

ソリューションロス反応による低品位炭コークスの劣化

Degradation of Coke and Char during Solution Loss Reaction

神 下 護*

Mamoru Kamishita

小笠原 武 司*

Takeshi Ogasawara

谷 原 秀太郎**

Hidetaro Tanihara

Synopsis:

In order to find its feasibility as blast furnace coke feedstock, non-metallurgical coal was compared with metallurgical coal in terms of reactivity and degradation during CO₂ gasification reaction, with emphasis on the difference between the pore structure of coke and that of char. The results obtained were: (1) the higher reactivity of non-metallurgical coal char is due to the simple fact that their coal rank is lower, (2) though the pore structure of metallurgical coke is composed mainly of macropores, pore walls of char are either abundant in micropores when the rank is low, or practically nil in any size when the rank is rather high, (3) open macropores characterize the pore structure of coke, while char has a considerable number of closed pores, and consequently, (4) the deterioration of the structural strength of coke becomes greater than that of char as the gasification reaction proceeds.

1. 緒 言

高炉に装入されたコークスは、炉内を降下する過程で劣化する。その劣化の様子は数多くの高炉解体調査で行なわれたコークス性状変化の追跡によって明らかにされてきた。しかし、実際の劣化の因果関係や、劣化過程そのものについてはまだ明らかにされていない。現実の高炉炉内では、コークスの挙動に焦点を当てた場合、複雑な工程が支配しているにもかかわらず、操業中の炉内コークス試料の採取位置が限定されているため、あるいは解体調査が死体解剖であるため十分な解析ができないことがその主因といえる。こういった事情のもとでは、高炉炉内現象を再現したとすどのコークス試験方法も一長一短があって、長年にわたって重用されてきた回転ドラム法ほどには信頼性が持てないのも故のないことではない。それ

でもなお新たな試験方法の確立が叫ばれているのは事実であって、高炉用コークス原料として、低品位石炭（非粘結炭）導入の趨勢にある現今、一層その感は強くなってきた。

コークスの劣化と言っても統一的な解釈が成されているわけではない。例えば、冷間、熱間を問わず強度試験法では、その方法によって加えられるエネルギーと機械的力の種類で決定される破壊力に抗しきれない部分のみを、強度低下量として計測するに過ぎないので、方法が変われば結果は当然異なってしまう、ある特定の強度試験値そのものが普遍的に劣化を表現することにはなっていない。劣化をより正確に表現するには、強度を決定する基本的要因に立ちかえて論ずることが必要である。

本報では高炉炉内で想定される反応条件下でコークスをガス化させ、主としてマイクロ構造変化を追跡しながらコークスの劣化を検討し、非原料炭

* 技術研究所資源エネルギー研究室主任研究員
〔昭和55年10月15日原稿受付〕

** 技術研究所資源エネルギー研究室室長

である低品位炭の原料炭との比較を試みた結果について述べる。

2. 高炉操業とコークスの挙動

高炉炉内条件とコークス挙動の直接的関連づけは十分成されているとはいえないがある程度の事は判明している。装入コークスに粒度低下が始まる位置は、研究者によって一定はしていないものの、羽口付近、それもその上方数mという点では一致している。それは例えば、高炉炉下部での苛酷な化学的、物理的条件、とりわけ化学的に引き起こされるコークス性状の変化が基本的要因となつて、羽口レベル上2~3mの炉下部でのコークスの顕著な劣化として観察されている¹⁾。高炉羽口では燃焼速度という点から見ると、燃焼過程が基本的には気体の循環と拡散条件で支配されるためガス化はコークス表面層1mm以上には及ばないので、コークスの反応性は二次的意義を持つに過ぎず、むしろ塊の大きさが重要な意味を持つ²⁾。つまり、羽口上方での劣化作用に耐えたコークスが羽口での燃焼を受けることになり、その意味では装入時の粒度差が羽口部での粒度にも影響を及ぼしているといえる³⁾。もしそういうことであれば、燃焼そのものによる強度低下の問題はあまり深刻とはいえず、転動、衝突などの機械的力が与えられるレースウェイ挙動がむしろ重要であろう。結局、複雑な要因が次から次に作用する環境下にあるとはいえ、レースウェイでのコークスの粒度維持の大勢は、羽口レベル上2~3mの特に過酷な化学的劣化作用下での強度保持能力で決定されるといって良いであろう。

コークス品質は燃料比や生産性を左右するほか、通気性、炉況の安定性など高炉の操業性とも深く関わっている。具体的には、装入コークスの反応性が高くなるとレースウェイ内粉率が高くなりレースウェイ深さは減少する⁴⁾が、装入コークスの粒度や強度が低下してもレースウェイ内粉率は増大して内圧が上昇するほか、レースウェイ形状変化や炉壁ガス流れの強化も起こる⁵⁾。総じて、低反応性コークスの高炉使用はコークス比や通気抵抗改善に効果があり⁶⁾、高強度コークスは出銑比の増大とコークス比の減少をもたらす、それに粒度大と

いう要因が加わると通気性を良好ならしめる⁷⁾。コークス品質を論じる際に見逃せないのは原料石炭の質である。試験炉の炉内観察によつては、レースウェイ上部で流動状態にある細粒コークスの量が高品位コークスと低品位のそれとでは著しく異なり、低品位コークスよりはむしろ高品位コークスに多いことのある⁸⁾ことが明らかにされている。従来の室炉式コークスは、冷間強度で検出される亀裂のほか、熱依存性の高い基本的亀裂系とも言うべきものが存在するが、低品位石炭に粘結剤を添加して得られる成型コークスではコークスマトリックスの均一性が高く、そういった亀裂系は認められない⁹⁾ことなどは劣化との関連で決して見逃すことはできないであろう。何故ならば、もし物理構造の相違によつて反応の律速過程に影響するとすれば、劣化機構が異なってくることも予想されるからである。もっともこういった物理的特性以外にもソリューションロス反応がフジット様組織や弱粘結炭由来の等方性組織について選択的に進みやすいことが指摘されている³⁾ことも忘れてはならない。

高炉内に塊として存在するコークスに焦点を当てて見ると、それが特に化学的劣化作用の過酷な反応を受けた場合、どの部位で進行するかを知ることができれば、劣化のかんりの部分は解明されることになる。小嶋ら³⁾は高炉解体調査で、顕微鏡観察によつて表面より3mm程度まで気孔の増大のあったことを報告している。しかしこれをもつてコークスの劣化がこの範囲までしか及ばないと断言できまい。高炉装入時点での外表面位置が必ずしも明らかでないうえ、顕微鏡オーダー以下の気孔変化については全く不明だからである。劣化を論ずる際の今一つ重要な要因である気孔壁の厚さを考えると、顕微鏡オーダー以下の気孔が反応に全く関与しないと仮定した場合には、同じ量だけ反応させると気孔壁は厚いものよりは薄いものの方が崩壊等による脆弱化の早いことは容易に想像される。しかし常温で観察される顕微鏡オーダーの気孔(または亀裂)のみがコークスの破壊を決定するという保証はないうえ、ましてや化学的劣化作用の大部分を占めると考えられる化学反応律速条件下でのソリューションロス反応における反応気体(CO₂)が、そういったマクロ気孔にし

か関与しないとするのもかなり無理があろう。

結局、コークスの劣化を考える場合、反応がいわゆるトポケミカルに進行するといっても、それが果して結果なのか経過なのかは必ずしも明らかではない。気孔壁そのもの（すなわち基質）のソリュージョンロス反応による構造変化を見ることにより、コークスに内在する種々オーダーの亀裂最先端に位置するコークスマトリックスの劣化が理解され、塊としての体積破壊ないしは粉化の初期状態ともいふべきものが明らかにされよう。

3. 実験方法

3.1 試料

米国炭4、豪州炭6、カナダ、日本炭各2、西独、南ア炭各1、計16種原料炭、および豪州炭6、ソ連、米国、カナダ、南ア炭各1、計10種低品位炭（非ないしは微粘結炭）を用意し、原料炭単味

コークスを $\frac{1}{4}$ t試験炉で、また低品位炭単味チャー*を1050°C、非酸化性雰囲気中に保った堅型電気炉で焼成して得た。これを1~2mm ϕ に粒度調整して測定に供した。原料炭原炭分析値、コークス性状をTable 1、チャー原炭分析値をTable 2に示した。

3.2 測定

反応による劣化状態を気孔構造変化で追跡するために、反応率を変えたガス化後試料に対して、見掛け密度、真密度、N₂表面積、CO₂表面積などの気孔特性を測定する一方、ガス化後試料の強度も測定した。個々の具体的測定方法は以下のとおりである。

3.2.1 反応率

堅型電気炉を用いて25mm ϕ 石英管を1050°Cに保持し、試料約10gを装入し、純度99.99%CO₂を流量3 l/minで下部から吹き込み、流動層を形成

Table 1 Properties of metallurgical coals and cokes used

Occurrence	Name	Coal				Coke				
		VM (%, daf)	ASH (%, db)	$\bar{R}_0$ (%)	MF*	VM (%, db)	DI (%)	TI (%)	CRI (%)	CSR (%)
U.S.A.	Beatrice	19.4	4.5	1.63	0.6	1.1	90.6	79.3	43.2	35.9
	Svonavec	23.1	9.8	1.46	0.78	0.8	92.7	82.3	36.8	33.2
	Rawland	30.3	7.5	1.19	3.15	0.8	91.8	83.9	31.8	49.4
	Elkay	37.5	5.9	0.99	4.11	0.9	91.3	82.4	29.5	53.3
Australia	Peak Down	23.8	9.4	1.41	1.99	1.0	93.6	83.7	19.8	71.1
	Coal Cliff	24.0	10.7	1.34	1.51	0.9	91.2	80.1	27.0	64.9
	Goonyella	28.7	7.8	1.15	3.08	1.0	92.5	82.6	23.2	69.2
	Black Water	29.9	8.5	1.10	0.90	1.0	81.3	70.1	48.8	18.1
	Woolondilly	31.4	10.7	1.05	2.03	1.2	88.5	78.3	77.0	47.1
	Liddel	40.0	8.1	1.05	1.74	0.7	87.1	81.5	48.0	21.3
Canada	Balmer	23.6	8.3	1.40	0.78	1.0	92.0	84.6	22.9	72.4
	Erdding River	26.2	9.0	1.28	1.84	1.0	93.7	85.4	22.6	71.2
W. Germany	Ruhr	30.6	7.1	1.30	2.18	0.7	92.6	83.4	38.8	29.9
S. Africa	Witbank	36.1	8.3	1.05	0.90	1.0	75.8	59.0	44.4	29.7
Japan	Oyubari	41.5	6.4	0.94	4.7	0.6	82.4	76.5	35.8	45.5
	Ashitoku	44.8	6.8	0.89	4.7	0.8	63.2	80.7	48.0	18.3

* $\log(\text{DDPM})$

* 加熱に際し其化・溶融性がないか、非常に乏しい低品位炭を乾留して得られるものをこう呼ぶこととする。

Table 2 Properties of non-metallurgical coals used

Occurrence	Sample No.	VM (% daf)	ASH (% db)	$\bar{R}_0$ (%)	TR* (vol %)	FSI
Australia	CH-1	22.1	14.4	1.28**	—**	0.5
	-2	31.1	9.3	0.99	54.7	2.5
	-3	28.1	11.1	0.84	51.9	1.0
	-4	37.2	6.8	0.81	77.9	2.0
	-5	38.3	6.5	0.74	67.5	1.0
	-6	24.9	6.7	0.64	42.9	0
U.S.S.R.	-7	13.7	13.6	1.49	80.3	0
U.S.A.	-8	39.7	8.0	0.68	74.7	1.0
Canada	-9	24.1	14.4	1.40	61.9	0.5
S.Africa	-10	38.4	7.0	0.72	76.7	0.5

* Total reactivities

** Apparently partially carbonized

させ所定時間反応させた (Fig.1 参照)。反応率 (B.O) は (1) 式で計算した。反応温度として 1050°C を選んだのは反応が化学反応律速領域¹⁰⁾にありかつ反応が比較的速く進む温度と考えたからである。

$$B.O = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 W_0 : daf 基準初期試料重量, g (daf)

W_t : 時間 t だけ反応させた時の試料重量, g (daf)

3・2・2 密 度

既知容積内に重量既知試料を装入し、試料による測定媒体の置換量を知って密度を求めるという方法を用いたが、媒体としては Hg、水を用い、前者を見掛密度、後者を真密度と表わした。真密度測定法は JISK2151 (真比重測定法) に準じたが、試料は 1~2mmφ 粒度のほか、-100mesh に微粉砕したものも用いた。見掛密度測定は Fig. 2 に示す装置を用い、媒体導入前にあらかじめ 5×10^{-3} Torr で 1.5h 以上脱気した。測定密度はいずれの場合も次式 (2) で補正し、有機質単独の密度として得た。

$$\frac{1}{d} = \frac{1-x}{d_{corr}} + \frac{x}{d_{ASH}} \quad (2)$$

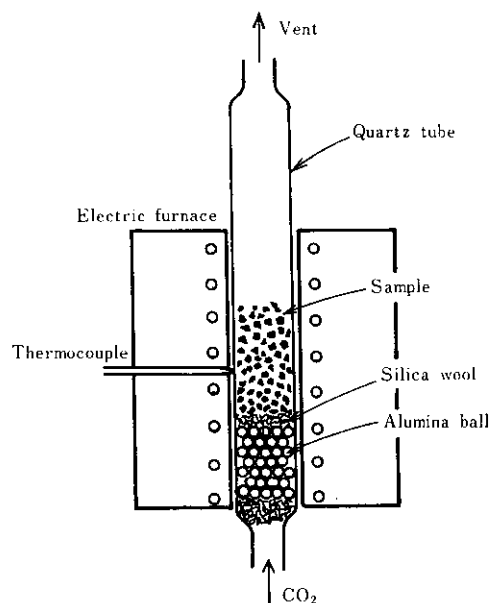


Fig. 1 Gasification reactor

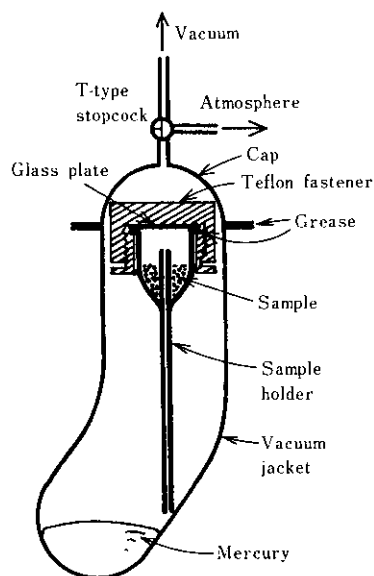


Fig. 2 Apparatus for apparent density measurement

ここで、 d : 測定密度 (g/cm^3)

d_{corr} : 補正密度 (g/cm^3)

d_{ASH} : 灰分密度 (2.7g/cm^3)

x : 試料中灰分比率

これら補正值を用いて各種気孔率を計算した。定義は以下のとおりである。

$$\text{開気孔率} = \frac{1/d_{\text{Hg}} - 1/d_{\text{H}_2\text{O}}}{1/d_{\text{Hg}}} \times 100 \quad \dots\dots (3)$$

$$\text{開気孔率} = \frac{1/d_{\text{H}_2\text{O}} - 1/d_{\text{H}_2\text{O}}'}{1/d_{\text{Hg}}} \times 100 \quad \dots\dots (4)$$

ここで、 d_{Hg} : 補正見掛密度

$d_{\text{H}_2\text{O}}$: 補正真密度

$d_{\text{H}_2\text{O}}'$: -100mesh試料に対する補正真密度

3・2・3 表面積

通常の BET 装置の原理に基づき、特に微小表面積に対しても測定精度が十分得られるよう、使用空間容積を極力小さくして製作された装置を用いた。試料約 1 g を精秤後装入し、測定に先立って Hg 拡散ポンプと油回転ポンプの組み合わせで得られる 10^{-5} Torr 以上の真空中、温度 130°C で 14 h 脱気して、試料内部の微細気孔を可能な限り清浄にするようにした。吸着気体として N_2 、 CO_2 の 2 種を用い、おのおの 77°K 、 298°K で測定した。こうすることにより、コークス内部に発達した気孔を径の大きさによって、 $>200\text{\AA}$ 粗大気孔、 $200 \sim 20\text{\AA}$ 遷移気孔 (以下マクロ気孔と称す)、 $<20\text{\AA}$ 微細気孔 (ミクロ気孔) のように分類すると¹¹⁾、 77°K N_2 表面積は粗大気孔と遷移気孔によって与えられる表面積^{12,13)}、 298°K CO_2 表面積は微細気孔を主とした全表面積¹⁴⁾が得られる。なお、 N_2 表面積はよく知られる BET の式 (ただし N_2 1 分子断面積として $16.2\text{\AA}^2$ を使用)、 CO_2 表面積は (5) 式¹⁵⁾ を用いて計算した。ただし CO_2 断面積は $25.3\text{\AA}^2$ とした。

$$\log V = \log V_0 - 0.434(BT^2/\beta^2) |\log(P/P_0)|^2 \quad \dots\dots (5)$$

ここで、 V : 吸着平衡圧 P における吸着 CO_2 体積 (cm^3)

V_0 : 微細気孔容積 (cm^3)

P_0 : 298°K における CO_2 飽和蒸気圧 (cmHg)

β : N_2 または C_6H_6 に相対的な親和力係数

B : 微細気孔の平均寸法指標となる定数

3・2・4 強度

強度測定はマイクロストレングス試験法に準じた。ただしガス化反応を受けた試料は、生試料に較べて脆弱部が多いので、過度の衝撃を避けるため回転数を 400 (通常は 25rpm で 800 回転) とした。この際ガス化反応後粒径を減少して 1mm 以下になったものについてはこれを篩分け除去し、1mm 以上のもののみ強度試験にかけた。なお回転後の 28 mesh 指数をとって強度値 (MSI_{28}^{100}) とした。

3・2・5 その他

結晶子寸法の測定方法および計算式は既報¹⁶⁾のとおりである。

4. 結果と考察

4・1 反応性

本法によるコークスのガス化反応において、反応は反応率 40% 以下では零次で進行することがすでに確認されている¹⁷⁾が、ここではそれによって得られる反応速度定数を反応性と定義した。コークスおよびチャーの反応性測定結果を Table 3 に

Table 3 Reactivity of cokes and chars

Sample	Reactivity (%・min ⁻¹)	Sample	Reactivity (%・min ⁻¹)
Beatrice	0.51	Witbank	0.68
Svonavec	0.75	Oyubari	0.83
Rawland	0.35	Ashitoku	0.61
Elkay	0.56	CH-1	0.63
Peak Down	0.26	-2	0.85
Coal Cliff	0.65	-3	1.10
Goonyella	0.55	-4	0.65
Black Water	0.68	-5	0.69
Woolondilly	0.58	-6	1.20
Liddel	0.93	-7	0.79
Balmer	0.23	-8	1.56
Fording River	0.41	-9	0.74
Ruhr	0.79	-10	0.96

示した。確かに原料炭コークスに較べて低品位炭チャーは反応性の高いものが多く認められる。しかし、これら反応性が石炭化度的にどう変化するかを表わした Fig. 3 で明らかなように、チャーの反応性が比較的高いと観察されるのは、原炭石炭化度が低いことに起因するためで、チャーとコークスが本質的に異なった機構で反応するのでないことがわかる。

Fig. 3 で反応性は $\bar{R}_0$ (ヒトリニット平均最大反射率) 1.3 近傍で極小値を示すように変化し、このような挙動を観察した報告も二、三見られる^{18,19)}が、これは普通石炭化度がこの前後のときに、芳香族性や芳香族環縮合度などの化学的性質、密度や硬さなどの物理的性質、さらには流動度や粘結性などのコークス化性に必ず変移点や極値という形をとって変化する²⁰⁾ことと類似している。因みに今回測定したマイクロストレングス、開気孔率、 CO_2 表面積を見ても例外なく上記通性が示されている (Fig. 4 参照)。

反応性を決定する要因は、化学的にはコークス中無機不純物の触媒効果の影響下での反応気体とコークス炭素の結合のしやすさであるが、物理的には反応気体と生成気体の細孔内での移動速度、交流の難易度である²¹⁾とすることができる。勿論反応温度により律速過程は異なり、ここで用いた 1050°C 程度では化学的要因が強く作用する¹⁰⁾が、やはり物理的要因も無視するわけにはいかない²²⁾。事実、反応活性点濃度の指標ともいべき CO_2 表面積、気体流れの難易を示すと考えられる気孔率など、今回測定した物理特性(おのおの Fig. 4(c), (b)参照)は反応性 (Fig. 3 参照) と良い対応を示している。石炭は芳香族縮合環の集合体であることはすでに述べたが、石炭化度はある意味ではその大きさを表わしている²⁰⁾ので、加熱を経験したコークスあるいはチャーは原炭石炭化度を反映したある大きさを持つ結晶子として発達している。当然、気孔壁上炭素の結合力は結合部位や結晶子内方位で異なることになって、反応気体に対する狭義の反応性は相違する¹⁰⁾。Fig. 5 は、この化学的性状を表わすと考えられる結晶子寸法 (L_c) および触媒効果が考えられる灰分を反応性に対してプロットしたものであるが、灰分が多いほど、また結晶子寸法が小さいほど反応性が高いという傾向の

あることがうかがえる。

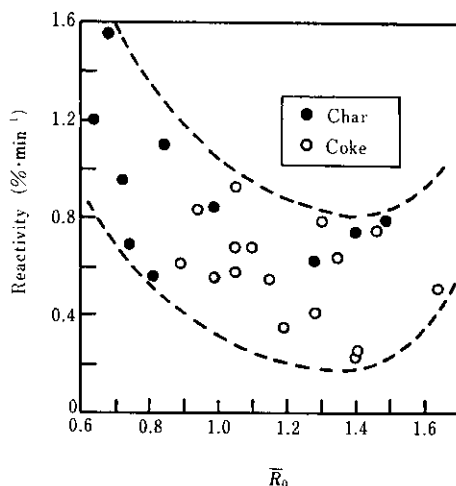


Fig. 3 Reactivity variation of cokes and chars with their coal rank

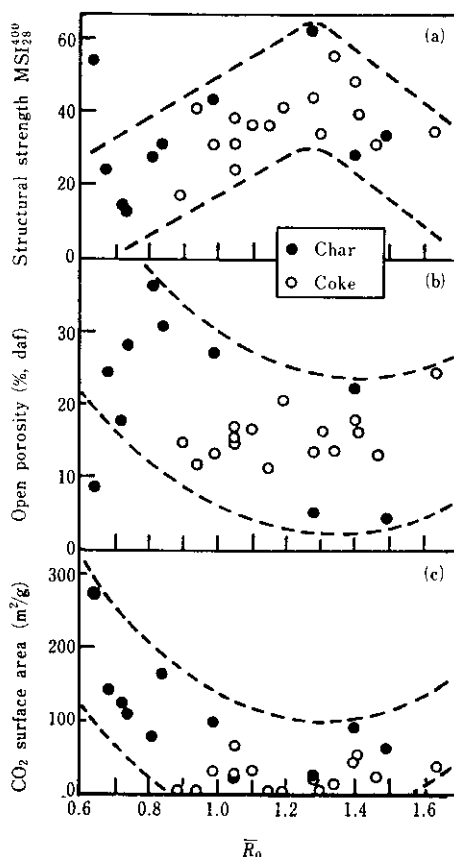


Fig. 4 Variations of pore characteristics and strength of cokes and chars with their coal rank

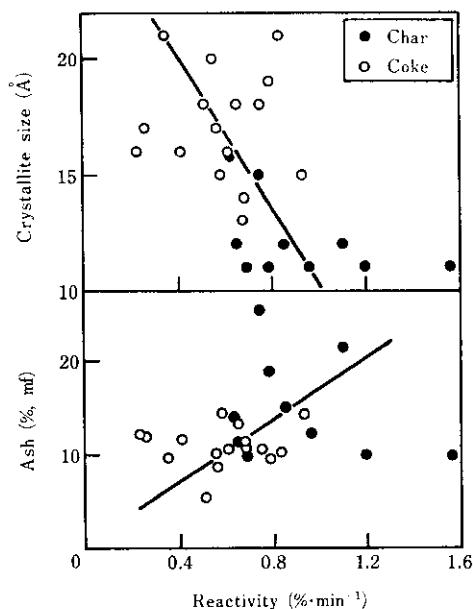


Fig. 5 Effects of crystallite size and ash content on reactivity of cokes and chars

4・2 気孔構造

Table 4 にガス化前試料の諸気孔特性測定結果を示す。コークスとチャーの顕著な差が気孔率と

CO₂表面積に見られる。まず気孔率について見ると、開気孔率ではコークス、チャー相互に一般に考えられるような目立った差は観察されないが、閉気孔率についてはチャーのそれが2.4~17.3%に分布するのに対し、コークスのそれは4.2%を超えることはない。CO₂表面積についてもチャーは25~275m²/gと分布が広範囲であるのに対し、コークスでは64m²/g以下にとどまっている。これらの特性にひきかえ、N₂表面積は試料種間の差がほとんど認められず、変動が小幅で値そのものも小さい。

ここでこれら特性値の意味するところを思い起こしてみると、N₂表面積は比較的マクロな気孔(>20Å)を、CO₂表面積はミクロな気孔(<20Å)を表わしている。したがってそれら値の大小を気孔率と以下のように関連づけることにより、定性的には気孔の分布形態が描けるはずである。

問題を単純化するために試料中に平均直径 $\bar{D}$ 、平均長さ $\bar{L}$ の円筒形気孔が単位重量あたり n 個存在するとすると、(6)、(7)式の関係が成り立つが、これから $\bar{D}$ は(8)式のように導ける。

$$V = \pi \left(\frac{\bar{D}}{2} \right)^2 \bar{L} n \quad \dots\dots\dots (6)$$

Table 4 Pore characteristics of cokes and chars

Sample	Porosity (%)		Surface area(m ² /g)		Sample	Porosity(%)		Surface area(m ² /g)	
	Open	Closed	N ₂	CO ₂		Open	Closed	N ₂	CO ₂
Beatrice	24.6	2.0	2.0	36	Witbank	14.5	3.9	1.1	23
Svonavec	13.1	4.2	1.6	22	Oyubari	11.8	2.1	0.8	2
Rawland	20.5	1.7	1.0	1	Ashitoku	14.8	3.2	0.7	4
Elkay	13.3	3.7	4.9	30	CH-1	5.9	2.4	0.9	25
Peak Down	16.3	2.9	3.5	53	- 2	27.1	9.4	1.6	96
Coal Cliff	13.5	0	1.0	13	- 3	30.8	9.3	1.7	164
Goonyella	11.3	4.2	1.6	5	- 4	36.4	11.5	1.8	80
Black Water	17.1	2.9	3.7	31	- 5	28.3	11.8	0.3	109
Woolondilly	15.1	2.1	3.5	64	- 6	8.9	3.1	1.6	275
Liddel	17.0	2.7	2.9	24	- 7	5.1	4.3	1.5	62
Balmer	17.7	1.2	4.6	42	- 8	24.8	17.3	0.5	144
Fording River	13.5	2.8	1.6	17	- 9	22.4	5.7	3.7	91
Ruhr	16.1	2.5	2.2	6	-10	17.9	11.2	3.0	128

$$S = \pi \bar{D} L n \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\bar{D} = \frac{4V}{S} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 S ：内部比表面積 (m^2/g)

V ：気孔容積 (cm^3/g)

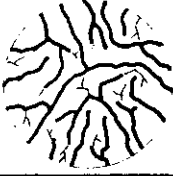
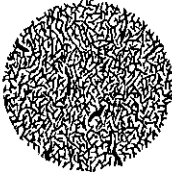
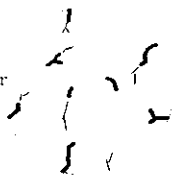
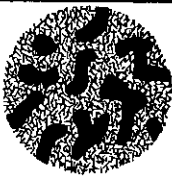
つまり表面積が一定のときは、気孔容積大なるほど気孔径は大となるが、気孔容積一定下では表面積大なるほど気孔径は小となることを表わしている。(8)式中 S に CO_2 表面積値をあてはめることにより、マイクロ気孔主体の平均気孔径が求まり、もしマイクロ気孔容積が全体に対して無視し得る程度に小さいと仮定すれば、(8)式中 S に N_2 表面積値をあてはめてマクロ気孔の平均気孔径が求まる。**Fig. 6**は以上のような考え方に基づいて **Table 4**の結果を簡単のために気孔率大(>20%)、中(20~10)、小(<10)(以上大分類)を縦の列に並べ、各列を N_2 表面積大(>2.9 m^2/g)、中(2.2~0.7)、小(<0.5)(中分類)によって分け、このおのおのをさらに CO_2 表面積大(>120 m^2/g)、中(110~90)、小(<64)(小分類)に細分した罫目の中に該当試料をあてはめ、その気孔構造を目視的に差が現われるように概念的に二次元モデルとして描いたものである。気孔の数や径の大きさは当然のことながら絶対値ではなく、あくまでも試料相互間の相対的比較としての意味しか有していない。さらに、気孔の断面は円形を仮定しているので、顕微鏡観察の際に捉えられる μ オーダーの気泡や気孔とは必ずしも形状は一致していない。

Fig. 6において特徴的な点をいくつか挙げることができる。気孔率や CO_2 表面積で値が広範囲にわたるチャーの気孔構造は、それら値が相互に接近しているコークスのそれに較べ変化に富んでおり、より多くの罫目に振り分けられている。例えばCH-6、-8、-1、3試料について、本図を**Table 4**と対比しながら比較してみると、CH-6は非常に低気孔率であるにもかかわらず高 CO_2 表面積、低 N_2 表面積を有していることから、微細な網目模様が縦横に走っているような構造をとることが考えられる。本試料の閉気孔率が極度に低いことから網目の大部分は相互に連絡し合い、かつ外に開いたものとなろう。CH-8は高気孔率ではあるが N_2 表面積が極端に低いため、図のよう

に非常に大きな気孔もしくは気泡の分布が考えられる。この場合、閉気孔率がかなり高いので、外に開放されないものもかなり存在するであろう。本試料を気孔率や N_2 表面積については同じ中分類に属しているCH-5と比較した場合、 CO_2 表面積に大きな違いを示している。このことはつまり CO_2 表面積の大きいCH-8は気孔壁内に高密度のマイクロ気孔を有していることを示すものである。CH-1は気孔率、表面積のどれをとってみても一様に低値しか示さないことから気孔発達の乏しいものであるといえよう。CH-7もCH-1とはほぼ同様のことがいえるであろう。

気孔特性で見たコークスの特徴の第1点は、すでに述べたように低 CO_2 表面積かつ低閉気孔率であり、第2点は、それでもなお小さからぬ N_2 表面積を有することである。これを総合すると、比較的マクロな気孔がかなりの数存在するうえ、どれもが非常に長い(1~2mm粒に対しては開口化している)といえ、Tyutyunnikovら²⁾が原料炭ブレンドコークスで得た結果と一致している。ここではさらに気孔壁内マイクロ気孔の発達の乏しいこともわかっているので、図にあるようにどのチャーの気孔構造とも著しく異なった様相を呈することになる。コークス中のマクロ気孔が非常に長いのはコークス化過程における溶融時の揮発分の逸散と関係があるようである。つまり流動と揮発分発生とはほぼ同時に進行すると考えられるので、流動性が大きい原料炭は容易に揮発分の通り道を作り、固化過程に到るまでその経路を通して揮発分は逸散を続けるであろう。一方流動性の乏しいチャーの場合には、揮発分は少なからず分布するマイクロ気孔を通して逸散すると考えられる。ただしチャーの中にもCH-1、-7のように極端に低い CO_2 表面積しか有しないものもあるが、これらチャーの原炭揮発分が極度に低い(**Table 2**参照)ため、揮発分の抜け道としてはそう多くは必要としないことで説明できよう。

以上模型的気孔構造により典型的なものの比較を試みたが、コークス間の共通性とチャーの多様性についての一応の目安は得られたのではないと思われる。次にこれが反応性とうどう関係しているかを概観してみた。

Surface area		Porosity		
N ₂	CO ₂	Large	Medium	Small
Large	Large			
	Medium	 CH-9		
	Small		 Elkay Peak Down Black Water Woolondilly Liddel Balmer	
Medium	Large	 CH-3		 CH-6
	Medium	 CH-2 CH-4		
	Small	 Beatrice Rawland	 Svonavee Coal Cliff Goonyella Fording River Rhur Witbank Oyubari Ashitoku	 CH-1 CH-7
Small	Large	 CH-8	Fig. 6 Conceptual, two dimensional pore distribution model	
	Medium	 CH-5		

4.3 気孔構造と反応性

前節のように分類された気孔構造が実際の反応性とどの程度関連しているかを見るために、二、三の例で比較検討した。

マクロ気孔の分布形態と気孔率が近似しているため同じ中分類に属している CH-8 と CH-5 は、原炭石炭化度や灰分含有量が相互に近似している (Table 2 参照) にもかかわらず、反応性は前者が後者の 2 倍以上と著しい相違を見せている。これは気孔壁内に発達したマイクロ気孔の多少によって説明が可能である。すなわち、CH-8 は CH-5 に比べ気孔壁内にマイクロ気孔が高密度に分布するため、反応気体の侵入がそれだけ容易であり、結果として反応気体と壁面との接触面積が多くなって高反応性をもたらすのであろう。

CH-6 の反応性を、これと同じ中分類に属する CH-1, -7 のそれと比較すると、前者は後二者に比べ外表面に開放したマイクロ気孔の分布密度が問題なく大きいと、それがほぼ一義的に高反応性に結びつくものと思われる。ただしここで見落せないのは CH-6 を著しく上まわる反応性を示すチャーの存在である。CH-8 がそれで、気孔壁に限ってはマイクロ気孔分布密度は同程度に高いといえるが、本試料には比較的径の大きいマクロ気孔の存在が見られる点で CH-6 とは相違する。そこで気孔壁内にマイクロ気孔の発達著しい点でこれら試料に類似した試料 (CH-3) を加えてやや定量的に気孔構造と反応性の関係を検討してみた。Table 5 は (8) 式を用いてマクロ気孔と全気孔の平均直径を計算した結果を示したものである。反応性が最も高い CH-8 は平均マクロ気孔径が 1.6μ と他の二つに比べ

て 3 倍弱の高値を示している。このことは反応活性点を提供するマイクロ気孔がいくら多くても、それらが顔を出しているマクロ気孔もそれなりにある大きさを持つことの必要性を示唆しているのではないかと考えられる。つまり Jenkins ら²³⁾ が feeder pore という概念で明らかにしたように、反応が円滑に進むためにはある容量を持ったマクロ気孔内に十分貯えられた反応気体が遅滞なく反応活性点 (つまりはマイクロ気孔) に送り込まれることが必要である。因みに 1050°C での CO_2 の平均自由行程を計算すると 0.8μ が得られる。これを各試料のマクロ気孔径と比較してみると、CH-6, -3 の平均直径は平均自由行程よりやや小さいが、CH-8 のそれは平均自由行程の約 3 倍を示している。これはつまり CH-8 のマクロ気孔はこの程度のガス化温度では外表面と同じ意味を持つものであって、バルク気流との接触が単に外表面にとどまらず試料内部でも容易に起こり得ることを示すものである。結局こういったことが、同じ程度のマイクロ気孔を含有しながら CH-8 のみがきわめて高い反応性を示す理由と考えられる。

Fig. 6 の分類方法では限られた小分類樹目に多数が同時に当てはめられているコークスは、それだけ相互に個性に乏しい気孔構造しか有しないため、コークス間の反応性比較を、チャーで行なったと同様の方法で論ずることは容易ではないといえる。しかしマイクロ気孔の発達乏しいコークスの反応性は、チャーのそれよりも低いことが多いことはこれまでで十分説明されている。

4.4 反応に伴う気孔構造変化

Fig. 7 は異なった時間ガス化反応させた後に試料が呈する気孔率を測定し、それをそのときの反応率に対してプロットしたものであるが、当然のことながら気孔率は反応率が大きくなるにつれて増加する。チャーがおのおの特徴ある変化を示すのとは異なって、コークスは反応率にかかわらず気孔率分布範囲が狭い。これはガス化前試料気孔構造 (Fig. 6 参照) からある程度予想されることである。同図において立ち上がりの大きい CH-4, -8 は共にマイクロ気孔発達の著しいものである。次に同様の方法で描いた反応率と N_2 表面積の関係 (Fig. 8 参照) を見ると、コークスの反応率増加に

Table 5 Average pore diameters

	N_2 surface area(m^2/g)	CO_2 surface area(m^2/g)	Open pore volume (cm^3/g)	$\bar{D}_{\text{macro}}$ (μm)	$\bar{D}_{\text{total}}^{**}$ ($\text{\AA}$)
CH-6	1.6	275	0.224	0.56	33
CH-8	0.5	144	0.197	1.58	55
CH-3	1.7	164	0.294	0.69	72

* Calculated from the N_2 surface area

** Calculated from the CO_2 surface area

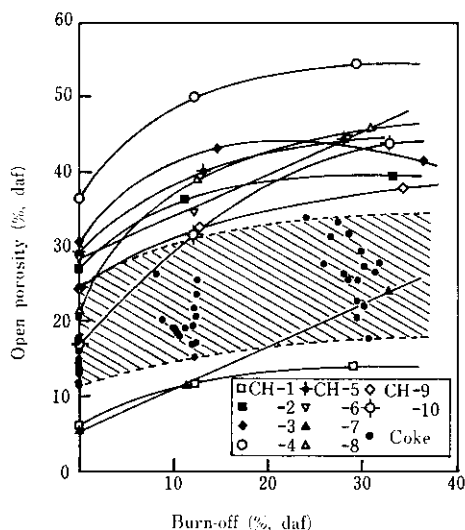


Fig. 7 Porosity change during CO₂ gasification reaction at 1050°C

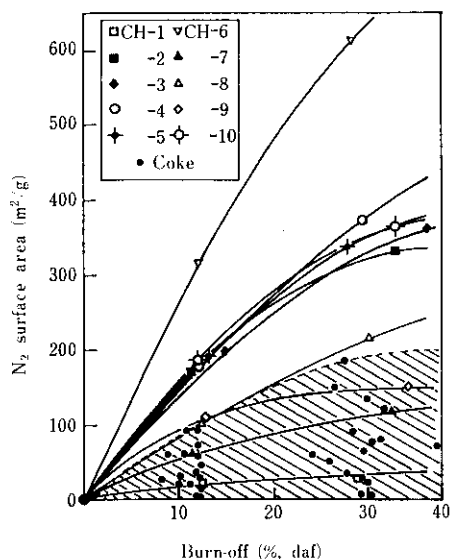


Fig. 8 N₂ surface area change during CO₂ gasification reaction at 1050°C

際しての表面積増加はチャーのそれと比較して低いものの部類に入っているのがわかる。増加が特に大きいのは CH-6 で、これもマイクロ気孔に富むものである。ここで表面積として N₂ 表面積のみを取りあげたが、これはマイクロ気孔はごく僅かなガス化反応によっても急速にその径を増大させる²⁴⁾ため、反応が進めば進むほど CO₂ 表面積は N₂ 表面積に接近してくるからである。Fig. 9 の二、三の

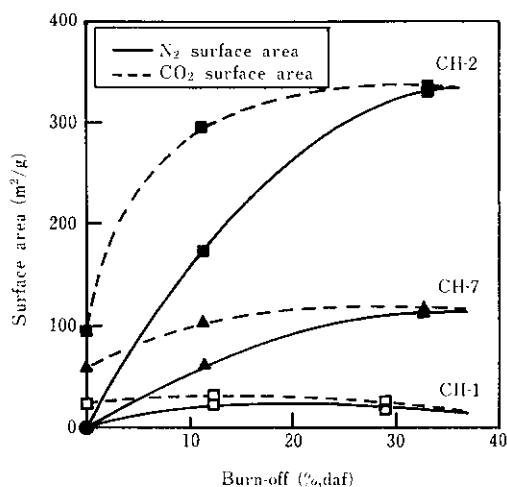


Fig. 9 Coincidence of N₂ surface area with CO₂ surface area as CO₂ gasification reaction proceeding

例で示すように、反応率約30%で両者はほぼ一致するようになる。

ガス化反応によって気孔率、表面積は共に増加するわけであるが、それは気孔径の増大もしくは閉気孔の開口化のいずれか、またはその両方が原因になっていると考えられる。しかし Fig. 7, 8 を見てわかるとおり、気孔率の増大は反応率30%において高々2, 3倍であるのに較べ、表面積のそれは数百倍に達するものも少なくない。このことから(8)式で計算される平均気孔径($\bar{D}$)はガス化反応によって急速に減少するということであって、 $\bar{D}$ を急速に低下させるような開口化が次々に生起することを表わしている。当初開気孔であったものが径を増大させる過程は(5)~(7)式では表わすことはできないが、すでに説明したように N₂ 表面積の CO₂ 表面積への接近という事実によって具体的に知ることができる (Fig. 9 参照)。n の増加による $\bar{D}$ の減少と、n の減少による $\bar{D}$ の増加の競争が起こるわけで、気孔壁内の閉気孔が消失し n の増加が停止、もしくは減少に向かい、それにつれ $\bar{D}$ が上昇しはじめる反応率が個々の試料で規定されている。チャーでは気孔発達の一時的な Peak Down, Balmer, Woolondilly, Fording River, Elkay などが反応率30%以下でそのような変移点を経験する。

4・5 気孔構造と反応後強度

Fig. 4(a)において石炭化度に対してプロットしたマイクロストレングス (MSI_{28}^{400}) を見ても、試料種に影響されずに単に石炭化度的に変化する傾向が観察されるのみで、チャーをコークスと区別することはほぼ不可能である。そこでここではコークスおよびチャーを反応させ、その時の強度低下の仕方でも両種間に差がないかどうかを検討した。反応に伴って変化する強度をそのときの反応率に対してプロットすると、反応率と強度は反応率40%以下ではほぼ直線関係を示す¹⁷⁾ので、この性質を利用して目標反応率を10、25%に置いてガス化した試料おのおのの強度値を実測し、これより一定反応率に対する強度値を求めて比較するという方法をとった。Fig. 10はこうして求めた強度値を反応率水準で分離して、原炭石炭化度に対してプ

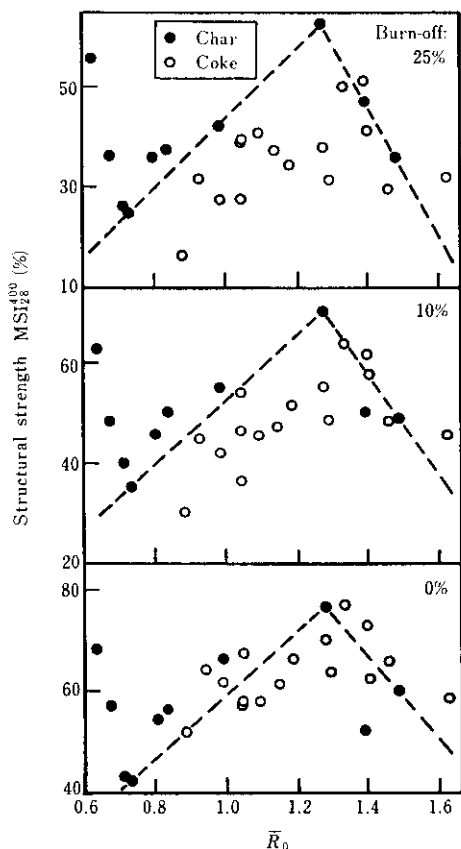


Fig. 10 Structural strength change during CO_2 gasification reaction at $1050^\circ C$

ロットしたものである。ただし反応率0%の強度値はガス化前試料の実測値である。試料種間の強度変化比較を可能とするよう、便宜的に石炭化度的に広く分布するチャー三つ (CH-1, -5, -7) を選び、これらを図のように結んで得られる2本の直線を基準にとって、残りのチャーおよびコークスのプロットとの位置関係を調べるという方法を用いると、反応率増加に伴って特徴ある変化を示すのがわかる。すなわち残りチャーのプロットは反応率が増加してもこれら直線との位置関係をほとんど変えないのに対し、コークスのそれは反応率増加にしたがって直線に対して下方に移動するうえ、直線との乖離がはなはだしくなるという明らかな傾向が認められる。これは反応による反応気体の攻撃部位がチャーとコークスとで相違することを示唆するもので、その結果として、反応率増加による強度低下はチャーよりもコークスの方が大きくなったものと考えられる。反応性が高ければそれだけ劣化が激しいとするのが通念といえようが、反応率基準で見るとはむしろその逆の現象として捉えられたことになる。反応性の概念にはコークスまたはチャーの構造の反応による変化は全く含まれないのであるから、劣化を反応性によって説明し得ないのはいわば当然であるともいえる。

さて、ここで基準にとった CH-1, -5, -7 などのチャーは Fig. 6 で明らかとなおり、気孔壁内マイクロ気孔発達が乏しい点で共通しており、この意味ではコークスも全て同様にマイクロ気孔はほとんど見られないという類似性を有している。しかしこれらチャーをコークスと比較すると、すでに述べたようにマクロ閉気孔の多少という明らかな相違が存在している。すなわちコークスは気孔という気孔がほとんど外に開放していて、かつそれらの径が大きいのに反し、上記チャーは気孔径の大きさそのものは比較的小さいもの (CH-1, -7) もあるが、かなりの比率で閉気孔を含んでいる点で両者は異なっている。これはつまり反応気体の攻撃がチャーでは中心部にまでは及ばないのに対し、コークスではその全域にわたる可能性を示すものである。結局こういった違いによって反応が進行すればコークスは気孔壁内部から崩壊が起こり外表面近傍から徐々に崩壊するチャー

一よりは強度低下が大きくなるものと思われる。

上記三チャー以外にも様々な気孔構造を有するチャーはあったわけであるが、コークスと異なり少なからぬ閉気孔を有しているものについては同様の説明が可能である。ほかにもCH-1やCH-6のようにコークス並みの閉気孔率しか有しない (Table 4 参照) のものもあるが、後者は高密度にマイクロ気孔が分布したものであるが、気孔が微細なためこれを通る反応気体が中心部に円滑に運搬されなかったか、反応気体が中心部到達以前に消費し尽され、中心部に十分供給されなかったかのいずれかによるものと考えられる。

5. 結 言

コークス原料として低品位炭導入に際し知って

おかなければならないことのひとつとして、コークスとチャーの劣化機構の相違を検討した。コークスマトリックスの中に、ある比率で分散して存在するチャーが塊として見たコークスのマクロ劣化に対していかほどの影響を及ぼすかを知ることが、最終的に筆者らの知りたいことであるとは言うまでもない。しかし今回の結果は高反応性とはいえミクロ的にはチャー粒子自体の破壊機構がコークスのそれとはかなり相違し、これまで考えられていたほどにはチャーが必ずしもコークスに劣るといふものでないことを明らかにしたわけで、低品位炭多配合コークス製造に当っては大いに参考になるものと思われる。

なお、本研究にあたっては川鉄化学(株)本社技術部、同千葉工場生産管理課より試料提供を受けた。

参 考 文 献

- 1) 佐々木, 羽田野, 渡辺, 下田, 横谷, 伊東, 横井: 鉄と鋼, **62** (1976) 5, 580
- 2) Yu. B. Tyutyunnikov et al: Coke and Chem., (1975) 6, 20
- 3) 小嶋, 西, 山口, 仲摩, 井田: 鉄と鋼, **62** (1976) 5, 570
- 4) 研野, 須賀, 中村, 石田, 中込, 安倍, 小宮: *ivid*, **64** (1978) 4, S53
- 5) 羽田野, 福田, 竹内: 住友金属, **27** (1975) 3, 303
- 6) 羽田野, 宮崎, 岩永: 鉄と鋼, **65** (1979) 9, 1365
- 7) 井田: 燃協誌, **56** (1977), 217
- 8) 張, 鈴木, 館: 鉄と鋼, **61** (1975) 12, S366
- 9) R. T. Joseph: Symp. Petro. Der. Carbon (Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem.), **20** (1975) 2, 456
- 10) P. L. Walker, Jr. et al: Advances in Catalysis, Vol. II, (1959) 164 [Academic Press]
- 11) M. M. Dubinin: Quart. Rev. Chem. Soc., **9** (1959), 101
- 12) S. P. Nandi et al: Fuel, **43** (1964), 388
- 13) P. L. Walker, Jr. et al: Nature, **178** (1956), 1001
- 14) P. L. Walker, Jr. et al: Fuel, **44** (1965), 453
- 15) M. M. Dubinin: Chem. Rev., **2** (1960), 235
- 16) 神下, 塚島, 嵯峨, 宮川, 谷原: 燃協誌, **59** (1980), 757
- 17) 宮川, 神下, 谷原: 鉄と鋼, **64** (1978) 11, S512
- 18) N. Schapiro et al: Blast Furnace and Steel Plant, (1963) April, 273
- 19) 梶野, 和佐, 横山, 松井: 燃協誌, **48** (1969), 103
- 20) M. Teichmüller et al: Coal and Coal-Bearing Strata, (1968), 251 [Oliver and Boyd]
- 21) J. M. Smith: Chemical Engineering Kinetics, 2nd ed., (1970), 572 [McGraw-Hill]
- 22) K. A. Kini: Fuel, **56** (1977), 341
- 23) R. G. Jenkins et al: *ivid*, **52** (1973), 288
- 24) A. Tomita et al: *ivid*, **56** (1977), 137