コークス炉耐火物の侵蝕に関する研究

青 武 雄・尾 山 竹 滋

(大阪大学産業科学研究所)

Studies on Corrosion of Refractories in a Coke Oven

By Takeo AO and Takeji OYAMA

(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ.)

Changes of refractories, both silica and grog brick, after a long period of service in a by-product coke oven were studied. Sample bricks were taken from different parts of the oven. As they showed layered structure, chemical analysis, microscopic examination, estimation of mineral composition, determination of density, porosity and of water absorption were made on each layer. The results are summarized as under.

(1) Silica brick from the centre of coking chamber wall: In the first (hottest) layer, all of quartz has been converted into tridymite of lath-shape habit, whereas cristobalite content increases gradually towards the coke side (lower temperature layers). The impurities, such as iron oxide and lime, seem to have migrated from both of coke and flue side towards the mid-layer, where they reach maximum amount.

(2) Silica brick from oven door (jamb brick): Chief mineral composition is very much like to that of the brick from the wall, except that the impurities are concentrated on the flue side. Those impurities have come from flue side, whereas hitherto only those from coal ash were noticed.

(3) Grog bricks from the roof and sole of the coking chamber: The impurities are concentrated on those surfaces which are facing to coking chamber. There are many large cracks on the surface.

(4) Sulphur and carbon contents are slight in silica bricks. Sulphur seems to occur in forming ultramarine.

まえがき

本研究に用いたコークス炉はいわゆる日鉄複式コークス炉(14トン、75門)で、昭和15年から同21年に至る約6年間にわたり使用されたものである。燃料としては精製しない高炉ガス、都市ガスが主として用いられ、石炭は北支開瀾炭、満洲炭が、後期には北海道炭、九州炭も用いられ常に洗炭されていたことである。乾溜時間は18~22時間で炉内温度は炭化室で1100°Cを標準として操業され、したがって燃焼室は1200~1300°C、炉口では中央部より約80°C低く、出炭後は30分で約800°Cに低下する。蓄熱室は熱変動が多いが上部で約1000°C、下部で約400°C、煙突下部附近で250°C程度と考えられるが、いずれも正確な測定値はない。使用耐火煉瓦は炭化室壁と蓄熱室の大部分は珪石煉瓦、炭化室天井と炉敷はシャモット煉瓦、蓄熱室下部は蠟石煉瓦が使用されていた。このようなコークス炉の使用において、煉瓦がどのような変化を受けたかを知る目的で炭化室の炉壁、炉口、天井、炉敷および蓄熱室仕切に用いられた珪石煉瓦とシャモット質煉瓦について行った化学分析、顕微鏡試験、構成鉱物の変化、気孔率、比重等の測定結果を報告する。

I. 試 料

コークス炉の略図と試料煉瓦の採取した位置とをFig. 1に示す。次にこれらの外観とその断面の肉眼的

Fig. 1 Cross section of coke-oven through oven chamber showing location of samples. 1-Oven wall brick. 2- Jamb brick. 3- Roof brick. 4- Sole brick. 5- Pillar wall brick.

変化について述べる。

試料1: 炭化室壁中央部珪石煉瓦 (Fig. 2)

炭化室側表面: 操業中は約1100°Cに保たれ石炭が直接に接触した面で、炭素付着のため黒色を呈している。またコークス押し出しのため凹凸を生じているが触感は滑らかである。面の凹凸はマトリックス部が

磨耗して珪石粒部が飛び出して出来たと考えられる。

燃烧室側表面：-燃烧ガスにさらされ 1200~1300°C に保たれた面で、褐色でざらざらした触感を有し所々に径 1~2 mm の小孔が出来ている。

断面：-高温部から見てゆくと燃烧室側表面に近い約 5 mm は淡褐色 (A-Zone) で、その隣の約 1.5 cm は淡黄色 (B-Zone) である。それより内部は赤紫色 (C-Zone) と濃緑色 (D-Zone) の巾約 5~6 cm であるが、この C と D との境界線は非常に不規則である。

Fig. 2 Sample 1, Silica brick from the centre of oven wall.

る。その隣から炭化室側表面までの約 2 cm は灰色 (E-Zone) である。煉瓦の中央部には若干の小亀裂がある。B, C, D, E 層中には珪石粒の白い斑点を認めるが、A 層中には認められない。

試料 2：-消火車側炉口珪石煉瓦 (Fig. 3)

Fig. 3 Sample 2, Silica brick from the jamb on the side of quenching car.

炭化室側表面：-コークス出口の扉に接していた面。コークス押出による磨耗とスポーリングのため相当損傷している。

燃烧室側表面：-1200~1300°C に保たれ燃烧ガスにさらされていた面で試料 1 の該当部とはほとんど同じであるが小孔は少い。

断面：-燃烧室側表面の約 5 mm 程は淡褐色 (A) で、その隣は赤褐色の 4~5 cm の層 (B) となり、だんだん淡黄色 (C) となりやがて淡青色 (D) となる。これらの層の境界は漸移的である。

試料 3：-炭化室天井シャモット煉瓦 (Fig. 4)

炭化室側表面：-使用中は 1100°C 程度に保たれた石炭よりの揮発性物質にさらされていた面で灰白色の薄層が表面に付着して大きな不規則な割れ目が生じている。

断面：-炭化室側表面から 3~10 mm は赤褐色 (A) 層でそれより内部へ約 3 cm は淡灰色 (B) で漸次淡赤褐色 (C) から黄褐色 (D) に移行する。酸化鉄の斑点が所々に見られる。

Fig. 4 Sample 3, Grog brick from the roof of oven chamber.

試料 4：-炉敷シャモット煉瓦 (Fig. 5)

炭化室側表面：-炭素沈積のため黒色である。コークス押出しのための磨擦条痕および多数の大きな亀甲状割れ目を生じている。

断面：-断面における温度勾配は非常に少かったと考えられる。炭化室側表面から約 1 cm は炭素沈積のため黒色で (A)、それより内部へ淡黒褐色 (B)、赤褐

Fig. 5 Sample 4, Grog brick from the sole of oven chamber.

色 (C), 淡赤褐色 (D) と漸移する。中間層に特に酸化鉄斑点が多い。全体的に炭化室側表面の収縮のため弓状に若干彎曲している。

試料 5 : 蓄熱室仕切珪石煉瓦 (Fig. 6)

全体に淡黄褐色で元の煉瓦とほとんど変化がない。ただその断面において一端から巾数 mm 程度 (A) が元の珪石粒の白斑が見られないためにこの部分が高温端であったと想像され、それより内部 (B) と他端 (C) は肉眼的に全く同様である。

Fig. 6 Sample 5, Silica brick from the pillar wall in regenerator.

II. 顕微鏡観察

試料 1 (Fig. 7) : 燃焼室側表面に近い数 mm は遊離珪酸は全部完全にトリジマイト化している。その大

A Zone

C Zone

D Zone

E Zone

Fig. 7 Microphotograph of sample 1 (wall silica brick). Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification 40 $\times$. C; Cristobalite. T; Tridymite. F; Fayalite. G; Glass. Q; Quartz.

きさは 0.07~0.2 mm 程度の卓状結晶が大部分を占めるが少量の楔型結晶も見られる。たくさんの丸い気孔があり、気孔の内部には褐色の珪酸塩ガラスと考えられる光学的等方性物質と、このガラス質物質から析出したファイアライトと考えられる屈折率の高い黄色微結晶と少量の黒色不透明鉱物とがある。これより低温層では元の珪石粒の中央部はクリストバライトで、その周辺部からトリジマイト化しているのが見られ、炭化室側表面に近くなるにしたがってトリジマイト転移は少くなる。微量ではあるが残存石英もまた低温部に多くなる。ガラス質は高温部では集合的であるが、低温部では小さく分散的である。以上の観察結果は筆者らの前に報告¹⁾した平炉の天井に用いられた珪石煉

Fig. 8 Microphotograph of lathshaped variety of tridymite in a silica brick from coke oven wall. Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification 100 $\times$. T; Tridymite. F; Fayalite. G; Glass

Fig. 9 Microphotograph of wedgeshaped variety of tridymite in a silica brick from roof of open hearth furnace. Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification 100 $\times$.

瓦と類似するが、ただ平炉の操業温度は 1600°C またはそれ以上にも達する高温であったために、煉瓦の稼働表面ではクリストバライト層が生成していたことと、それに隣接するトリジマイト層中のトリジマイトの結晶中には多くの楔型結晶が認められたことが大きな相違である。A. E. Dodd²⁾ その他の先行研究者の報告によれば、トリジマイトの卓状結晶よりも楔型結晶の方が一層高温で安定であるとのことである。筆者らの本観察結果もまたこれを裏付けるものと考えられる (Fig. 8, 9 参照)。

試料 2 (Fig. 10) :- 全体的に試料 1 とほとんど同じである。燃焼室側表面のトリジマイト結晶の大きさは試料 1 の約半分、 $0.05 \sim 0.12 \text{ mm}$ 程度であった。ガ

Fig. 10 Microphotograph of sample 2 (jamb silica brick). Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification $40\times$.

ラス質物質は試料 1 では褐色であったが、試料 2 ではほとんど無色で多数の小包裹物を含んでいる。低温部の残存石英は試料 1 よりもやや多い。

試料 3 (Fig. 11) :- 炭化室側表面は約 1100°C で常に石炭からの揮発物と接していた面で、煉瓦の他端は $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ であったと想像される。炭化室側表面では所々に炭素と思われる黒色不透明物質が見られ、気孔の表面、煉瓦の割れ目に沿って相当多くの酸化鉄の赤色汚染が見られる。表面より約 2 cm 内部では全体的に灰色で、約 10 cm 内部では全体的に淡赤褐色である。

Fig. 11 Microphotograph of sample 3 (roof grog brick). Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification $40\times$.

試料 4 (Fig. 12) :- これはその下方の珪石煉瓦と共に炭化室と蓄熱室との隔壁となっていたもので、したがって温度勾配は非常に少い。炭化室側表面に近い所は煉瓦中に多量の炭素が侵入し堆積している。 0.05 mm 程度の石英のままの破片が所々にある。不純物を多量に含んだ珪石粒はクリストバライトに転移し、その周囲はトリジマイトの微晶に変化しているが少量である。表面より $2 \sim 3 \text{ cm}$ 内部は全体的に灰色で所所に酸化鉄の小斑点があり $8 \sim 9 \text{ cm}$ 内部では全体的に赤褐色である。

A-Zone

B-Zone

C-Zone

Fig. 12 Microphotograph of sample 4 (sole grog brick). Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification 40×.

試料 5 (Fig. 13) :- 試料 2 によく似ている。蓄熱室内部の高温端の巾数 mm はトリジマイトと少量のファイアライトからなる。トリジマイトは卓状結晶が大部分であり少量の楔型と針状結晶を混じている。その大きさも試料 2 と同程度である。ガラス物質はほとんど

C-Zone

Fig. 13 Microphotograph of sample 5 (pillar wall silica brick). Open nicols (left) and crossed nicols (right). Magnification 40×.

ど見られない。これより内方の低温部ではクリストバライトが多くなる。残存石英は非常に少い。

III. 構成鉱物の定量

前述の顕微鏡観察においてみられた珪石煉瓦中における構成鉱物の生成比を定量する目的で、積分求積器 (Integration stage) を用いて測定した。測定方法に関しては筆者らの平炉耐火物に関する前報¹⁾を参照されたい。炭化室壁、炉口および蓄熱室仕切に用いられ

Table 1 Volume ratio of constituent minerals in each layer zone in the oven wall brick (Sample 1)

Layer zone	A (Flue side)	B	C	D	E (Oven side)
Quartz	0	tr.	tr.	tr.	1
Cristobalite	0	15	15	25	38
Tridymite	66	68	66	56	54
Fayalite	16	4	6	5	3
Glass	14	11	10	8	3
Opaque Subst.	4	2	6	6	2

Table 2 Volume ratio of constituent minerals in each layer zone in the jamb brick from quenching car side (sample 2)

Layer zone	A (Flue side)	B	C	D
Quartz	0	tr.	3	2
Cristobalite	0	7	24	32
Tridymite	74	74	61	} 66
Fayalite	10	4	8	
Glass	16	13	2	
Opaque subst.	tr.	2	2	

Table 3 Volume ratio of constituent minerals in each layer zone in the pillar wall brick of regenerator (sample 5)

Layer zone	A	B	C
Quartz	0	tr.	tr.
Cristobalite	0	17	27
Tridymite	81	72	65
Fayalite	19	11	8
Glass	tr.	tr.	tr.
Opaque subst.	tr.	tr.	tr.

た珪石煉瓦 (試料 1, 2, 5) の測定結果を Table 1, 2, 3 に示す。測定結果を見るにいずれも高温端では遊離珪酸は全部トリジマイトに転移しているが、低温部に行くにしたがいクリストバライトと残存石英が増加して

A-Zone

B-Zone

いる。また、ガラス質とファイアライトと考えられる淡黄色珪酸塩鉱物は試料1では中間層に、試料2では燃焼室側高温端に多いことは次の化学分析の結果ともよく一致する。

Table 4 Chemical analysis of each layer zone in the oven wall brick (sample 1)

Layer zone	A-B (Flue side)	C	D	E (Oven side)
SiO ₂	92.38%	91.75%	91.84%	94.13%
TiO ₂	0.03	0.05	0.05	0.04
Al ₂ O ₃	1.72	1.70	2.14	1.61
Fe ₂ O ₃	1.38	0.82	0.57	0.00
FeO	0.90	1.78	1.80	1.72
MnO	0.07	0.21	0.31	0.15
CaO	2.55	2.79	3.15	2.23
MgO	0.04	0.04	0.10	0.09
Na ₂ O	0.14	0.13	0.10	0.07
K ₂ O	0.10	0.14	0.07	0.05
C	0.12	0.21	0.26	0.19
S	0.04	0.03	0.02	0.04
Total	99.47	99.65	100.41	100.32

Table 5 Chemical analysis of each layer zone in the jamb brick from the quenching car side (sample 2)

Layer zone	A (Flue side)	B	C	D
SiO ₂	91.77%	93.88%	93.86%	93.56%
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	1.30	0.81	0.98	1.10
Fe ₂ O ₃	0.84	0.65	0.32	0.36
FeO	1.57	1.15	1.08	1.09
MnO	0.30	0.21	0.19	0.20
CaO	3.44	2.85	2.70	2.66
MgO	0.02	0.09	0.12	0.16
Na ₂ O	0.53	0.59	0.49	0.53
K ₂ O	0.07	0.06	0.05	0.10
Ig. loss	0.05	0.02	0.14	0.15
Total	99.91	100.33	99.95	99.94

Table 6 Chemical analysis of each layer zone in the oven chamber roof brick (sample 3)

Layer zone	A (Oven side)	B	C
SiO ₂	49.02%	48.05%	49.50%
TiO ₂	0.69	0.86	1.34
Al ₂ O ₃	42.60	46.97	45.31
Fe ₂ O ₃	3.28	1.46	2.32
FeO	0.79	1.65	0.72
MnO	0.06	0.03	0.03
CaO	1.34	0.34	0.32
MgO	0.38	0.25	0.23
K ₂ O	0.15	0.28	0.34
Na ₂ O	0.03	0.05	0.12
C	0.19	0.02	0.02
S	0.69	0.07	0.04
Total	99.22	100.03	100.29

Table 7 Chemical analysis of each layer zone in the oven chamber sole brick (sample 4)

Layer zone	A (Oven side)	B	C
SiO ₂	48.09%	49.45%	49.65%
TiO ₂	0.76	0.65	0.61
Al ₂ O ₃	42.75	47.78	47.74
Fe ₂ O ₃	0.00	0.73	1.14
FeO	1.74	1.08	0.68

MnO	0.11	0.10	0.12
CaO	0.53	0.06	0.06
MgO	0.09	tr.	tr.
K ₂ O	0.51	0.29	0.31
Na ₂ O	0.22	0.03	0.00
C	5.06	0.05	0.02
S	0.20	0.14	0.04
Total	100.06	100.36	100.37

IV. 化学分析

これらの試料煉瓦の各層の化学分析の結果を Table 4, 5, 6, 7 に示す。分析法は日本工業規格に準じた。ただし、炭素は直接燃焼ガス容量法によった。すなわち、試料を磁製ボートに採り 1150~1200°C に加熱した燃焼管に入れて酸素を送り、燃焼せしめて CO₂ とし、過剰の酸素と共に一定量のビュレットに採り、これを KOH に吸収せしめ、その減量を測定し、炭素の量を算出した。分析結果を見るに、試料1ではアルミナ、石灰、マンガンおよび酸化鉄の含有量は中間層に増加を示している。これらの酸化物を含んだ低熔性珪酸塩の移動によるものと考えられる。次に鉄は酸化第一鉄としては燃焼室側に少く、酸化第二鉄は反対に燃焼室側に多く炭化室側には全く無かった。これは燃焼室側では燃焼用に空気が十分に供給されていたが、炭化室側では常に石炭またはコークスの存在のため強い還元状態にあったためと考えられる。これらの酸化鉄の含有量は中間層にやや増加しているが、全体としては燃焼室側に漸増している。これは S. S. Cole³⁾, W. C. Rueckel⁴⁾ 等の報告と反対の結果を得た。次に試料2の分析結果を見るに、珪酸以外の不純物はすべて燃焼側表面に急増している。これらのことは燃焼に用いられたガスが精製されていなかったためにもたらされたものと思われる。また試料1で少量であるが硫黄の存在を認めている。これは石炭または燃焼ガス中から侵入して来たもので、前述した試料1における濃緑色、赤紫色、淡黄色等の美しい色層はこの少量の硫黄に起因するものと考えられる。すなわち、無機顔料としての群青の合成においてその化学成分、温度、焼成時間、雰囲気等のわずかの差異によって本来の美しい帯赤青色以外に赤色、黄色、緑色等が出来易いことはすでによく知られているところである。また、この煉瓦の色は空气中で加熱すれば容易に褪色することからも煉瓦中に侵入して来た硫黄が気孔や割れ目の表面でマトリックス成分と結合し、群青類似物が合成されたものと考えられる。次に炭化室天井と炉敷煉瓦でも各成分の増減が見られるが、このような変化は石炭中の灰成分や気化成分の侵入による融剤作用と煉瓦中の温度勾配とに起因するものと考えられるが、その移動機構の詳細についてはなお明きらかではない。

V. 比重、気孔率、吸水率

珪石煉瓦について比重、気孔率、吸水率の測定結果を Table 8, 9 に示す。測定方法は日本工業規格に準じ

Table 8 Physical properties of each layer zone in the oven wall brick (sample 1)

Layer zone	A (Flue side)	B	C	D	E (Oven side)
True Sp. Gr.	2.32	2.32	2.33	2.35	2.32
Apparent Sp. Gr.	2.31	2.30	2.33	2.31	2.20
Bulk Sp. Gr.	1.74	1.65	1.72	1.74	1.73
Porosity %	24.41	28.34	25.70	24.49	23.12
Water Absorption %	13.96	17.14	14.92	14.04	12.76

Table 9 Physical properties of each layer zone in the jamb brick from the quenching car side (sample 2)

Layer zone	A (Flue side)	B	C	D
True Sp. Gr.	2.36	2.33	2.34	2.34
Apparent Sp. Gr.	2.36	2.30	2.33	2.33
Bulk Sp. Gr.	1.51	1.68	1.69	1.68
Porosity %	35.70	26.58	27.40	27.95
Water Absorption %	23.56	15.74	16.17	16.55

て行ったが、試料が小さいために特に燃焼室側淡褐色部は試料 1, 2 共に厚さ 2~3 mm にダイヤモンドカッターで切断し、10 g 程度のものを用いたために実験誤差は相当大きくなったと考えられる。燃焼室側表面の真比重が比較的大きいのは、化学分析の結果からも知られるように不純物が多く侵入していたためと考えられる。

総 括

第二次大戦の末期に 6 年間使用された 75 門より成る日鉄複式コークス炉の炭化室の壁珪石煉瓦、炉口珪石煉瓦、天井シャモット煉瓦、炉敷シャモット煉瓦および蓄熱室仕切煉瓦の 5 種の煉瓦について、その使用中に受けた変化について研究し、これらの煉瓦中の各層の顕微鏡試験、構成鉱物比、化学分析、比重、気孔率、吸水率の測定結果を報告した。その結果、次のことが知られた。

(1) 筆者らの前に報告した平炉天井の珪石煉瓦中のトリジマイトは多くの楔型結晶が見られたが、本報告中の珪石煉瓦では卓状結晶が大部分で楔型のものは少量であった。これはトリジマイトの卓状結晶よりも楔型結晶の方が高温において安定であるという先行研

究者の説を裏書きするものである。

(2) 壁珪石煉瓦中のガラス質物は褐色であったが、炉口珪石煉瓦中のものはほとんど無色で、多くの小包裏物を含有し、蓄熱室仕切珪石煉瓦中ではガラスはほとんど無かった。

(3) 壁珪石煉瓦中では酸化鉄、石灰等の不純物は局部的には中間層に集中しているが、全体的には燃焼室側に漸増の傾向であった。これらの不純物は他の試料の分析結果とも考え合わせれば燃焼室側と炭化室側との両方から侵入したものと思われる。

(4) 炉口珪石煉瓦中では不純物は燃焼室側表面に多く、それより内部へ急減していた。すなわち、不純物は燃焼室側表面から侵入したものである。

(5) 炭化室天井と炉敷シャモット煉瓦では共に炭化室側表面に多くの不純物を含んでいた。このことは不純物が炭化室側より侵入したことを示すものである。

(6) 以上 (3), (4), (5) の結果を総合するに、従来コークス炉では煉瓦中への不純物の侵入は石灰灰についてのみ注意されていたが、本研究の結果、燃焼室からの侵入について、なお一層の注意が必要であることを知った。

(7) 壁珪石煉瓦の緑、赤、黄等の美しい色は石灰からの硫黄が煉瓦中に侵入し気孔、割れ目の表面でマトリックス成分と結合して群青類似物が合成されたものと推定される。

(8) 炉敷シャモット煉瓦の炭化室側表面には多量の炭素が堆積していた。

(9) 天井と炉敷シャモット煉瓦は永久収縮が大きいために、その稼働表面に多くの亀裂を生じていた。

引用文献

- 1) 青武雄・尾山竹滋・竊協, 62, [697], 23 (1954)
- 2) A. E. Dodd, *Ceramics. a Symposium Brit. Ceram. Soc.*, p. 208 (1953)
- 3) S. S. Cole, *J. Am. Ceram. Soc.*, 9, 197 (1926)
- 4) W. C. Rueckel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 354 (1938) (12/19/55 受付)