装置を Fig. 2 に示した。試料としては約 10mm 角で重さ約 1g のコークス粒子 3~4 個を用い、これを底に直径 2mm の小孔 14 個を開けた鋼管製バスケットにのせて電気炉に挿入して 1000°C に加熱した。カリウム蒸気は K₂CO₃ と炭素との混合物を同じ電気炉の下部に固定した黒鉛坩堝で 700°C に加熱して発生させ、炉下端から 11.6ml/s の N₂ を吹きこんでコークス試料部に輸送した。10, 20, 30, 40, 60min と吸収時間を変化させた予備実験を行い、実験時間をカリウム蒸



1 Gas outlet 2 Coke sample 3 Electric furnace
4 K₂CO₃ graphite mixture 5 Graphite crucible
6 Thermocouple 7 Gasinlet

Fig. 2. Apparatus for potassium absorption treatment of coke.

気の吸収量が一定量となる時間 30min に設定した。

2・3 カリウム吸収後の吸収率の算出

コークスの表面に付着したカリウムを除いて、マトリックスのカリウム吸収量を求めるため水洗を行った。すなわち 100μm 以下に粉碎したコークス試料約 1g を 100ml の蒸留水の中で約 1 時間攪拌洗浄した後、乾燥炉 (105±5°C) で十分乾燥させ秤量した。洗浄後試料とカリウム吸収処理前試料との重量差から吸収率 (重量法) を計算した。

2・4 脱灰処理

X線回折用試料の脱灰処理はつぎのように行った。まず試料 (1g) を混酸 (塩酸とふっ化水素酸を 1 対 1 の容量) に 5 日間浸漬する。つぎに、試料を蒸留水で洗浄し、洗浄後の pH が 4.83~5.0 となったところでろ紙と共に試料を乾燥炉 (105±5°C) に入れて十分乾燥させた。

2・5 カリウムの発光分光分析法

カリウム吸収後洗浄したコークス試料を 45μm 以下に粉碎し、この粉末を高純度黒鉛粉末および炭酸ナトリウムと混合し、黒鉛電極に充填したのち、アーク放電発光させ、写真測光法により定量を行った。

2・6 X線回折および黒鉛結晶子 (La, Lc) の大きさの算出

黒鉛結晶子の大きさは炭素網目平面の a 軸方向の広がり (La) とその c 軸方向の積み重なり厚さ (Lc) によって表され、Scherrer の式 (1) によって見積もることができる。黒鉛化度の低い炭素においては通常 La の測定には La (10) 回折のピークが用いられているが、ここでは回折ピークの対称性が良いことから La (11) 回折ピークを用いて計算した。一方 Lc は (002) 反射のピークについて β, θ を測定し計算した³⁾。

$$L(hkl) = K\lambda / \beta \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

K: 定数 (La のとき 1.8, Lc のとき 0.9)

β: ピークの半価幅 (°)

λ: X線の波長, CuKα, 1.54×10⁻¹⁰m,

θ: ピークの位置 (deg)

hkl: Miller 指数

3. 実験結果および考察

3・1 加熱温度と黒鉛結晶子の大きさとの関係とカリウム吸収の影響

コークスの加熱温度と黒鉛結晶子 (Lc) との関係を図 3 に示す。これからどのコークス種でも加熱温度の上昇と共に Lc が大きくなること、しかしカリウムを吸収すると Lc の値が小さくなることわかる。

一方黒鉛結晶子 (La) と加熱温度との関係は図 4 のようであり、温度の上昇につれて La が大きくなることは Lc の場合と同じであるが、カリウムの吸収の影響はみられない。Fig. 5 にカリウムの吸収に伴うコークス試料の外観の変化を

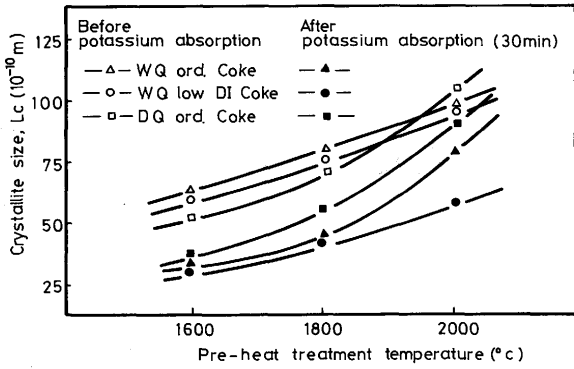


Fig. 3. Influence of potassium absorption on crystallite size of "c" axis Lc, and pre-heat treatment coke absorbed potassium.

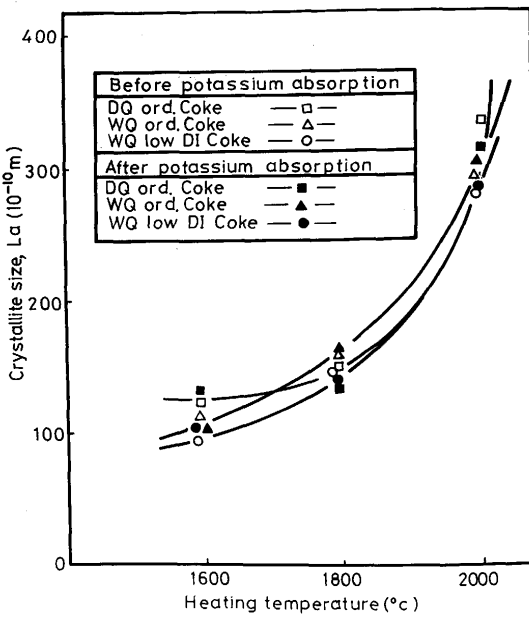


Fig. 4. Influence of potassium absorption on crystallite size and heating temperature.

示した。これからカリウムの吸収によって試料の自己破壊が起ることがわかる。この自己破壊はマクロ亀裂の発生とマイクロ強度の低下を伴う劣化によるものであることが知られており、その原因として層間化合物の生成による歪みが推定されている¹⁾。また層間化合物の生成によって黒鉛の(002)回折線が明瞭にブロード化することが知られている¹⁾。このことは層間化合物の生成がLcの低下を伴うことを示すものであるが、この化合物が黒鉛結晶の面間にアルカリ金属が侵入することによって生成されるものであることから、その生成はLaには大きな影響を及ぼさないと考えることができる。したがって、カリウムの吸収にともなってLcは減少するのにも、Laは変わらないという事実は層間化合物の生成と対応するものと考えられる。なお、本研究では試料のX線回折によって層間化合物の生成を確認することができなかったが、その理由はこの化合物は水分を吸湿して分解する性質があるためと考えられる。本研究条件では冷却中に水分を吸収することは考えられないので脱灰の時の水洗によって層間化合物が分解した可能性が最も大きい。

3・2 Lcの減少とカリウム吸収量との関係

カリウム吸収操作時間を変えてその吸収量を変えた時のLcの減少とカリウム吸収率との関係をFig.6に示した。

$$AK = \{(WN - WO) / WO\} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

AK : 見かけの吸収率 (%)

WN : カリウム吸収直後のコークス試料の重量 (g)

WO : 初期コークス試料重量 (g)

横軸は (カリウム吸収直後のコークス試料の重量 - 初期コークス試料重量) / 初期コークス試料重量で与えられる見かけの吸収率である。これから見かけ吸収率約10%までは、その増大につれてLcが低下するが、それ以上ではLcがほぼ熱処理温度に対応した一定値になることがわかる。このこ

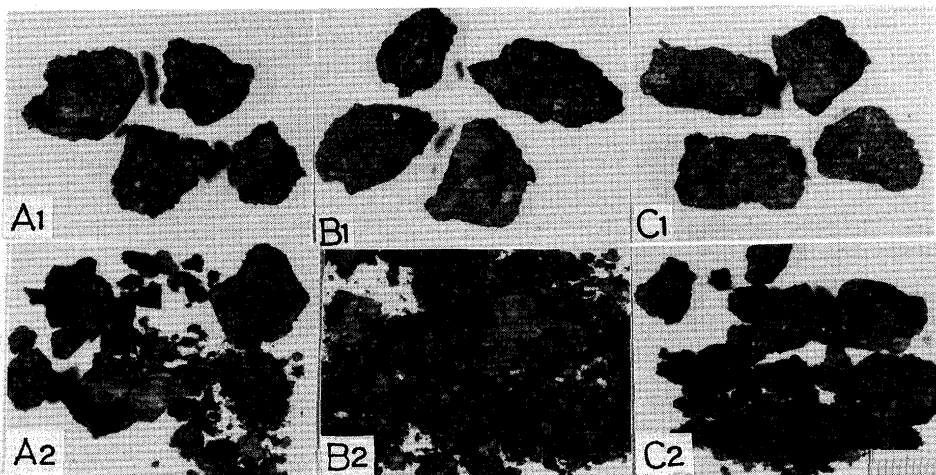


Fig. 5. An example of external appearance of water quenched low DI coke samples before and after potassium absorption. A, B and C, mean pre-treatments at 1600, 1800 and 2000°C, respectively. Subscriptions of 1 and 2 mean before and after potassium absorption, respectively.

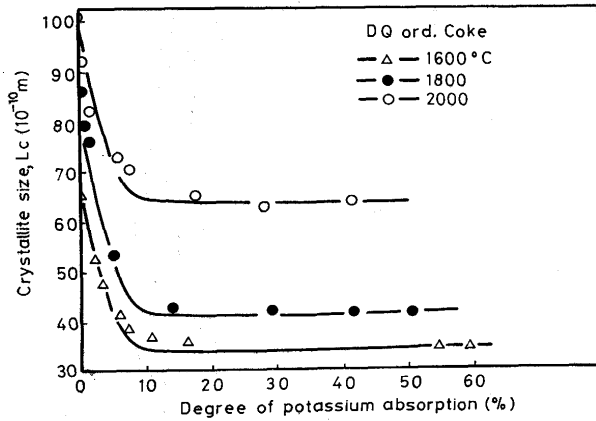


Fig. 6. Relation between crystallite size and degree of potassium absorption by weight difference.

とはみかけ吸収率で約10%を越える部分はコークスのマトリックスのカリウム吸収量を越える部分, すなわちコークス粒子の表面への付着量に対応する部分であることを示唆する。

Fig. 7と8はカリウム吸収直後のコークス試料および超音波洗浄後の同じ試料について, 気孔とその周囲のカリウムの存在状況をX線マイクロアナリシス (EPMA) で調べたものである。両者を比較すれば, 気孔表面に付着していたカリウムが超音波洗浄によってよく除かれることがわかるが, 同時にFig. 7のBとCはこの除去がまだ完全ではないこ

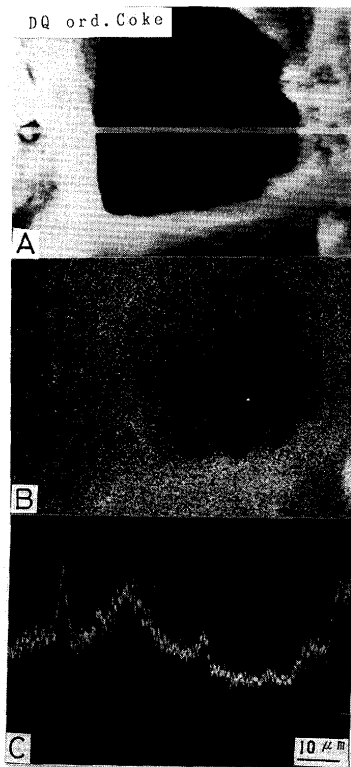


Fig. 7. An example of EPMA analysis of coke sample after potassium absorption. A: Secondary electron image (K). B: X-ray image. C: Line profile (K).

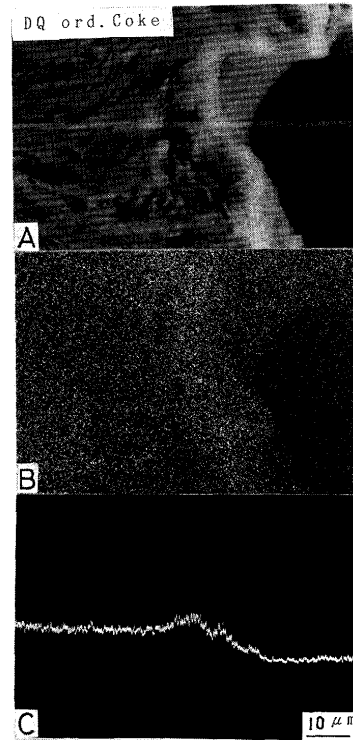


Fig. 8. An example of EPMA analysis of coke sample after super sonic washing. A: Secondary electron image. B: X-ray image (K). C: Line profile (K).

とを示している。したがって水中攪拌による洗浄では, 気孔表面への付着カリウムの除去は不完全であり, この処理後の秤量に基づいて求められたカリウム吸収率は, マトリックスの吸収率としては過大な値を与えると考えられる。事実, Table 2に示すように, 重量法吸収率はマトリックスのカリウムの発光分光分析値にくらべて概して高い値となっている。これはコークスの性状, 加熱温度により値が違って思われる。Table 2の結果からFig. 6でLcへの影響が一定になる約10%という吸収率は, マトリックスのカリウム濃度としては約6%と推定される (以下これを限界カリウム濃度とよぶ)。したがってFig. 6でLcへの影響が一定になる約10%というカリウム吸収率はカリウム濃度

Table 2. Comparison of potassium absorption rates determined by weight change method and by emission spectrochemical analysis.

Kinds of Coke	DQ ord. Coke		WQ low DI Coke		WQ ord. Coke	
Before potassium absorption	Emission method					
Heating temperature(°c)	< 0.01%					
1600						
1800						
2000						
After potassium absorption	Weight method	Emission method	Weight method	Emission method	Weight method	Emission method
Heating temperature(°c)						
1600	7.2%	4.4%	10.2%	5.4%	10.1%	5.7%
1800	9.0	6.1	9.8	5.6	6.9	5.5
2000	6.5	4.9	6.7	5.5	3.3	3.8
After deashing						
Heating temperature(°c)						
1600		0.024%		0.058%		0.048%
1800		0.028		0.012		0.020
2000		0.036		0.053		0.015

で約6%と推測されることになる。なおFig.6でみかけ吸収率10%以上のデータは30minを越えるカリウム吸収操作時間に対応するものである。

3.3 コークス種の相違によるカリウム吸収への影響

Fig.3はLc対温度の関係へのカリウムの影響が、通常コークスでは温度の上昇につれて弱まるのに対して、低強度コークスではそうした傾向がみられないことを示している。Table2の発光分光分析の値によれば、これは通常コークスのカリウム吸収率が温度上昇につれて小さくなるのであると解釈される。

3.4 黒鉛結晶子の大きさによる履歴温度の推定

Fig.9はLaとLcとの対応関係におよぼすカリウムの吸収の影響を調べたものである。カリウム吸収処理時間は30minに統一しているため、カリウム吸収後のコークス試料に関するLcとLaとの関係は黒塗り印に対する回帰線の関係が成立するものである。また、通常コークスと低強度コークスとの間で大きな差はみられないが、LcとLaの間には1対1の対応性がある。いずれにしてもこの関係は明らかにカリウム吸収前の試料とは別の対応関係を示すことがわかる。したがって、あるコークス試料のLcとLaとの関係がFig.9の黒塗り印に対する回帰線の下にのるものであれば、その試料はカリウム吸収の影響を受けていて、そのLcは真の最高履歴温度より低い推定値を与える可能性がある。その場合にはFig.4のLaと加熱温度の関係を用いることにより真に近い履歴温度を推定できる。カリウム濃度が限界濃度に

達しない場合にはFig.9の関係は成立しないが、この場合にはFig.4のLaと加熱温度の関係が成立するので、Fig.3のLcと加熱温度の関係を併用することにより、カリウム吸収の影響を検討することができる。

以上の結果は、従来、温度による変化が微弱であるため履歴温度の推定に用いられなかったLaが、場合によっては有用であることを示すものである。これには回折のピークが小さいため精度の高い検量線をつくりにくいなど問題点もあるが、LcとLaを併用して履歴温度の推定を行うことも可能であることを示唆している。

4. 結言

3種のコークスを用いて黒鉛結晶子の大きさ(Lc, La)の熱処理温度による変化に及ぼすカリウムの影響を調べ以下の結果を得た。

1. 熱処理を施したコークスにカリウムを吸収させると、層間化合物の生成による劣化のため、吸収前に比べてLcの値が小さくなる。したがって高温にさらされたコークスがアルカリを吸収するような場合には、Lcによる履歴温度の推定法は真温度より低い値を与える可能性がある。カリウムの吸収によるLcの減少は低強度コークスで著しいようである。
2. カリウム吸収によるLcの減少率は吸収率の増加につれて大きくなるが、カリウム吸収量が約6%以上では熱処理温度に対応する限界値に近づき一定値になる。
3. Laは熱処理温度の上昇と共に大きくなり、しかも熱処理後のカリウムの吸収の影響を受けない。したがってLa対熱処理温度の関係を援用してLcによる履歴温度の推定をより確かなものとすることができる。

本研究の高温熱処理は住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所で行い、実験は千葉工業大学学生の榊原稔(現丸善工業(株))、斉藤秀明(現サンアルミニウム工業(株))、松岡克憲(現昭和飛行機(株))、横山洋二(現新光電気工業(株))、田中和久(現松下電器(株))、荒木辰雄(現セイコー電子工業(株))の諸君の協力のもとで行われた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部挟児: 鉄と鋼, **64** (1978), p.A13
- 2) 高炉内現象とその解析(鉄鋼基礎共同研究会高炉内反応部会報告書), (1982), p.35 [日本鉄鋼協会]
- 3) J.V.Dubrawski and W.W.Gill: Ironmaking and Steelmaking, **11** (1984), p.7
- 4) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, **65** (1979), p.479

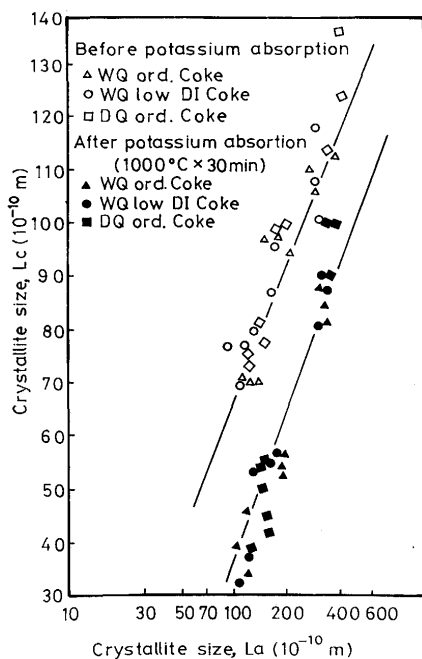


Fig. 9. Effect of potassium absorption on relationship between crystallite size, Lc and crystallite size, La.