

討5

コークスによる金属カリウムの吸収

川崎製鉄 技術研究所

○近藤幹夫

小西行雄

工博 岡部俠児

1. 緒言：高炉炉内でコークスがアルカリ金属を吸収すると、ガス化反応性が著しく増大するばかりでなく、コークス粒内に亀裂を生じ強度が劣化する。これらの現象は高炉炉下部におけるコークス粒径低下に関連すると考えられ、炉内でのコークスの挙動を知るうえで重要な問題である。アルカリ金属の中ではKが炉内の装入物に含まれる量も多く、コークス性状に及ぼす影響も大きいので、コークスがKを吸収することによって起る性状変化について実験により検討した。

2. 実験装置および実験方法：K吸収実験装置を図1に示す。反応管内の上部バスケットには実験目的に応じた粒度のコークス2gを入れた。下部バスケットには K_2CO_3 と黒鉛の混合物を反応の量論比に合わせて入れ、Arガス中で加熱してKを蒸発させ、これを上部のコークス試料に吸収させる方法をとった。K蒸気発生部と試料はともに $25^\circ C/min$ の昇温速度で $1000^\circ C$ まで加熱し、 $1000^\circ C$ に1～2時間保持した。Kの分圧は千葉第1高炉での垂直ゾンデ実験結果¹⁾を参照して約 $10^{-3} atm$ とした。昇温中にはK蒸気が試料に触れないようにArガスを下向きに流し、実験開始時に上向きに切りかえた。K吸収量は石英スプリングの伸びをカセットメーターで読んで測定した。実験内容は3つに大別でき、使用したコークスとその粒度は次のとおりである。

1) コークス中へのKの吸収過程の検討(実験1)——試料：成型コークス、単味炭コークス、高炉用コークス、コークス灰分など、粒度：1～2 mm

2) 層間化合物の検討(実験2)——試料：脱灰後熱処理した高炉用コークス、粒度：-100メッシュ

3) 亀裂発生状況の検討(実験3)——試料：実験1と同じ、粒度： $1.5 \pm 1 mm$ の球

3. 実験結果：3.1 コークス中へのKの吸収過程

K吸収量の経時変化を示す図2によると、時間の経過とともにK吸収量は増し、吸収速度は低下していくが、1時間では飽和状態に至っていない。コークス球内でのK濃度分布(実験3、図4)によると、時間経過とともにKの吸収範囲が中心に向かって進み、かつK濃度は全体的に増大して60分では分布はほぼ一様になる。途中の過程では表面から中心に向かってK濃度勾配があり、Kの吸収では粒内拡散抵抗が大きいことを示唆している。

さらに詳細にみるために

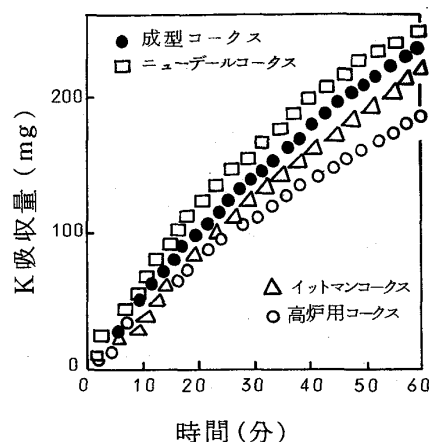


図2 各種コークスのK吸収曲線

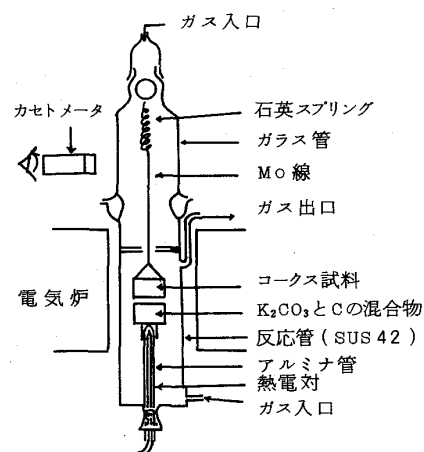


図1 実験装置

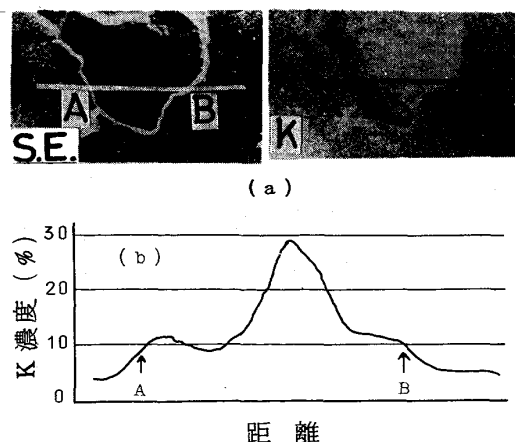


図3 EPMAのEBS像(a)とラインアナリシスによる気孔周辺のK濃度分布(b)

分布をEPMAにより調べると、気孔内部ではK濃度が異常に高く、気孔壁からコークス・マトリックスに向けて低下しており(図3)、Kが開気孔壁から吸収された後、炭素内へ拡散していくことを意味している。

K吸収速度は開気孔率に依存していて、各コークスともK吸収後に開気孔容積が減少するが、気孔容積が大きいほど、K吸収量および気孔容積の低下量が増す傾向にある。気孔容積変化を気孔分布関数により詳しくみると $10^{-1} \sim 10 \mu$ の気孔径範囲で容積低下が著しく、これらの気孔がK吸収に関与していると考えられる。

コークスに吸収されたKは炭素質部にとどまるほか灰分とも反応してpotassium-aluminium-silicateを生成する。灰分含有量が高い場合には吸収速度は灰分含有量に依存し、気孔容積には関係しなくなる。

高炉用コークスをK吸収後に $100 \sim 400^\circ\text{C}$ の低温で、真空度が 10^{-4}mmHg になるまで真空中に放置する

と、表1に示すように温度によらずK吸収量の約40%だけが放出される。すなわち、Kはこの条件では分解しない珪酸塩と後述の層間化合物とにほぼ等量ずつ存在していたことになる。

3.2 コークスにおけるC-K系層間化合物の生成: 黒鉛-K系では 600°C 以下で層間化合物が生成するが、 1000°C 以上の高温ではK吸収速度が著しく小さくなり層間化合物の検討には適さない。一方、コークスの場合には吸収量が十分であるので、コークスから黒鉛に至るまでの中間的な黒鉛化度において層間化合物生成の可能性があると考えて実験2を行なった。

あらかじめ脱灰した試料を $1200 \sim 1800^\circ\text{C}$ で熱処理した後、 1000°C でKを吸収させると、熱処理温度が高くなるにつれて飽和に要する時間が短くなるとともに、K吸収速度も低下する。熱処理温度の低いコークスでは黒鉛化が進んでいないので、黒鉛結晶の(002)面の面間隔は黒鉛に比べていくらか拡大しているうえに層の配列が乱れている。このような結晶構造に対してKは侵入し易く、逆の理由により黒鉛化の進行につれKの吸収が遅くなると解釈できる。

ついで熱処理コークスのK吸収率を2~10%とし、灯油中に急冷後X線回折で反応生成物を検討した。図5に示すX線回折結果によると、 1600°C 以上で新しい回折線が黒鉛の回折線の両側に出現する。これらはKの侵入により黒鉛結晶の面間隔の一部が圧縮され、一部は拡大されることを示す。前者は(002 $n+2$)面、後者は(002 n)面に相当し(n :層間化合物のステージ数)、黒鉛でのRudorffら²⁾の結果と比較すると、第4~5ステージの層間化合物に該当するが、K吸収率の増加につれて面間隔はより低次側へと変化する。

一方、熱処理温度が 1400°C 以下の試料ではK吸収率とともに黒鉛回折

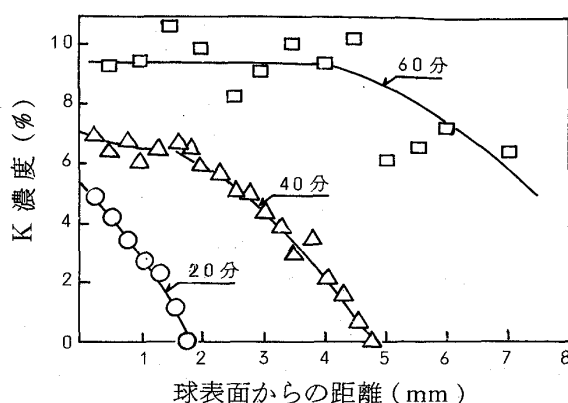


図4 コークス球内のK濃度分布の経時変化

表1 K吸収後試料の真空処理による脱K

温度($^\circ\text{C}$)	140	220	300	400
時間(h)	2	3.5	4	4
脱K率(%)	47.0	40.5	40.7	41.9

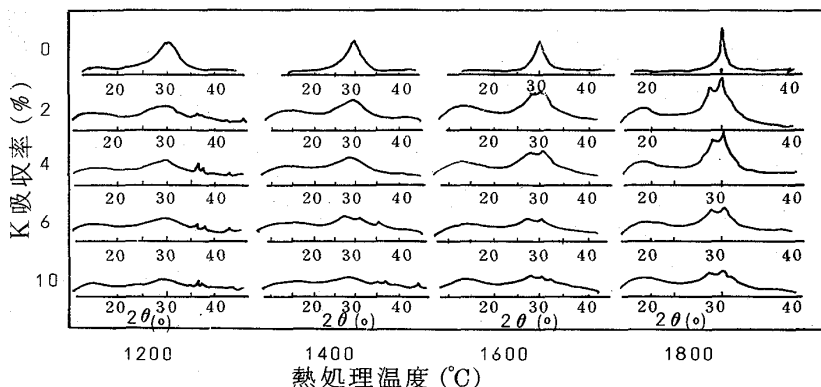


図5 熱処理コークスのK吸収後におけるX線回折結果

線の半価巾が拡大するだけであるが、この傾向は1600℃以上の場合にもあり、Kの吸収により結晶構造の不規則性が助長される点は異ならない。このようにX線回折結果には熱処理温度による不連続な変化がなく、結晶子の大きさが異なるものの結晶構造は本質的には変化していないので、低温すなわち高炉内でK吸収が最もよく起る1000~1400℃でも黒鉛結晶内での平均的なKの侵入位置は上記の層間化合物と大差ないと思われる。

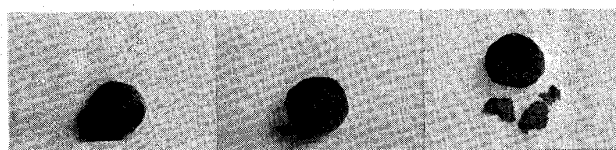
3.3 K吸収による亀裂の発生：黒鉛の場合、層間化合物の生成は異状膨脹(KC₈で61%，KC₆₀で12%)を伴って材料を崩壊させるので、コークスについての検討を、主として顕微鏡を用いた亀裂発生状況の観察により行なった。

3.3.1 コークス球表層部の剝離：写真1に示すように、成型コークスなどの低石炭化度の石炭に由来するコークスではマクロな亀裂や表層部の剝離は起らず、むしろ良質な強粘結炭であるItmann炭単味のコークスや、高炉用コークスで表層部の剝離が起る。とくに高炉用コークスではマクロ亀裂が数多く発生し、粒径が初期の2/3に低下するほどであった。K吸収時間による剝離状態には大差ないが、60分後の試料では剝離がなおも進行中であるようにみられた。

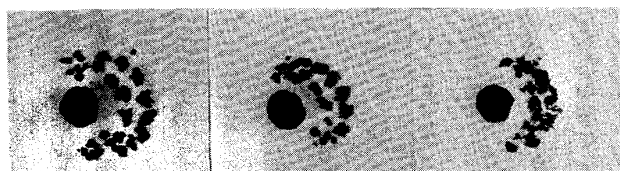
3.3.2 亀裂の顕微鏡観察と亀裂発生状況の定量化：写真2は高炉用コークスにおける亀裂の代表例を示す。表層部では(a)のようなマクロ亀裂が多く、これが表層部の剝離の原因となる。高炉用コークス以外ではみられない亀裂である。K吸収時間が長くなると、炭素質部にミクロ亀裂(b)が多く発生する。

上述のような表層部の剝離は亀裂の集積の結果と考えられるので

亀裂発生に与えるコークスの銘柄や組織、Kの吸収量や吸収時間の影響を知るために亀裂発生状況の定量化を試みた。球の中心を通る断面を半径方向に6等分(等面積)した各部分におい



A) 成型コークス (60分) B) サウスブライコークス (60分) C) イットマンコークス (60分)



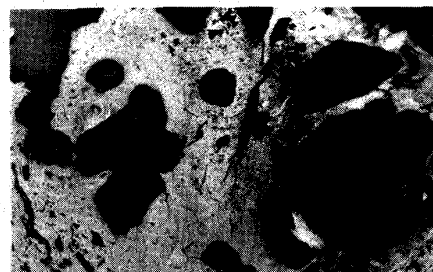
K吸収時間 20分 40分 60分

D) 高炉用コークス

写真1 コークス球表層部の剝離現象



a) マクロ亀裂 (×100)



b) ミクロ亀裂 (×100)

写真2 K吸収によってコークス球内に生じた亀裂の代表例

	銘柄	割合 (%)			
		20	40	60	80
亀裂の始点	成型コークス	気孔			
	サウスブライコークス				
	イットマンコークス	炭素質部			
	高炉用コークス				
亀裂の終点	成型コークス	気孔			
	サウスブライコークス				
	イットマンコークス	炭素質部			
	高炉用コークス				
亀裂を含む組織	成型コークス	緻密な炭素質部			
	サウスブライコークス				
	イットマンコークス	気孔			
	高炉用コークス				

	K吸収時間 (分)	割合 (%)			
		20	40	60	80
亀裂の始点	20	気孔			
	40				
	60				
亀裂の終点	20	気孔			
	40				
	60				
亀裂を含む組織	20	緻密な炭素質部			
	40				
	60				

■: 多孔質部 ■: 亀裂 ■: その他

図6 顕微鏡を用いて行なったK吸収後のコークス球内の亀裂観察結果

て、円周方向に6点、すなわち合計31点を顕微鏡により写真撮影し、写真上で亀裂の長さ、幅、始点、終点（亀裂の太い端を始点とし、残りの端点を終点とした。）および存在する組織などを個々の亀裂について調査した。なお、成型コークスは400倍、その他は100倍の倍率とした。

高炉用コークスの場合、亀裂長さの粒内分布（図7）はKの濃度分布（図3）に似ているが、粒径の約 $\frac{1}{3}$ に当る表層部ではK吸収時間による差がないという特徴をもつ。上述の表層部の剝離状態は亀裂長さが約 1.0 mm/mm^2 以上（100倍視野）の状態に対応する。

試料断面平均での亀裂長さはK吸収時間とともに大きくはなるが、図8によると60分で本数だけが著しく増加している。これは図6の始点と終点に占める炭素質部の割合が増すことをも考慮すると、炭素質部で互いに孤立したマイクロ亀裂（写真2(b)）が急激に増加したことを意味する。

以上の結果を整理すると、図9よりK濃度が増すと亀裂発生が促進されることがわかる。K吸収前の亀裂本数を差し引いて考えれば、Kが4~5%以上になると亀裂発生が始まることはどのコークスでもみられ、高炉内でのコークス崩壊の目安となる。

亀裂発生に及ぼすコークス銘柄の影響を図6でみると、始点はどのコークスでも気孔が大多数を占め、とくに成型コークスではすべてが気孔である。終点からは、表2に示すマイクロ強度が大きくなる順に、気孔に達する亀裂が少なくなり、炭素質部で止まるのが相対的に増加する。また表2によると、成型コークスを除いて、亀裂の本数と長さも増加している。

亀裂の発生と成長は炭素質固有の強度とK吸収によって貯えられる歪エネルギーとの大小関係や歪エネルギーの弛緩の難易が重要であり、強度が大きく気孔率の小さいもののほど、いったん亀裂が生じると伝播し易く、長く成長するのに対し、強度が小さく多孔質の場合には亀裂が気孔に達すると歪エネルギーが解放され、したがって剝離に至るほどのマクロ亀裂にまでは成長しないと考えられる。成型コークスの場合に本数と長さが最高であるのは400倍で観察したために100倍ではみられないマイクロ亀裂が多いことを示している。

（文献）1) 板谷ら：鉄と鋼，62（1976）p. 472

2) W. Rudorffら：Z. anorg.u.allgem. chem.

297（1954）p. 156

表2 亀裂発生とマイクロ強度の関係（K吸収時間60分）

	成型コークス	サウスプライコークス	イットマンコークス	高炉用コークス
マイクロ強度(%)	5.8	27.5	32.9	44.8
開気孔容積(cc/g)	0.42		0.34	0.13
亀裂本数(1/mm ²)	45.4	5.0	5.7	15.9
亀裂長さ(mm/mm ²)	1.30	0.28	0.39	1.21

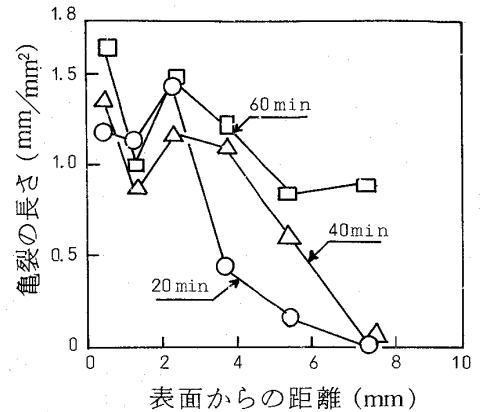


図7 亀裂長さの粒内分布の経時変化（高炉用コークス）

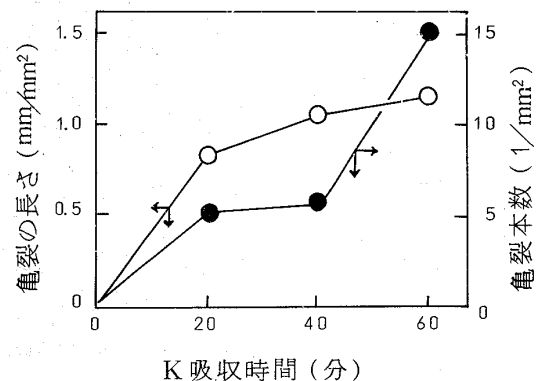


図8 断面平均の亀裂長さおよびK吸収時間の影響（高炉用コークス）

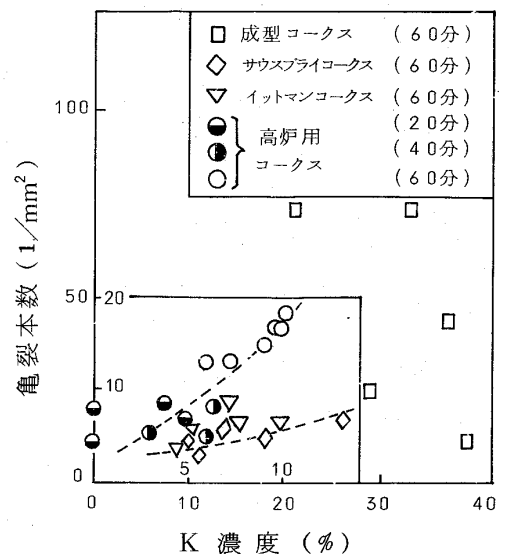


図9 亀裂発生とK濃度の関係