

論 文

UDC 669.162.16 : 662.749.2 : 669.162.283 : 669.162.263.4 : 669.88

コークスのガス化反応による劣化について*

張 東 植**・館 充***

Degradation of Coke due to Gasification

Tonshik CHANG and Mitsuru TATE

Synopsis:

Experiments on the degradation of cokes due to gasification with CO_2 under the presence of ore and alkali were carried out.

Following results were obtained:

- 1) The degree of gasification increases with the increase of blending ratio of ore, and this brings about the corresponding decrease of strength.
- 2) The presence of alkali increases the chemical reaction rate by its catalytic action, and results in the localization of reaction sphere to the surface zone of a coke particle. It also results in the conservation of a sound core and in the apparent alleviation of the degradation of the particle as a whole (compared to that without alkali).
- 3) Coke B made from a specially inferior coal blend shows a steep fall of strength after reaction at a overall gasification ratio of 10% or so, and this feature becomes remarkable under the presence of alkali, while the strength of coke A made from an ordinary coal blend decreases gradually as the degree of reaction increases.

The difference between coke A and B seems to suggest that "critical degree of gasification", at which it may disintegrate, of the latter is essentially smaller than that of the former. It also seems to suggest that the remarkable degradation of coke B probable at some high degree of reaction may be at least one of the reason of its severe disintegration in the experimental blast furnace (in the 26th run).

1. 緒 言

東京大学生産技術研究所の試験高炉第 26 次操業において劣質コークスの使用により、顕著な通気、荷下り異常を経験した¹⁾。

吹卸し後、炉内残留コークス試料の諸調査結果によれば、異常炉況を招いた原因は劣質コークスの高温域における細粒化にあり、この細粒化の要因としてアルカリ成分のコークスへの吸着による直接的な劣化、ならびにガス化(ソリューション・ロス)反応が推察された。

別報²⁾では、とくにアルカリ吸着によるコークスの劣化に焦点をしばり、この側面からコークスの細粒化要因を検討したが、第 25・26 次操業の劣質コークスの著しい劣化が、この要因にあったと考える結果はえられなかった。

本報では、他方のガス化反応に焦点をしばり、この側面から反応によるコークスの劣化、これに及ぼすコーク

ス-鉱石混合層の影響、同じくアルカリの触媒作用の影響などを調査し、これらの結果にもとづき、コークスの細粒化要因を検討した。

なお、反応の進行様式の違いがコークスの劣化に及ぼす効果についても調査し、一定の知見を得たので報告する。

2. 実験装置および実験条件

2.1 実験装置と方法

実験炉は別報²⁾に示した第 4 段階の炉と同一のものを使用した。

反応管は 2 インチのステンレス製であり、アルカリ添加時はその直下 40 mm の位置にアルカリ受皿にのせて吊した。なおこの装置は、反応ガスおよびアルカリ蒸気はすべてコークス層内を流通するようにした。

試料は所定量を反応管内に充填層で装入し、これを N_2 キャリアーガスを微量流しながら所定温度に加熱し

* 昭和 51 年 10 月, 52 年, 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 6 月 15 日受付
(Received June 15, 1978)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 1-8 Yayoi-cho Chiba 280)

*** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

Table 1. Experimental conditions.

	Item of investigation	Coke size (mm)	Sample weight (g)	Temperature (°C)	Reaction gas (l/mm)	Reaction time (h)	Alkali addition (g)
Without alkali	MDI** Coke only	9.52~12.7	130~250	900~1 100	N ₂ +CO ₂ :2~6 CO ₂ :25,50,75,100%	0.5~1.5	—
	Presence of ore	〃	125 (O/c : 1, 2, 3)	1 000	N ₂ +CO ₂ : 4 CO ₂ :25,50,75,100%	0.5	—
	MSI***	〃	40(50)*	1 050 (1 000, 1 100)*	N ₂ +CO ₂ : 4 CO ₂ : 75%	1~2	—
With alkali	Reactivity	〃	40	1 050	N ₂ +CO ₂ : 4 CO ₂ : 5~75%	1	KOH : 25
	MS I	〃	40	1 050	N ₂ +CO ₂ : 4 CO ₂ : 5~75%	1	KOH : 25
	MD I	〃	130, 150	1 050	N ₂ +CO ₂ : 4 CO ₂ : 25~100%	0.5~2	KOH : 25

* A part of test were carried out at 50g coke weight, 1 000°C, 1 100°C
 ** Mini-drum index
 *** Micro-strength index

た炉の中にすみやかに挿入する。コークス充填部が再度所定温度に到達してから、所定量の反応ガスを流入し反応を行なわせた。

コークス-鉱石混合層の実験では、コークス量を一定に保ち、これと所定重量比の Ore/Coke (以下 O/C と記す) に相当する焼結鉱とコークスを少量ずつ層状に装入し、反応を行なわせた。

なお反応率の変化は、試験目的に応じて反応条件を変えて行ない、目標反応率を得るようにした。ただし、アルカリ添加時はガス化反応をアルカリ分圧のみ一定の条件で行ない、目標反応率を得た。

コークスの反応率は実験前後の重量差を反応量とし、これの実験前の重量に対する比で求めた。また反応後強度の評価は、小型ドラム回転強度指数(以下これを MDI と記す) とマイクロ・ストレンクス指数 (以下これを MSI と記す) によつて行なつた。

小型ドラム回転強度試験機³⁾は、試験高炉で採用している粒度範囲のコークスについて、反応後強度の代表値を得るためのものであり、150 mm φ × 150 mm の鋼製ドラム内に 120° ごとに 30 mm の羽根 (3 枚) を取付け、これに 20 mm φ の鋼球を入れ、回転速度 10~200 rpm 間で可変とした。最適測定条件は、諸因子につき数水準を選んで予備実験⁴⁾を行ない、鋼球数 25 個、粒度 9.52~11.1 mm の試料 100~150 g、回転速度 50 rpm、回転時間 30 min と決定した。なお強度指数は +2.38 mm の重量% で評価した。

また反応後試料の気孔率は、真比重と見掛比重を測定し、気孔率 = 1 - 見掛比重 / 真比重 の関係から求めた。真比重は JIS 法によつて、また見掛比重は水銀置換方式

によつて測定した。

2.2 実験条件

Table 1 に実験条件を一括して示した。実験に供した試料は試験高炉第 26 次操業で使用した A (良質)、B (劣質) コークスである。試料粒度は、MDI の測定条件の制約から 9.52~12.7 mm に篩い分けしたものを使用した。なおこの粒度は試験高炉で採用している粒度範囲の調和平均粒度にはほぼ一致している。

Table 1 の MDI 測定の場合には、試料重量を目標反応率に応じて 130~250 g とした。なお目標反応率は、反応温度、ガス濃度、ガス流量および反応時間を変えることによつて得るようにした。ただし、アルカリ添加時は、アルカリ添加量を 25 g、反応温度を 1 050°C 一定 (すなわち、アルカリ分圧一定) とし、ガス濃度、反応時間のみを変えて目標反応率を得た。

MSI 測定の場合には、アルカリ添加時と無添加時のいずれも試料重量を 40 g (層高 30 mm) と量を減らし、高さ方向の反応率分布をさけるようにした。なお反応率の変化は、反応温度を 1 050°C 一定とし、ガス濃度、反応時間を任意に変えて行なつた。

アルカリ添加時の反応性試験に供した試料は、そのまま MSI 測定試料に併用した。なおアルカリ添加時と無添加時の反応の進行様式の違いを推察するために、反応後見掛密度、粉率 (-1mm wt%)、さらに発生粉の実質的な反応率などを測定した。

また本実験で用いた A、B コークスの常温における諸強度指数を Table 2 に示した。なお表中のドラム指数 DI₃₀ はいうまでもなく大塊試料に関するものであり、IDI は新日鉄名古屋方式⁵⁾ によるデータである。この

Table 2. Strength index of coke (%).

Kinds of coke		Coke A	Coke B
Index			
Porosity		45.1	47.4
Gasification ratio for IDI		24.8	34.6
IDI*	Before reaction	88.8	83.6
	After reaction	63.9	45.2
DI ₁₆ ^{30**}		90.8	88.7
TI ₂₅ ¹⁴⁰⁰		54.7	45.1
MSI	+28mesh	54.5	43.9
	+48mesh	70.8	63.1
MID		82.3	75.3

* Drum index of I type

** Drum index

*** Tumbler index

表から明らかなように B コークスは、別報²⁾ に示したように化学組成以外のすべての点で劣質であることが明りようである。

3. 実験結果および考察

3.1 アルカリ無添加時の反応後強度

3.1.1 コークス単味の場合の反応後強度試験

この実験では、反応率と反応後 MDI との関係への反応温度の影響をも併せて調べるために、意識的に温度を変えた。Fig. 1 に反応率と反応後 MDI との関係を示した。これから次のことがわかる。

(1) この実験条件の範囲内では、反応率と反応後 MDI との関係は温度の影響をうけない (A, B コークスのいずれのデータも温度に関係なく一つの線上によくのつている)。

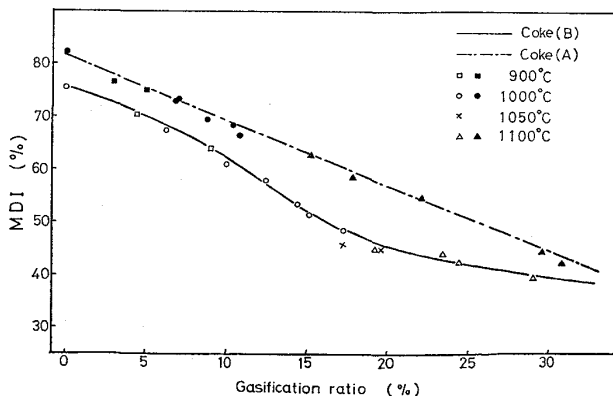


Fig. 1. Relation between gasification ratio and MDI after reaction.

(2) 実験範囲内では、同一反応率での反応後強度は B コークスの方が A コークスより低いが、反応率が 30% 程度になると両者の差がなくなる。

(3) A コークスでは反応率の増大に伴って強度が直線的に低下するが、B コークスでは反応率 10% 近傍で強度が急低下するのが特徴的である。

なおこの実験で、30% 近くまで反応させた試料の肉眼観察と顕微鏡観察によると、試験高炉内の残留コークス中にみられたようなマクロき裂やマイクロき裂の発生は全く認められなかつた。

3.1.2 コークスと鉱石の混合の場合の反応後強度

この実験は、炉内残留コークスの炉壁部が鉱石とコークスの混合層になっており、この部分の劣化がとくに著しかつたために行なつたものであり、Fig. 2 に O/C の反応率ならびに反応後 MDI におよぼす影響を示した。これによれば、A, B コークスともに O/C の増大に伴って、ほぼ同じ割合の反応率上昇と、その反応率の上昇分のみあつた反応後 MDI の減少がみられ、両コークスへの O/C の影響には差がないことがわかる。

Fig. 3 に B コークスの O/C が O (コークス単位) と 2 の場合における反応率と反応後 MDI におよぼす CO₂ 分圧の影響を示した。これによると、O/C の水準がちがっても CO₂ 濃度による反応率や反応後 MDI の変化傾向には差が認められないことがわかる。

Fig. 4 は鉱石の存在が反応率を増大させ、その増大分だけ反応後強度の低下をもたらす以外に、他の特別な劣化要因をもつかどうかを検討する意味で、O/C の水準のちがいを度外視して、鉱石混合時の反応率と反応後

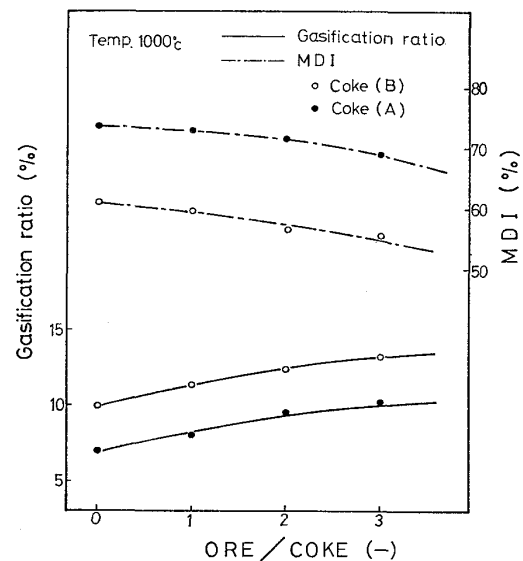


Fig. 2. Effect of ore on gasification ratio and MDI after reaction.

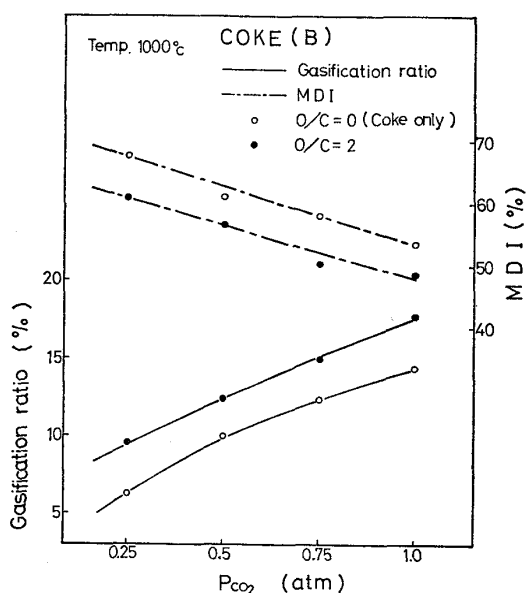


Fig. 3. Influence of ore on relation between P_{CO_2} and gasification ratio or MDI after reaction.

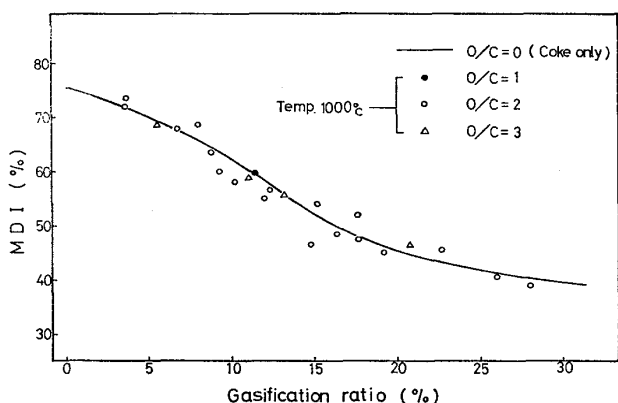


Fig. 4. Relation between gasification ratio and MDI after reaction under the presence of ore.

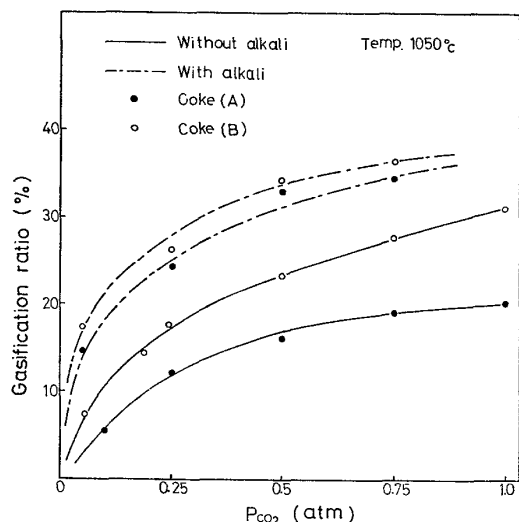


Fig. 5. Influence of alkali addition on reactivity of coke.

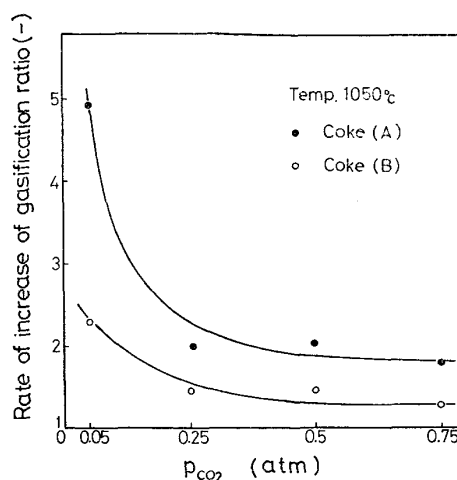


Fig. 6. Increase of gasification ratio by alkali addition.

MDI との関係、Fig. 1 で得られたコークス単味の関係曲線上に、Bコークスについてのデータをプロットしたものである。これによると、O/C の相違に関係なくデータは、コークス単味の関係曲線近傍に分布しており、鉱石の存在は反応率の増大以外の特別な劣化要因とはならないものと判断される。

3.2 アルカリ添加時の反応後強度

3.2.1 コークスの反応性におよぼすアルカリの影響

アルカリ添加時と無添加時の反応率の P_{CO_2} 依存性、さらにその時の反応率上昇の関係を Fig. 5, Fig. 6 に示した。

Fig. 5 によると、アルカリ無添加時はA, Bコークスの間に明りょうな反応性の差がみられるが、アルカリ添加時にはA, Bコークスのいずれについてもガス化速度の増大がみられ、しかもその程度は反応性の低いAコークスの方が顕著であるため、両者の反応性の差が小さくなっている。また Fig. 6 によると、アルカリ添加による反応率の上昇割合は、 P_{CO_2} の低下に伴って増大し、 P_{CO_2} が 0.05 atm 近傍では 2 (Bコークス)~5 (Aコークス) 倍の反応率を示している。したがって、アルカリの触媒作用による反応性の増大は低 CO_2 濃度でとくに顕著になると推察される。

3.2.2 反応の進行様式におよぼすアルカリの影響

アルカリの反応の進行様式への影響を、反応後気孔率の変化特性から検討しようとしたが、Fig. 7 に示したように反応後気孔率が反応後見掛密度と直線的な関係を示すことから、後者の反応後見掛密度の変化から検討することとし、Fig. 8 にその結果を示した。これから、アルカリ無添加の場合は、A, Bコークスのいずれも反応率の増大に伴って反応後見掛密度の低下がみられるが、Aコークスの方が著しく、反応率 30% 程度で両者の差が

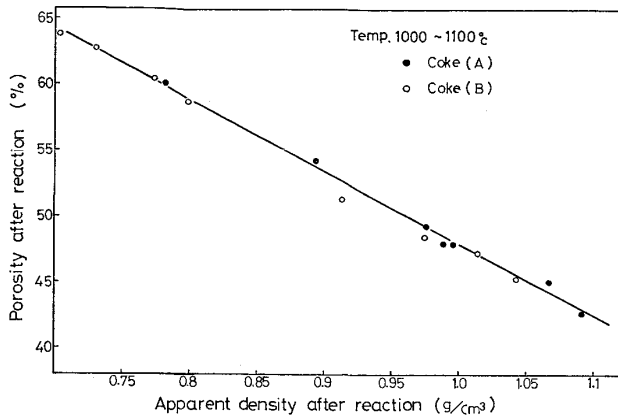


Fig. 7. Relation between apparent density and porosity after reaction.

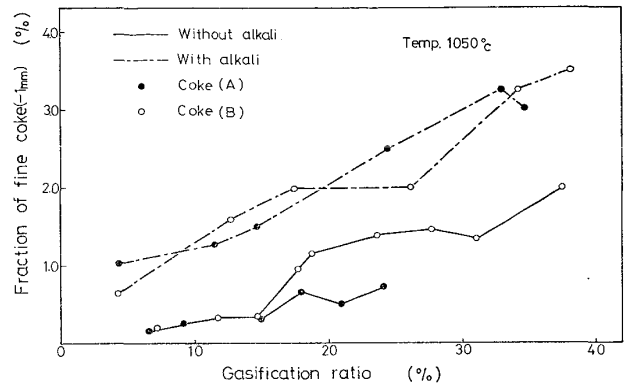


Fig. 9. Relation between gasification ratio and fine coke fraction after reaction.

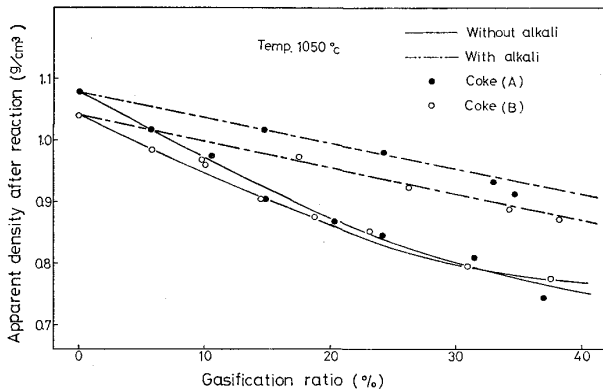


Fig. 8. Influence of alkali addition on relation between gasification ratio and apparent density after reaction.

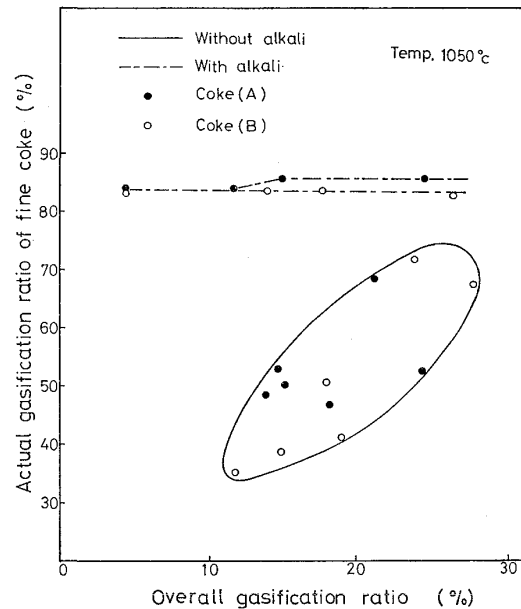


Fig. 10. Relation between overall and actual gasification ratio of fine coke.

なくなっている。

一方、アルカリ添加時は、見掛密度の反応による低下は直線的でかつゆるやかであり、しかも A、B コークスの初期見掛密度の差が維持されており、反応の進行様式がアルカリ無添加時とは本質的に異なることを示唆している。

すなわち、アルカリ無添加時は反応がコークス粒子の全容において進行するのに対し、アルカリ添加時はアルカリの触媒作用によつて化学反応速度が大きくなる結果、反応がコークス粒子のより表面帯に局限されるようになること、そしてこの傾向が A コークスにより顕著に現われることを示していると考えられる。

事実、Fig. 9 に反応による -1mm 粉の発生率を示したが、これによると粉の発生率はアルカリの添加により著しく増大すること、しかも Fig. 10 にみられるように発生粉の灰分バランスから求めた粉の実質的な反応率は、アルカリ添加によつて低反応率においても著しく高いことがわかる。これらの事実、アルカリの添加により反応がより表面帯に局限され、この部分における局所

的な反応率が著しく上昇することを示している。

またアルカリ無添加時はコークス粒子全体の平均的な統括反応率（以下これを総括反応率と記す）の増大に伴つて、発生粉の実質的な反応率がほぼ正の相関で増大するのに対し、アルカリ添加時は総括反応率に関係なく、ほぼ一定値を示し、A、B コークスの間にほとんど差がみられない。このことは CO_2 ガスとカーボン成分との反応性が、アルカリ添加時と無添加時とは異なることを示唆している。

すなわち、アルカリ添加時は、その局所反応帯において、カーボンの活性成分および不活性成分を問わず反応が一樣に進行するのに対し、アルカリ無添加時は、カーボン成分によつて反応が選択的に進行するものと思われる。このように考えれば、気孔率のほぼ近いコークスは、そのコークスの固有の反応性に差があつても、アル

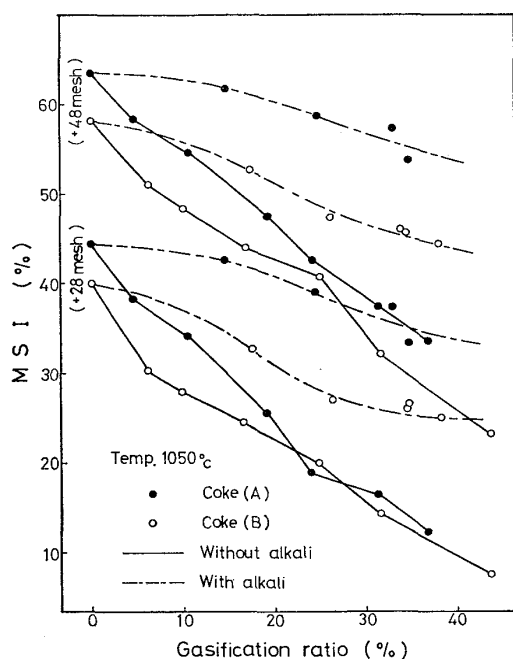


Fig. 11. Relation between gasification ratio and MSI after reaction.

カリの添加によつて反応性の差がなくなるということになる。Fig. 5 で示されるように、反応性の低いAコークスがアルカリの添加によつて、高反応性になり、A、Bコークスの反応性の差がなくなつたのはこの予測を裏づけるものと思われる。

3.2.3 反応後強度におよぼすアルカリの影響

Fig. 11 にアルカリ添加時と無添加時の MSI の反応率による変化を対比して示した。これによると、アルカリ無添加の場合には、A、Bいずれのコークスについても MSI は反応率の増大とともに低下するが、このさい MSI : +48 mesh では、A、Bコークスの初期差が維持されるのに対し、MSI : +28 mesh では反応率 20% 程度で両者の差がなくなる。

一方、アルカリ添加の場合にも、MSI の反応率の増大に伴う低下はみられるが、その程度はアルカリ無添加の場合よりあきらかに小さい。しかもA、B両コークスの MSI の差は反応率の増大とともに拡大し、この傾向は MSI : +48 mesh だけでなく、MSI : +28 mesh についても明りょうであり、アルカリ添加時と無添加時とでは、A、Bコークスの MSI の反応による低下特性の間に顕著な差がみられる。

Fig. 12 は反応後見掛密度と MSI との関係を示したもので、この場合にもA、Bコークスのいずれもアルカリ添加時の見掛密度低下に伴う MSI の低下は、無添加時に比べ小さくなるが、この傾向はAコークスの場合とくに明りょうである。

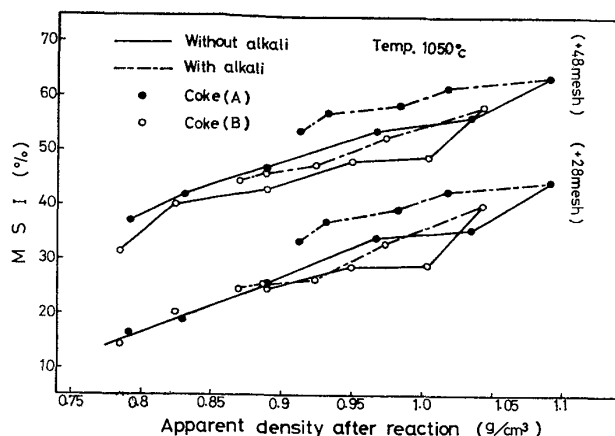


Fig. 12. Relation between apparent density and MSI after reaction.

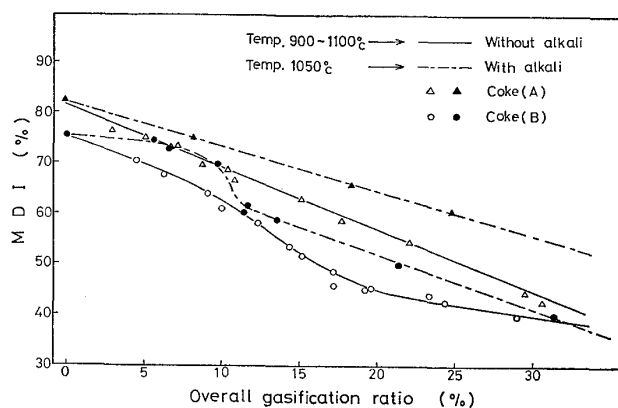


Fig. 13. Relation between overall gasification ratio and MDI after reaction.

これらの結果は、アルカリ添加による反応性の増大が、反応のコークス粒子表面帯への局限をもたらし、逆に粒子内部の健全性を保存することになる理論的傾向⁶⁾と一致するものである。さらにこの傾向は気孔率が小さいために反応帯幅が狭いとみられるAコークスにより鋭く現われていることを示している。

他方、この効果がBコークスでは余り顕著でないという事実は、A、B両コークスの見掛密度の低下(反応率の増大)に伴う MSI 低下傾向の差が +28 mesh 指数についても明りょうになるという事実とともに、Bコークスの基質がどの程度ガス化したら粉化するかという「限界反応率⁶⁾が相対的に低いことを示すもののように思われる。

このようにアルカリの存在のもとでは、その触媒作用による局所高反応率化によつて、みかけ上、A、B両コークスのマイクロ強度低下率が小さくなると同時に、両者の強度差は顕著になると考えられるが、Fig. 13 はこの傾向が MDI のようなマクロ強度にも現われることを示している。すなわち、Bコークスの MDI はアルカリ無

添加の場合にも、総括反応率 10% 近傍で急激に低下する傾向を示すが、この傾向はアルカリの添加によつて極端に明りようになる。また A, B 両コークスの強度低下率はアルカリの添加によつて小さくなるという様相を示す一方、両者の強度差は反応率の増大につれて拡大するという点で、無添加の場合とは異なっている。

MDI 試験は、MSI 試験にくらべて多量の試料を必要とし、層高が大きくなる結果、反応率の層高方向の分布が著しくなり、それが個々の粒子内での反応率分布と重なるため、試験結果の解釈はむづかしい。しかし MSI 試験の結果に関する上述の所論にてらしてみれば、A, B 両コークスの反応によるマクロ強度低下の差が、高い(局所)反応率において顕著になるとみることは妥当と思われる。また B コークスのある総括反応率での MDI の急激な低下は、その「限界反応率」⁶⁾ が A コークスのそれより本質的に小さいことを示唆するもののように思われる。

4. ガス反応による細粒化要因に関する推論

別報²⁾によると、アルカリ吸着による直接的な劣化は、B コークスの著しい劣化の原因になつたとは考えられなかつたが、本実験結果からの推論として、B コークスの極端な劣化の(少なくとも一つの)要因はガス化反応の高反応率化にあつたとみることができるといえる。

事実、試験高炉内でみられた細粒化コークスの気孔の粗大化と MSI が格段に低い値を示したことは、高い反応率を意味するものとして、この仮説を支持するもののように思われる。また炉内を循環するアルカリが局所高反応率化に寄与することは明らかであり、また格段に高い(実験温度よりは)燃焼帯近傍における温度とそこにおける低 CO₂ 分圧も同じ効果をもつと考えることができる。

5. 総 括

試験高炉第 26 次操業で使用した A, B コークスについて、アルカリ添加時と無添加時におけるガス化反応に

よる劣化の実験を行ない、次のような結果を得た。

(1) A コークスの MDI は反応率の増大に伴つて直線的に低下するが、B コークスのそれは反応率 10% 近傍で急低下するのが特徴的である。なお反応率が 30% 近傍で両者の MDI の差がなくなり、この反応率まではマクロき裂や気孔壁内にミクロき裂の発生は全く認められなかつた。

(2) A, B コークスともに、鉍石の混合割合の増大に伴つて反応率が増大し、その反応率の増大分だけ MDI の低下がみられたが、これ以外の劣化要因は認められなかつた。

(3) 反応性の低いコークスは、アルカリの触媒作用をより顕著にうけ、その結果コークス種による固有の反応性の差が小さくなる。

(4) アルカリを添加すると、その触媒作用によつて化学反応速度が大きくなる結果、反応がコークス粒子のより表面帯に局限され、その部分の局所的な反応率が増大し、粒子内部の健全性が保存されるために反応後見掛密度ならびに反応後強度の低下率はアルカリ無添加時に比べ小さくなる。

(5) B コークスは総括反応率 10% 近傍で MDI が急低下するが、この傾向はアルカリの添加によつてさらに極端になる。この B コークスの急低下はコークスには「限界反応率」が存在すること、さらにその「限界反応率」が A コークスのそれより本質的に小さいことを示唆するものであり、それが高い反応率によつて B コークスの試験高炉内での極端な劣化を引き起こす一つの要因になつたものと思われる。

文 献

- 1) M. TATE, et al.: Trans. ISIJ, 投稿中
- 2) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65(1979), p. 479
- 3) 張 東植, 館 充: 学振 54 委-1341 (1975)
- 4) 張 東植, 館 充: 未発表
- 5) 新日鉄: 第 6 回製鉄部会コークス分科会資料, (1973)
- 6) 新日鉄基礎研: 第 13 回製鉄部会コークス分科会資料, (1976)