

川崎製鉄 技術研究所 宮川亜夫 ○神下 譲

谷原秀太郎

1. 緒言：コークスの性状を知る上でこれまでの冷間強度試験では表現できない要因を①反応性②ガス化による基質強度の変化③気孔構造に主として起因する反応劣化層の深さの3つに集約し、本実験では②について検討した。また③についても結果の一例を示した。

2. 実験：反応温度  $950 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  の範囲で  $50^{\circ}\text{C}$  間隔で反応させ、各温度における反応率と強度との関係を調べた。試料は通常の工業用コークスを用い、粒度  $1 \sim 2 \text{ mm}$  の範囲で4水準で試験した。反応気体に  $\text{CO}_2$  を用いたが、反応温度  $950^{\circ}\text{C}$  では空気によるガス化も行なつた。強度測定はマイクロストレンジング試験法に準じたが、回転数は400とした。また各反応率の試料に対して水銀密度、水密度、 $\text{N}_2$  表面積 ( $77^{\circ}\text{K}$ ) を測定して気孔変化を調べた。

3. 結果： $\text{CO}_2$  ガス化では各温度での反応時間と反応率との関係は、反応率  $40\%$  まではほぼ直線関係にあつた。直線の勾配を反応速度定数とみなし、見掛け上の活性化エネルギーを算出したところ  $1075^{\circ}\text{C}$  を境としてそれ以下で  $52.5 \text{ kcal/mol}$ 、それ以上で  $37.8 \text{ kcal/mol}$  となり、反応の律速形態に差があつた(図1)。空気での見掛け上の反応速度は  $1050^{\circ}\text{C} \text{ CO}_2$  でのその  $1/3$  倍程度で反応率  $40\%$  を越えても直線関係にあつた。基質強度は反応率  $40\%$  までは反応率の増加につれて直線的に低下し、 $\text{CO}_2$  ガス化では律速形態に差があるにも拘らず反応温度による差はなかつたが、空気ガス化との差は顕著にみられた(図2)。反応に伴う粒径低下率を求め(図3)、粒径低下による強度値への影響を補正した(図2の破線)。基質の反応率が  $40\%$  を越えると粒径が急激に低下する現象がみられ、コークスの自己崩壊が生じているのではないかと推量された。反応による気孔特性の変化を測定し(図4)、平均気孔径を算出したところ  $100 \text{ \AA}$  前後の値が得られた。反応気体がクヌーセン拡散でコークス気孔中に入るとして、反応率  $5\%$  での気体の侵入深さを算出すると  $1050^{\circ}\text{C}, \text{CO}_2$  で  $0.4 \text{ mm}$ 、空気ガス化で  $0.02 \text{ mm}$  となつた。気孔構造の変化とこれら計算結果からも本実験での現象を説明できた。

文献1) A. Wheeler, Advances in Catalysis, Vol. III, 1951,  
p. 247.

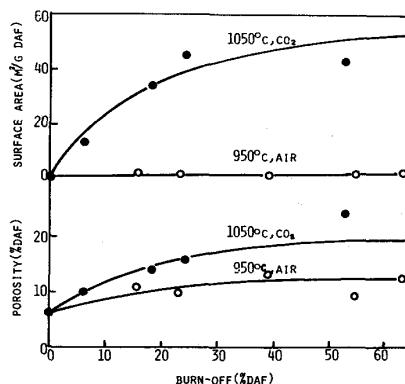


図4 ガス化反応に伴う気孔特性変化

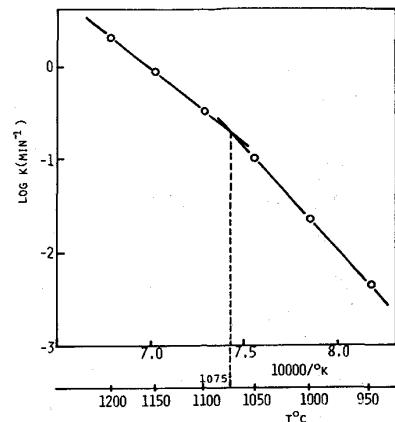
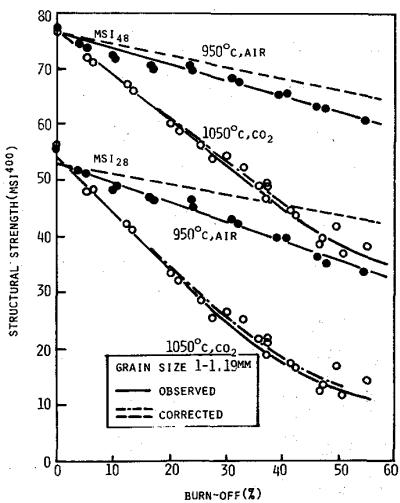
図1  $\text{CO}_2$  ガス化反応のアルレニウスプロット

図2 ガス化反応に伴う基質強度変化

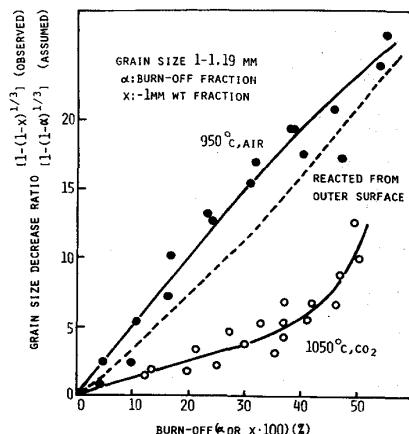


図3 ガス化反応に伴う粒径低下率