

討7 ガス化反応に伴うコークス基質強度の変化と石炭性状

川崎製鉄 技術研究所○宮川亜夫 嵯峨三男 神下護 谷原秀太郎

1. 緒言

コークス組織成分の酸化性ガスに対する抵抗の差異によってマトリックスが選択的な侵食を受ける現象は周知のことといえよう¹⁾。相対的な反応性の差は少なくとも粘結炭の範囲内では石炭の活性質、不活性質いずれに由来する組織でも高石炭化度炭ほど、また同一炭種内では活性質に由来する組織ほど反応も受けにくいと理解してもよいであろう。

このようにガス化反応に対する抵抗の差異は石炭化度や組織成分などの石炭性状からある程度予想できるが、化学的な反応によってもたらされる多孔質化や気孔壁の選択的侵食が機械的強度にどのように関与するかは必ずしも明らかでない。本報では基質ともいえる気孔壁の化学反応による強度変化に限定して、二、三の知見を紹介する。

2. 試験法²⁾

本研究の目的から反応ができるだけ均等に起こるように留意して試験法を検討した。試料は細かいことが望ましいが、細粒化に伴う閉気孔の開気孔化による内部表面積の増加など本来のコークス性状が失なわれない範囲である1 mmを下限に4水準の検討を行ない、強度測定を考慮して1～2 mmに設定した³⁾。反応温度は化学反応律速域であることを確認して1050℃とした。反応気体にCO₂を用いたが、ガス境膜拡散律速域での挙動も知る目的で950℃で空気によるガス化も行なった。試料10gを反応管(25φ石英管)に入れて所定時間反応後、重量変化から反応率を求め、+1 mm試料をマイクロ強度試験法に準じて(回転数400)強度測定した。実炉コークスで検討した結果、①反応率40%までは反応時間と反応率は直線関係にあり、直線の勾配を反応速度とみなす②基質強度は反応率40%までは直線的に低下し、CO₂ガス化では粒径低下による強度値への影響も少なく、初期強度値と直線の勾配で基質強度の傾向を把握する(図1)ことにし、この試験法を主にして以下の実験を行なった。

試験法の検討を通じて①CO₂ガス化反応率が40%までは粒径低下は少なくて均一に反応が進むが、これを越えると粒径が急激に低下する現象がみられ、コークスが自己

崩壊を起こしている可能性が大きい②空気との反応では、反応律速形態から考えて当然のことながら、1 mm程度の細粒コークスでも反応は粒子の極く表面層にとどまる③等方性組織成分の選択的な侵食が再確認された、などの知見を得た(図2～図4)。

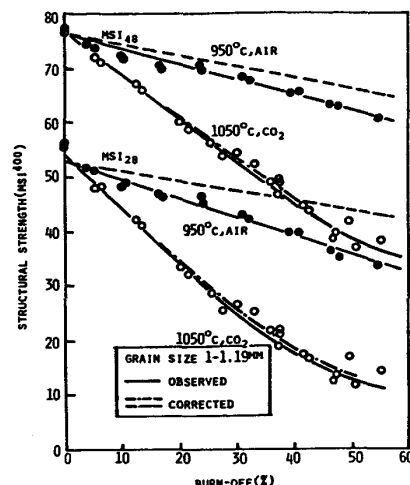


図1 反応率と基質強度

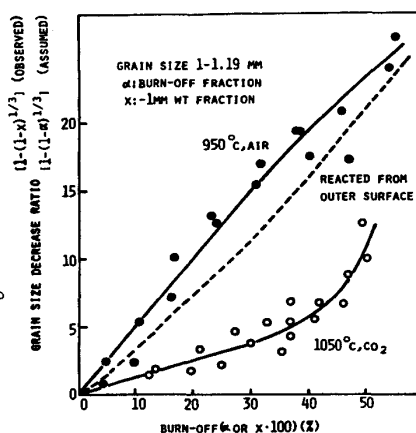


図2 反応率と粒径低下率

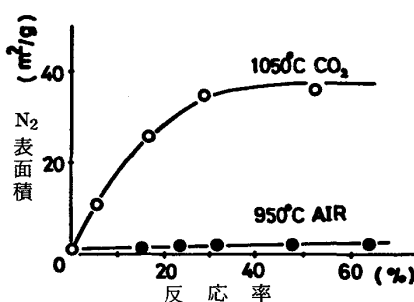


図3 窒素表面積(77°K)の変化

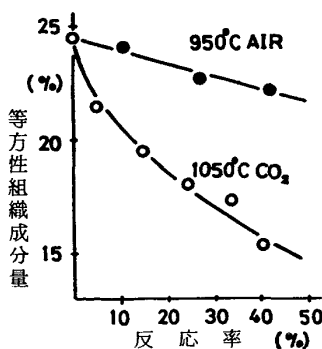


図4 反応に伴う等方性組織成分の変化

3. コークス組織成分と基質強度

等方性組織の基質強度に及ぼす影響を知る目的で以下の実験を行なった。不活性質由来の組織では石炭化度や鉱物質の影響が交絡するために活性質由来の等方性構造の成分量を変化させる方向で検討した。

全量 1 mm 以下に粉碎した米低炭 (Itmann 炭) と豪弱炭 (Newdell 炭) を種々の割合で混合してコークスを製造した (図 5)。反応前の試料では等方性組織成分量の増加とともにほぼ直線的にマイクロ強度 (回転数 800, 回転数 400 でも同様の傾向) は低下し, JIS 反応性は高くなる (図 6)。CO₂ ガス化反応率 30% での基質強度を等方性組織成分量との関係で図 7 に示した。等方性成分量が 30 から 37% ならびに 71.5 から 90.5% の間でやや大きな強度低下がみられる。図 6 との対比からこの現象はガス化反応による影響といえよう。前者は等方性組織が一定量を越えると選択的ガ

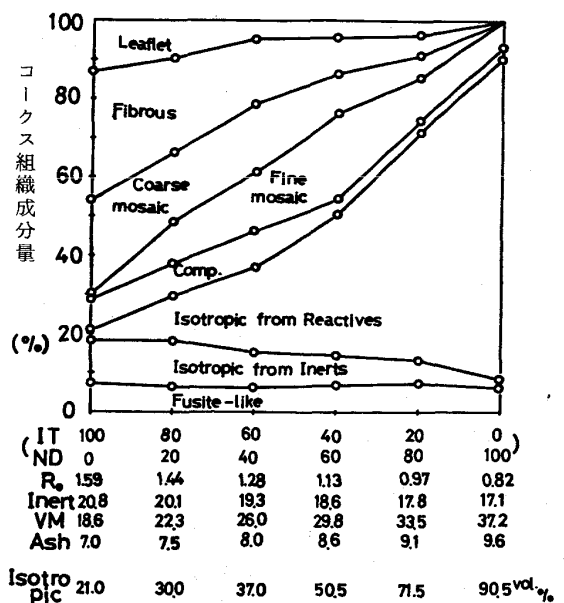


図 5. 使用石炭の分析値とコークスの特性

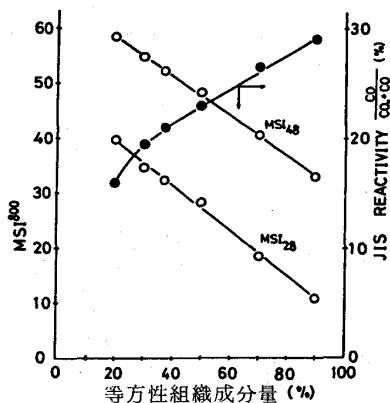


図 6. 反応前試料のマイクロ強度, JIS 反応性

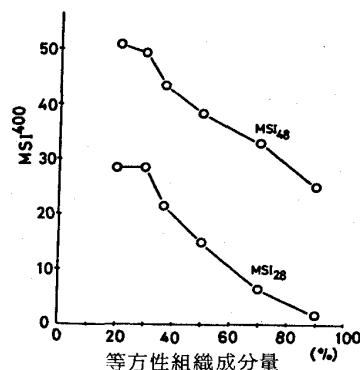


図 7. CO₂ 反応率 30% での基質強度

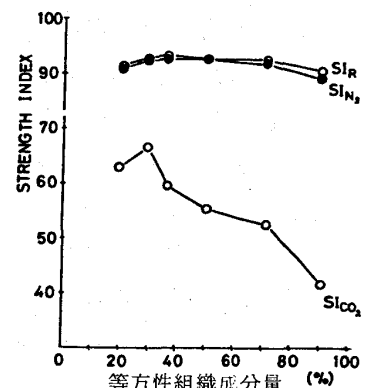


図 8. 塊状コークスでの試験結果

ス化による基質の脆弱化が促進され, 後者はガス化後の基質強度を保持するには少量でも高次の異方性組織の存在が有効であることを示唆する現象であると解釈することもできよう。

以上細粒コークスでの現象が塊状コークスでもいえるか否かを知る目的で鉄鉱石の還元崩壊試験装置 (反応管 130φ) を用いて転動しつつ CO₂ ガスと反応する実験を行なった。^{4), 5)} 20~25 mm に整粒した試料を約 200 g 装入し, 反応温度 1050℃, CO₂ 流量 40 l/min, 回転数 40 rpm で 1 時間反応させ, 反応後の +10 mm 重量の装入量に対する百分率をもって強度指数 (SI_{CO2}) とした。比較のために常温 (SI_R) ならびに 1050℃ N₂ 気流中 (SI_{N2}) での試験も行なった。潰裂による粒径低下はほとんどなく, 試験後の試料は塊と 1 mm 以下の微粉のみでこの試験は基質強度を表わすといえよう。SI_R, SI_{N2} では試料間の差は小さい。SI_{CO2} はガス化による焼損と基質脆弱化による損耗とが組み合わさったものであるが, 前述の細粒コークスでの結果と同様の現象がみられよう (図 8)。

以上の結果から等方性組織成分量がある限度を越えるとガス化反応による強度低下が促進され, 一方では等方性構造形成につながる低石炭化度炭や微・非粘結炭を多量に使用したコークスにおいてある程度の強度保持のためにはある量の高次の異方性組織の存在が有効であることが基質強度の面からはいえるのではなかろうか。

4. 石炭性状と基質強度

単味炭14種、配合炭9種で実験室コークスを製造して前記と同様の試験を行なった。CO₂ ガス化反応率30%での基質強度について単味および配合コークスに分けて石炭化度との関係で図9、図10に示した。各種石炭性状との対応を試みたが、ビトリニットの平均反射率で表現される石炭化度で単純に整理するのが最もよいようである。使用単味炭の不活性質成分量は5~40 vol% と広範囲に渡っているが、量的な因子よりも石炭化度という質的な因子の方がより支配的であるように思える。図11に反応速度 $R(1/w_0 \cdot dw/dt)$ を石炭化度との関係で示す。図9との対比から反応後基質強度と反応性に影響を

及ぼす要因は比較的共通しているといえよう。すなわちガス化反応による基質強度の変化はコークスの反応性指標で間接的にある程度把握できよう。

図1に一例を示した直線の勾配A（単位反応率当りの強度低下量）と反応速度Rとの積 $A \cdot R$ はガス化反応に伴う単位時間当りの強度低下量を意味する。これを初期強度 $MSI(0)$ で割った値、すなわち $A \cdot R / MSI(0)$ は反応速度を考慮したガス化反応による基質強度劣化度を示す一指標となるであろう。単味コークスについて石炭化度との関係で図12に示した。ビトリニットの平均反射率1.4前後の石炭から製造したコークスでガス化反応に伴う基質強度劣化の影響を最も受けにくいといえる。

実験室コークス23種と実炉コークス4種の計27種を用いて3節で述べたのと同様の塊状コークスでの試験を行なった。この試験においては $(SI_{N_2} - SI_{CO_2}) / SI_{N_2}$ がガス化反応による基質強度劣化度の一指標となる。前記細粒コークスでの劣化度指標 $A \cdot R / MSI(0)$ との関係を図13に示した。細粒コークスと塊状コークスとの結果を対応させるにはより詳細な解析も必要であるが、単純な相関をとっても高度に有意な関係がみられ、細粒コークスを用いた簡便な試験法でガス化反応に伴う基質強度の評価が可能といえよう。

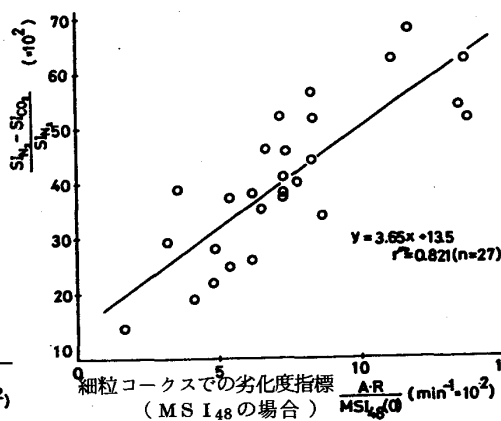
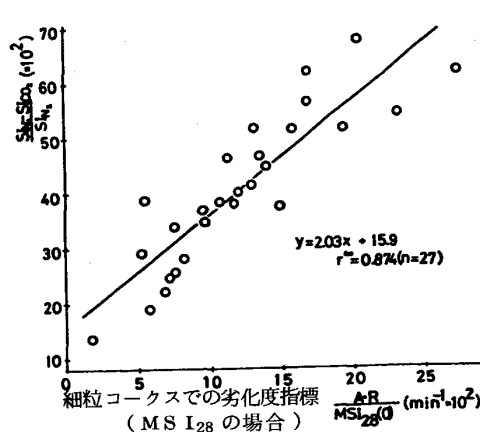


図13 塊コークスと細粒コークスとの試験結果の対応

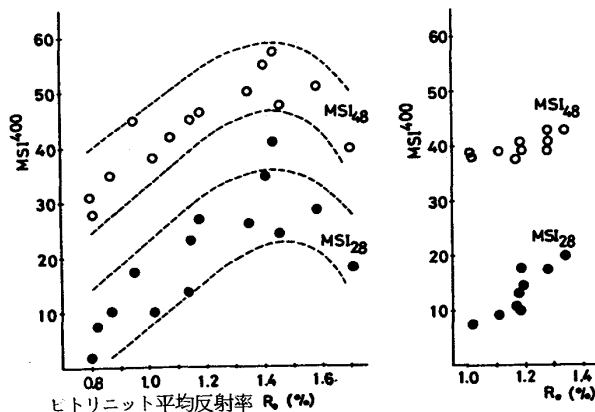


図9. 反応率30%での単味コークスの強度 図10. 配合コークスでの結果

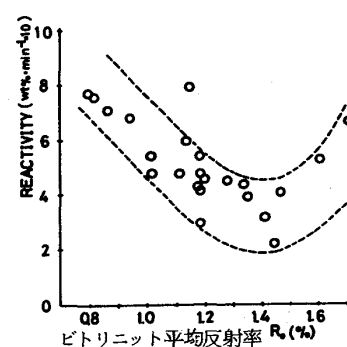


図11. 反応速度と石炭化度との関係

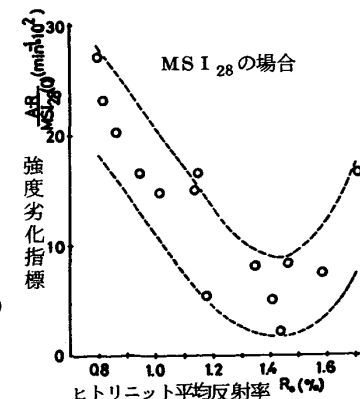
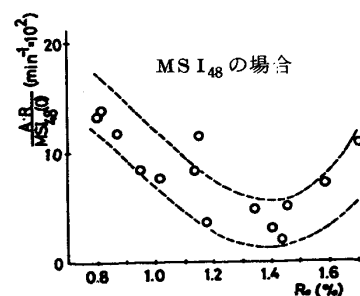


図12. ガス化に伴う強度劣化度と石炭化度との関係

以上のようにガス化反応を伴うコークス基質強度の大小を石炭側から評価する場合、少なくとも粘結炭の範囲内では石炭化度である程度整理できそうである。しかし単に石炭性状のみで律しきれないことは他のコークス性状と同様である。その一例を以下に示す。千葉製鉄所No. 2～No. 6 コークス炉から同じ配合炭で製造したコークス5種を採取し（炉壁部に近い50～75 mmの塊）、前記同様の試験を行なった。供試コークスの他の性状を

表1 供試コークスの性状

コークス炉	DI ₁₅ ³⁰	JIS反応性
No. 2	9 2.3	1 3.7
No. 3		9.3
No. 4	9 2.3	8.8
No. 5	9 3.1	1 0.5
No. 6	9 3.6	5.9

表1に、試験結果を図14に示した。石炭性状以外の前処理を含めた乾留条件の違いに伴う気孔構造の差などの因子が基質強度に影響することは明らかである。また塊コークスでの試験結果との対応から細粒コークスによる本試験法でも乾留条件の違いなどで生ずる物理的性質の基質強度に及ぼす影響はある程度

評価されているとみなすことができるであろう。

5. 基質強度のコークス性状評価上の意味

以上ガス化反応を伴う基質強度について石炭性状と関連づけて現象論的に記述した。微視的ともいえる基質強度が高炉内のコークス挙動を規定する要素であるか否かは化学的反応性と同様に明らかではない。しかし確証はないが、高温での熱歪応力などによって生ずるマクロ的な破壊現象に及ぼす要因は石炭からコークスに至る乾留過程での亀裂発生現象と相通じるのではなかろうかと考えている。とすれば高炉内における苛酷な条件で拡大されることはあるものの、これらの現象は冷間強度指標である程度表現されているはずであり、これまでのコークス評価試験で検知されていない特性としてガス化反応による脆弱化があるのではないかと考えてこの実験を行なった。もちろん選択的な侵食あるいは微小亀裂に沿った反応侵食などマトリックス構造欠陥を通じてマクロ的破壊は促進されようが、ともかくも基質の脆弱化を通じての現象ではなかろうか。高炉内の温度、雰囲気その他の条件で基質の脆弱化が単にコークス表面層に留まる場合あるいは塊内に広くもたらされる場合など環境条件によって異なるであろうが、これらは炉内全般に渡る共通現象といえよう。

指摘するまでもなく本実験での条件が炉内での基質脆弱化現象を代表しているのではなく、コークス間の相対的な差を知るための手段にすぎない。当初の予想では特殊性状として石炭の質的評価と関連づけた場合、これまでの冷間強度とは別の見方ができるのではないかと考えていたが、少なくとも粘結炭範囲では石炭化度で整理でき、ビトリニット反射率1.6以上の特殊な炭種を除けば、従来の石炭評価概念を大きく変えるものではないようである。

文献

1. 宮川, 嵯峨, 谷原; 燃協誌, 56, 377 (1977)
2. 宮川, 神下, 谷原; 鉄と鋼, 64 (11) 8512 (1978)
3. W. Peters, G.W. Lask; Brennstoff - Chemie, 42, 323 (1961)
4. 近藤, 小西, 岡部; 川鉄技報, 6 (1), 1 (1974)
5. D. A. Reeve, J. H. Walsh, Canallurg. Quarterly, 13, 495 (1974)

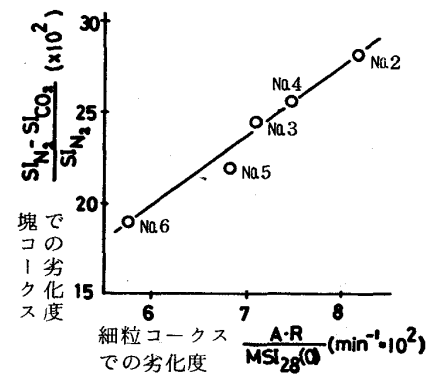


図14. 同一配合炭で製造したコークスのガス化反応による基質強度の劣化度の差