

討5

高温におけるコークスの熱的劣化

日本鋼管 技研。奥山 泰男・宮津 隆
柳内 衛

I. 緒言

高炉内におけるコークス塊の機械的強度の低下原因には、熱的劣化だけでなくソリューションロス反応による劣化やアルカリ・スラグなどの無機化合物による劣化等が考えられる。本稿では、熱的劣化を主体としたコークス品質にもとづいて石炭組織の評価について述べるが、熱的劣化に焦点を絞った理由は次の二つである。

- (1) コークス塊の熱的劣化は均一劣化と見做せるが、ソリューションロス反応劣化等はコークス塊の表層部が選択的に劣化する不均一劣化であるために、その劣化度と評価するのが困難である。小型 CO_2 反応後強度は、20mm程度の小粒コークスと甲いるため均一劣化と考へても差しつかえないが、大型 CO_2 反応後強度は、不均劣化であるにもかかわらず回転ドラム強度で表示していることは、必ずしも的確な表示方法ではない。
- (2) 高炉解体調査等によるとコークスの機械的強度の著しい劣化や細粒化は、珪ロレベルから3~5mの所より下で起っている。Boudouard 反応が全じていない領域で劣化が起っている。従って高炉内での劣化の大部分は、熱的劣化・無機化合物による劣化であると考えるのが妥当であろう。ところが、小型 CO_2 反応後強度と燃料比との間には高度の相関があり¹⁾、反応劣化と取り入れたシミュレーションモデルも提出されている²⁾。この矛盾を説明するためにも熱的劣化の検討が必要であると思われる。

II. 高温におけるコークス性状

(2) 化学性状の変化

石炭組織のコークスの化学性状への影響は、ほとんど説明されていない。その理由としては、(1) 化学性状は平均値として測定されるので、コークス中のイート由来の部分と単離して分析する必要がある。(2) 石炭組織の差よりも熱処理条件の差や無機化合物の相異による影響が相対的に大きいと推定されること等が挙げられよう。ここでは、コークスの石墨化過程での化学性状について簡単に触れたい。コークスと高温に加熱して行くと、当然重量減少が伴う。図-1に示すように転留温度が低い鋳物用コークス等は、1300℃までに急激な重量減少を来すが、それ以上の高温領域では、100℃上昇毎に1~2%程度の脱ガスなどのコークスについても全じているようである。この揮発成分の中に無機化合物やS、N、P等のコークス中のヘテロ原子が含まれているのは周知の通りで、処理温度の上昇とともにコークスの

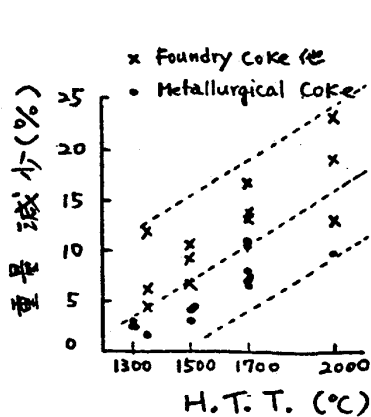


図-1 熱処理による重量変化

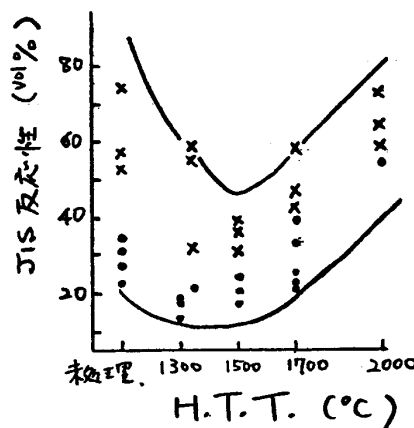
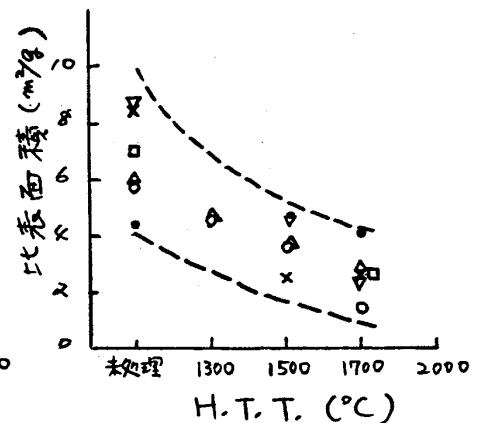
図-2 CO_2 反応性

図-3 比表面積

灰分やヘテロ原子の含有量の減少が観察されている³⁾。CO₂反応性については、図-2に示すように1500℃付近まで低下した後増加の一途をたっている。これは比表面積が低下している(図-3参照)ことを考慮すると、コークス中に残存している無機化合物が1500℃以上で還元されBoudouard反応の触媒として作用するようになったと考えるのが妥当であろう。従って、コークス組織の光学的等方性の部分の反応性の高低が議論されているが、高温処理コークスはその対象外であろう。

(b) 機械的性状の変化

高温でのコークスの石墨化は、X線回折による結晶子の大きさ(Lc)の著しい増大により確認される³⁾と同様に、コークスの機械的強度の劣化はマイクロ硬度や引張強度等で観察されている。この劣化現象ともう少し詳細に検討してみた。図4と図5は図-3等と同じサンプルについて熱処理温度とコークスの基質強度の関係を示したものである。マイクロ硬度、引張強度ともにある極大値を経て高温側では低下していくようである。なお、図中のコークスは各々次の平均反射率の石炭と乾留したものである。(●: 0.76%, ○: 1.10%, ×: 1.42%, △: 1.39%, ▽: 1.60%, ▲: 1.76%, □: 4.33%)

引張強度については、気孔率と強度の相関が見られるのが常であるが今回のサンプルの場合は比較的広い関係が得られている(図-6参)。コークスのように脆性破壊する場合はサンプル中に数μmの微小亀裂が存在すると実際の破壊強度は、理論値よりも低くGriffithによると次の式で求められる⁷⁾。

$$\sigma = (2\gamma E / \pi c)^{1/2} \quad \dots\dots (1)$$

但し、 σ : 破壊する臨界応力 γ : ずり歪 E : ヤング率 c : 微小亀裂の長さの半分
一方、マイクロ硬度とヤング率の間には本田らによると(2)式が成立つ。

$$E = 0.027 HV \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2 \quad \dots\dots (2)$$

マイクロビツカース硬度(HMV)とビツカース硬度(HV)とは本質的に差はないので、常温引張強度(σ_T)が脆性破壊応力(σ)に等しいとすると(3)式が成立つ。

$$\phi_c \equiv \sigma_T / \sqrt{H_{HV}} \propto (r/c)^{1/2} \quad \dots\dots (3)$$

ϕ_c とコークス中の微小亀裂度と考えると、 ϕ_c が小さい値を示すと、

微小亀裂が発達

し長くなること

を意味する。図

7より明らか

のように、マイ

クロ硬度よりも、

ϕ_c の方が引張

強度への影響が

大きい。また、

イナー特質の多

い菱州炭やカナ

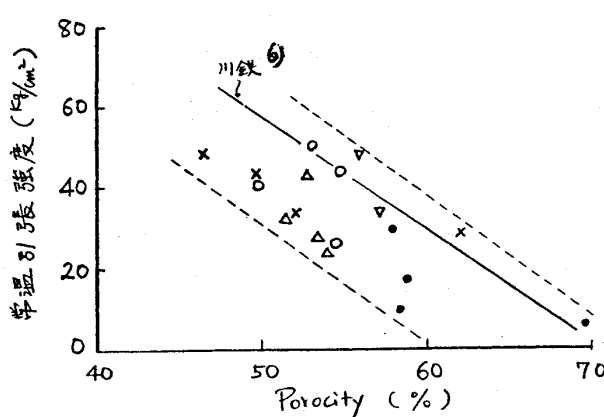


図-6 気孔率と常温引張強度との関係

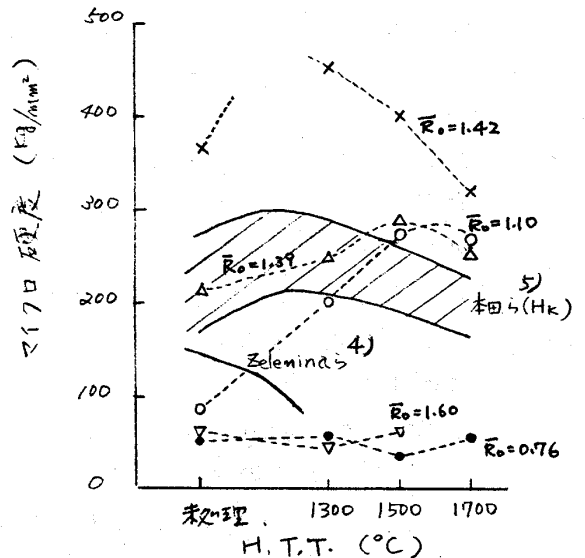


図-4 各種の石炭化度の単味炭コークスのマイクロ硬度の変化 (H.M.V.)

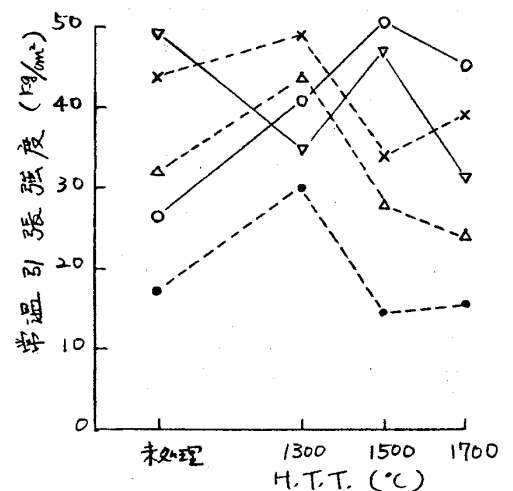


図-5 常温引張強度の変化

ダ炭からのコークスの ϕ_c は低く、低揮発分米国炭コークスは高い ϕ_c を示している。高温処理により ϕ_c が低下している事は微小亀裂の発達と意味している。気孔率の増加は微小亀裂の発達と促すことと考え、図-6の相図が理解されよう。

(c) 反射率の推移

高温におけるコークスの反射率についてあり報告されている理由に

は、(1)コークスと高温処理していくと収縮による無数の亀裂や微小な脱ガス孔が数多く発生し、正確な反射率が測定できるコークス表面が十分にとれなくなる。

(2). また、コークスの反射率を測定しても、ある熱処理温度以上になると反射率が低下して来るが、それが事実なのかあるいは、コークス基質が脆弱なための研削不良によるものなのかの判断が困難である。といったことが挙げられる。ところが H. Marsh 等によると 1300℃ 付近で極大値を示す例と報告している⁸⁾。そこで筆者らのデータと図-9 に示す。イナー特質は 1500℃ 付近まで反射率が増加しているのに対し、活性質の極大値はやや低温側にある。イナー特質は、測定技術の制約からセミフジニットおよびミクリニット由来のものに限定されたが、活性質よりも反射率は低い傾向がある。また石墨化に伴ない光学的異方性の発達も考えられるが、図-10 に示すように、顕微鏡下でのコークス組成が変らない温度範囲では、 R_{min}/R_{max} が一定で推移するものと考えられる。

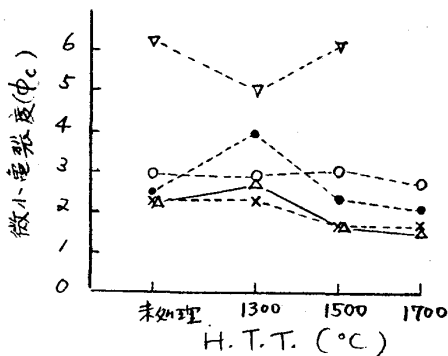


図-8 微小亀裂の発達

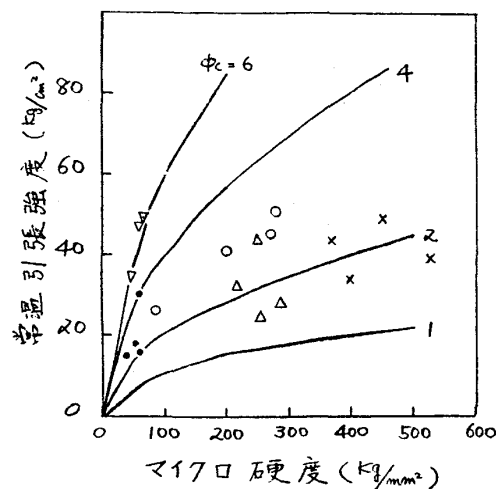


図-7 常温引張強度とマ170硬度の関係

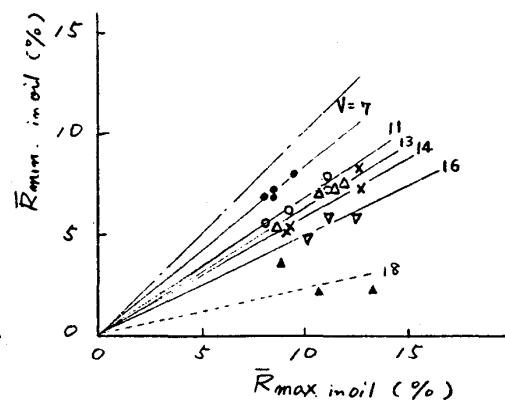


図-10 熱処理コークスの光学的異方性

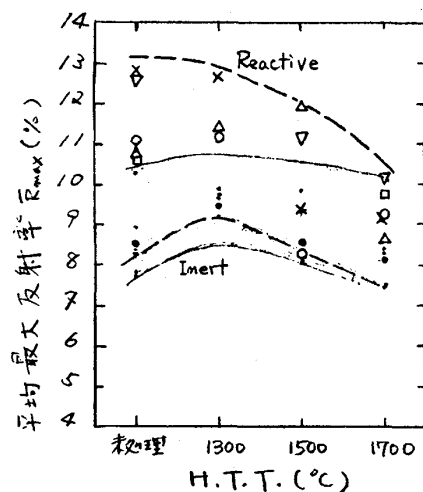


図-9 反射率の推移

るのに対し、活性質の極大値はやや低温側にある。イナー特質は、測定技術の制約からセミフジニットおよびミクリニット由来のものに限定されたが、活性質よりも反射率は低い傾向がある。また石墨化に伴ない光学的異方性の発達も考えられるが、図-10 に示すように、顕微鏡下でのコークス組成が変らない温度範囲では、 R_{min}/R_{max} が一定で推移するものと考えられる。

III 熱的劣化の言平価

(d) 熱衝撃について

コークスの高炉内挙動と考えると配慮しなければならない熱的劣化の一つである。コークス塊が急速に加熱されるのは、装入直後の炉頂部とホムリガブゾーンと珪石口の下の(炉下部) 2箇所である。コークス塊内に発生する熱歪(σ_{th})は、炉頂部で28.4 kg/cm²、炉下部で11.3 kg/cm²と100 mmの塊コークスについて(4式)により推算されている。現在高炉に装入されているコークスの引張強度は55~70 kg/cm²の範囲なので問題はない。

$$\sigma_{th} = \frac{\beta E}{(1-\nu)} (\bar{\alpha} - \alpha_s) \quad \dots\dots (4)$$

β : コークスの熱膨張率 ν : ポアソン比 $\bar{\alpha}$: 塊の平均温度 α_s : 塊の表面温度

(b) 熱間ドラム強度について

日常管理指数として用いられているドラム強度は、コークス塊に存在するマクロ亀裂に大きく左右されるため、ドラム強度とコークスの基質強度から推定するには、残存するマクロ亀裂と正確に知る必要があるだけでなくコークス塊の形状係数等も考慮しなければならない。そこでJISドラム強度と類似した方法で直接熱的劣化と測定するドラム試験機の必要性が生ずる。既に報告している¹⁰⁾ので詳細は省くが1500℃熱間ドラム試験装置の開発に成功している。これによると図11に示すように高MF、高R₀の配合炭コークスの熱的劣化が小さいことが判る。言い換えれば、イナータ質が多いと熱的劣化は小さくなり、高石炭化度炭に移行すると熱的劣化は小さくなる現象は、基質強度の熱的劣化についても観察されている。

(c) CO₂反応劣化との比較

前記で述べたように、不均一劣化であるCO₂反応劣化と回転ドラム強度で表わすのは好ましいとは思われないが、定性的に熱的劣化と比較する場合は差しつかえはないと判断される。CO₂反応劣化が小さいコークスは熱的劣化も小さい傾向が見られる(図-11)。塊コークスとCO₂が反応した場合の有効反応係数(E_f)で整理すると、E_fが小さい程、CO₂反応劣化および熱的劣化が小さくなる(図-12)。このE_fも配合炭性状の石炭化度と流動性に支配されており高MF、高R₀の石炭程E_fの小さいコークスと生成している(図-13)。

IV. 結 言

熱的劣化の主たる原因は、マイクロ硬度の低下だけでなく微小亀裂の発達による基質強度の低下と脱ガスに伴うマクロ亀裂の発生であろう。これと原料面から解析すると、高石炭化度、高流動度の原料炭コークスはミクロ的にもマクロ的にも熱的劣化が小さいだけでなくCO₂反応劣化も小さい事が判った。熱的劣化、CO₂反応劣化の面からイナータ質の欠失について述べたが、高炉の通気性保持の面からは、ドラム強度だけでなく、コークス粒度も確保する必要がある(図14参)。粒度を大きくする意味でイナータ質の役割は大きい。このような石炭と使用しても、配合炭としてある一定以上の石炭化度と流動度を確保し、イナータ含有量と所定の範囲に収めれば、熱間性状の優れたコークスが生成される。

(文献)

- 1) 井田他 コークス製法 21 (4) 252 (1972)
- 2) 河田野他 鉄と鋼 65 1365 (1979)
- 3) 福山他 燃焼誌 47 607 (1968)
- 4) V.V. Zelenina 他 Coke u Chem 1973(2) 23
- 5) H. Honda 他 Fuel 35 403 (1956)
- 6) 川崎製鉄 第3回コークス分科会、八幡 (1976)
- 7) D.G. Murchison Analytical Methods for Coal and coal Product (II) P415. (1975), Academic Press.
- 8) 堀山編 炭素の性質(炭素) P139 (1967)
- 9) Yu.Y. Filonenko 他. Koks i Khimiya (1976) 20
- 10) T. Miyazaki 他. Proc. Coal, Coke and BF P66 (1977)

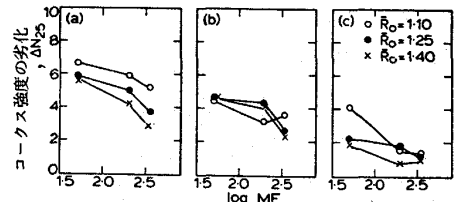
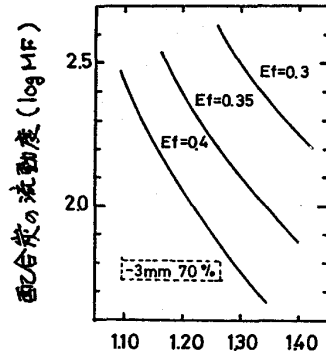
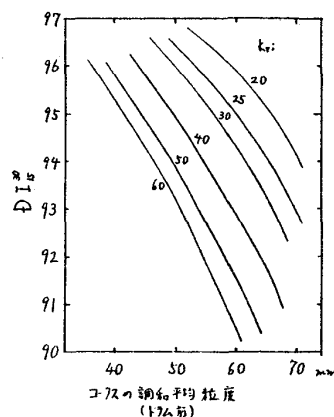
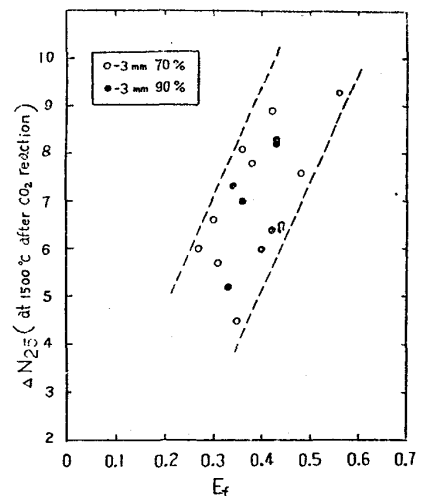


図 11

a at 1500°C after CO₂ treatment; b after CO₂ treatment; c at 1500°C
コークス強度の劣化と配合石炭の最大流動度

図 13 E_fと石炭のR₀, MFとの関係

コークスの流動度平均粒度 (70mm)

図-12. E_fとCO₂反応劣化図14 ドラム回転後(150rev.)のK_rの推定