CO₂ ガス化反応後コークスの破壊強度

羽切 教雄*・逆井 基次*・野村 誠治*²・愛澤 禎典*³

Failure Strength of Cokes Reacted with CO₂

Norio HAKIRI, Mototsugu SAKAI, Seiji NOMURA and Sadayoshi AIZAWA

Synopsis : The intensive studies on the strength degradation of blast furnace cokes after gasification reaction are essential for developing mechanically strengthened coke with highly reactive nature to gasification. In this study, the degradation behavior of the mechanical properties of several types of cokes after their gasification reaction were investigated in instrumented spherical indentation and compression tests. The mechanical degradations were examined in the instrumented spherical indentation test for two types of cokes that were treated under about 20% gasification reaction. The indentation test results confirmed that the discrepancy in the degradation behaviors of mechanical properties (elastic modulus, yielding stress, and work-of-indentation) of these two cokes are insignificant, whereas there exists a significant discrepancy in the values of their drum indices (DI). In the compression test of coke grains, several types of cokes (differences in coal species, grain sizes, reaction temperatures, manufacturing conditions (formed coke, catalyst-added coke)) were tested. The Weibull statistic was applied to the results of compressive failure tests, where the concept of the work-of-compression was introduced, and successfully utilized in quantitatively examining the strength degradation of reacted cokes, and then it was clearly demonstrated that the grain size, reaction temperature, and the manufacturing condition are all essential in providing mechanically strengthened coke with highly reactive nature to gasification reaction.

Key words: coke; gasification reaction; strength degradation; mechanical properties; Weibull statistics; residual strength.

1. 緒言

高炉用コークスに関する従前の力学物性慣用評価法の多く（たとえばドラムインデックス（以下DIと略記））は、コークスの実使用条件に類似した力学条件下での物性評価に重点が置かれている。これら慣用評価手法によって実用上有用となる各種のパラメータを得ることができるが、それらの物理的意味は必ずしも明らかではない。そして、材料力学で定義される汎用力学物性（たとえば引張／圧縮強度、破壊靱性値など）とこれら慣用評価手法で評価されたパラメータとの間に存在するであろう材料科学・力学的な関連性について明確にしたものは少ない。筆者らは先にコークス粒の圧壊強度に関するワイブル統計解析が高炉操業に有用なパラメータであるDIと密接に関連づけられること、この統計処理によりDIに代わる新たなコークス粒強度指数を定義できることを提案しており、コークス強度に関する定量的な理解が進みつつある¹⁾。

近年の鉄鋼需要拡大とCO₂排出の観点から高出鉄および低還元材比操業が指向されるに伴い、コークスの品質においては高強度かつ高反応性であることが要求される²⁻⁴⁾。高炉内におけるコークス劣化のうち、CO₂によるガス化反応に伴う劣化はレースウェイ内の粉発生を引き起こし、そ

れが炉芯部に蓄積されることで炉下部の通気性が低下し、高炉の安定操業の妨げとなる。そのため、ガス化反応に伴うコークス強度の劣化を定量的に評価する基礎的研究は非常に重要であるが、その劣化挙動についてはいまだ明らかになっていない。また、ガス化反応後のコークス強度慣用評価指標としては熱間反応後強度指標CSRが用いられているが、これは反応時間一定(2h)で処理した反応後のコークス試料にI型試験機で冷間衝撃を加えたときの耐衝撃粉化性を評価するものであり、高反応性コークスでは反応率が高くなり必然的にCSRという指標では低く評価されてしまう⁵⁾。したがって、コークスの反応性とガス化反応に伴う劣化挙動を定量的に評価するためにはCSRに代わる新たな強度評価指数が必要であると考えられる。

本研究では、コークス基質の劣化評価として圧子力学試験を行い、ガス化反応に伴う弾性率などの力学物性の変化を調査した。また、炭種、粒径、反応率、製造条件（成形コークス、触媒添加コークス）が異なる種々の粒コークスの圧壊試験を行い、統計的解析手法によりガス化反応に伴う強度劣化の定量評価を試みた。

平成21年8月28日受付 平成21年10月16日受理 (Received on Aug. 28, 2009; Accepted on Oct. 16, 2009)

* 豊橋技術科学大学物質工学系 (Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580)

*2 新日本製鐵 (株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation)

*3 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd)

Table 1. Characteristic properties of the standard cokes tested.

Coal	Proximate analysis		Gieseler plastometry log (MF/ddpm)	Dilatometry Total dilatation (%)	DI ¹⁵⁰ ₁₅ (-)	CRI (-)	CSR (-)	Porosity (-)
	VM	Ash						
Goonyella	25.0	8.8	2.78	98	84.3	22.6	66.7	50.8
Ensyu	36.0	8.4	1.40	13	72.1	54.9	22.7	49.6

2. 圧子力学試験

圧子圧入に伴う押込荷重 P と押込深さ h の関係 (P - h 履歴曲線)には、注目している材料のすべての力学挙動(弾性、弾塑性、粘弾性、破壊損傷挙動など)に関する情報が含まれている。したがって、実測された P - h 履歴曲線の定量評価から力学物性に関する多くの重要な情報を得ることができる。本研究では、ガス化反応に伴うコークス基質の力学物性の劣化を定量的に評価することを目的として、未反応およびガス化反応後コークス試料の圧子力学試験を行った。

2.1 試料コークス

試料には、コークスのガス化反応に伴う劣化を評価するために粘結炭の代表として Goonyella 炭コークス (以下 Goonyella と略記)、非微粘結炭の代表として Ensyu 炭コークス (以下 Ensyu と略記) を試料として用いた。コークス試料は、 -3 mm 80% に粉碎した石炭 (Goonyella 炭, Ensyu 炭) を水分 5% に調整した後、装入密度 800 dry, kg/m^3 で電気加熱式試験コークス炉 (炉幅 420 mm ; 炉長 600 mm ; 炉高 400 mm)⁶⁾ に装入し、実コークス炉におけるフリー温度 1250°C での炭中昇温パターンに合うように電気発熱体の温度を調整し、 18.5 h 乾留して調整した (なお、これら 2 種類のコークスは、日本鉄鋼協会「高強度・高反応性コークス製造技術研究会」の標準試験体である)。石炭試料およびコークス試料の性状を Table 1 に示す。圧子力学試験には、それぞれの未反応、およびガス化反応後の板状コークスを用いた。ガス化反応は、Fig. 1 に概略を示す小型反応試験炉を用いて行った。反応管内底部の目皿上にコークスを載せ、反応管下部から窒素を流通させながら反応管を 1100°C の電気炉内に装入し、コークス試料温度が該温度に到達した時点で窒素から CO_2 へガスを切り替え、反応率が約 20% となるようにガス化反応を行った。実績反応率は、Goonyella で 17.2, 21.4%, Ensyu で 19.2% であった。

2.2 圧子圧入試験

試験に用いた装置概略を Fig. 2 に示す。先端曲率半径 $R=3.18\text{ mm}$ のブリネル鋼球圧子を変位制御型材料試験機に装着し、球形圧子の圧入過程での P - h 履歴曲線を求めた。ロードセル (東京測器 (株) ; TCLZ-100KA) を用いて圧入荷重 P を、静電容量型非接触変位計 (小野測器 (株) ; Displacement sensor VE-222) を用いて圧入深さ h を計測した。圧入深さの計測においては試験装置系のコンプライア

Fig. 1. Schematic of the apparatus for coke gasification.

Fig. 2. Schematic of the indentation and the compression test setups.

ンスおよび機械的接触部位でのクリアランスの影響を除去するため、圧子と試験片との相対変位を計測できるように試験系を設計してある^{7,8)}。

すべての試験において最大圧入深さを $100\text{ }\mu\text{m}$ に統一し、圧子圧入/除荷速度は 0.01 mm/min とした。また、試験箇所には圧子直下のコークス表面にマクロクラックおよび大きな気孔がない場所を選定した。

Fig. 3. The P - h hysteresis curve in spherical indentation of a coke specimen. Several definitions of the mechanical properties are indicated.

2・3 球形圧子押込による弾性率，降伏強度，圧入仕事量 (Work-of-Indentation) の計測

球形圧子の P - h 履歴曲線の模式図を Fig. 3 に示す。球形圧子の押込量が微小である場合，その P - h 負荷曲線は弾性変形に支配される。したがって，小規模押込領域で得られる計測データから試料の弾性率および弾性終端での平均接触圧力から降伏強度を見積もることが可能となる⁹⁾。

また， P - h 履歴曲線で囲まれる面積は押込過程に伴い外部から投入された仕事量 (π) を示しており，これを，最大押込深さで形成された圧痕体積 (V_I) で除することにより圧入仕事量 (WOI ; Work-of-Indentation) を式 (1) に示すように定義できる^{7,10)}。

$$WOI = \pi / V_I \dots\dots\dots (1)$$

2・4 結果および考察

Goonyella を例に，未反応および 21.4% ガス化反応後コークスに球形圧子押込を行った際の P - h 履歴曲線を Fig. 4 に示す。それぞれの図には 5 回の測定で得られた P - h 曲線を重ねて示してあり，スケールは両者ともに同じにしてある。各図において P - h 曲線のばらつきは大きい，ガス化反応後の P - h 曲線は未反応コークスに比べて，同一圧入深さにおける押込荷重が著しく低下しており，ガス化反応に伴うコークスの劣化が明確となっている。また，100 μm に及ぶ大規模な圧子押込を行った結果，ガス化反応の有無にかかわらず， P - h 曲線には局所的な座屈破壊に伴うノコギリ状のピークが多数現れていることがわかる。本試験では P - h 履歴曲線から圧入仕事量 (WOI) を見積もり，局所破壊強度の指標とした。

ガス化反応率に対する WOI のプロットを Fig. 5 に示す。反応率の上昇とともに WOI は減少しており，この指数を用いることにより，コークスのガス化反応による劣化を感度よく評価可能であることがわかる。しかし，粘結炭である Goonyella (高 DI) よりも非微粘結炭である Ensyu (低 DI) のほうが高い値を示している。この傾向は WOI 値だけではなく弾性率，降伏応力についても同様の結果となっ

Fig. 4. P - h hysteresis curves of Goonyella cokes as received and as reacted with 21.4% gasification.

Fig. 5. Work-of-Indentation of Goonyella and Ensyu cokes plotted against the rate of gasification.

ており，これに類似した結果はすでに報告されている¹⁾。すなわち，コークス基質の弾性率などの力学物性は Goonyella より Ensyu のほうが高い。この差異が対応する DI 値の優劣と異なることを指摘しておくことは重要である。また，本試験の結果からは，ガス化反応に伴う両コークス種の劣化の度合いに差異を認めることはできなかった。

3. 圧縮破壊試験

筆者らは先にコークス粒の圧壊強度に関するワイブル統計解析が高炉操業に有用なパラメーターである DI と密接に関連づけられること，この統計処理により DI に代わる新たなコークス粒強度指数を定義できることを提案した¹⁾。本研究では，これに類似した解析手法を適用し圧壊試験によりガス化反応後コークス粒強度の定量評価を行っ

Table 2. Characteristic properties of the cokes used in the compressive failure test.

No.	Coal	Grain size [mm]	Reaction temp. [°C]	Reaction ratio [%]	Porosity [%]	I^{600}_1 [-]	Reaction time [min]
1	Goonyella	2.8-5.6	without reaction	-	50.8	-	-
	Goonyella	2.8-5.6	1000	6.0	-	-	40.0
	Goonyella	2.8-5.6	1000	10.0	-	-	45.0
	Goonyella	2.8-5.6	1000	14.0	-	-	65.0
2	Ensyu	2.8-5.6	without reaction	-	49.6	-	-
	Ensyu	2.8-5.6	1000	5.5	-	-	9.2
	Ensyu	2.8-5.6	1000	10.0	-	-	18.0
3	Goonyella	9-11	without reaction	-	50.8	87.4	-
	Goonyella	9-11	1000	5.0	-	-	55.0
	Goonyella	9-11	1000	10.0	-	-	71.8
	Goonyella	9-11	1000	15.0	-	-	85.8
4	Goonyella	9-11	1200	8.6	-	-	7.1
5	Formed coke	9-11	without reaction	-	42.5	90.8	-
	Formed coke	9-11	1000	10.0	-	-	16.9
6	Formed iron coke (Fe 30%)	9-11	without reaction	-	45.0	82.6	-
	Formed iron coke (Fe 30%)	9-11	1000	10.0	-	-	8.0
7	Goonyella	7-13	without reaction	-	-	86.1	-
	Ensyu	7-13	without reaction	-	-	79.0	-
	5%Ca loaded LY(10%)+Goonyella	7-13	without reaction	-	-	83.5	-
	5%Ca loaded LY(10%)+Goonyella	7-13	1000	10.5	-	-	12.6

た。

3・1 試料コークス

圧壊試験に用いた試料コークスの詳細を Table 2 に示す。ここでは、コークス粒内半径方向でのガス化反応率分布が異なる試料の評価を行うため、反応炭種、粒径、反応率、製造条件（成形、触媒添加）が異なる種々の粒コークスを用いた。No. 1～No. 4 は 2・1 節で調整した各炭種の単味コークスであり粒径または反応温度が異なるものである。No. 5 は -3 mm 100% に粉碎した配合炭に軟ピッチを 8% 添加混練したものを成形し、電気加熱式試験コークス炉⁶⁾で乾留した高密度成形コークスである。さらに、触媒添加により反応性を向上させたコークス^{11,12)}についても評価を行った。No. 6 は反応触媒として Fe を添加した成形フェロコークスであり、配合炭 70% と微粉鉄鉱石 30% との混合物に軟ピッチを 8% 添加混練したものを成形し、電気加熱式試験コークス炉⁶⁾で乾留して調整した。また、No. 7 は触媒として Ca を担持した褐炭配合の Goonyella コークスである（試料調整方法は「鉄と銅」本特集号の「Ca イオン交換褐炭の配合による高反応性・高強度コークスの調製」を参照¹³⁾）。ここで I^{600}_1 は、粒試料 200 g を I 型試験機 ($\phi 30 \times L 700$ mm) に入れ、600 回転（20 rpm $\times$ 30 min）の衝撃を加えた後の 1 mm 篩上重量の初期重量に対する百分率である。

ガス化反応試験は、Fig. 1 に示す反応試験炉を用いて行い、CO₂ ガスの流通方法などの試験手法も前述に準拠した。粒ごとの反応率におけるばらつきを極力避けるため粒コークス試料を目皿上に一層のみ載せ、CO₂ 100%、流量 5 L/min の条件で目標反応率となる時間まで反応を行った。反応温度、実績反応率および実績反応時間を Table 2 に示す。

Fig. 6. An example of the P - u curve in a compressive failure test for a coke grain.

3・2 圧壊強度試験

Table 2 に示した各コークス種について、それぞれ 80 個をサンプリングし、Fig. 2 に示した変位制御型材料試験機により圧縮荷重を負荷した際の負荷荷重 P と圧縮変位 u の関係（ P - u 曲線）を計測した。未反応およびガス化反応後について各コークス種の圧壊試験を行い、未反応コークスの試験結果を基準としてガス化反応後コークスの劣化を評価した。圧縮速度はすべての試験において 0.5 mm/min とした。

Fig. 6 に粒コークス試料の圧壊試験から得られる典型的な P - u 曲線を示す。負荷初期から P - u 曲線には小刻みな荷重の急減少が多数観測でき、粒コークス表層でミクロレベルの破壊を起こしながら圧縮変形が進行していくことがわかる。さらに圧縮変位を増加させると、コークス粒全体に至る大規模な破壊が起こる点で P - u 曲線に荷重の急激な減少が現れる。本研究では、この点を粒コークスの破壊点とし、このときの荷重を破壊荷重 P_f 、変位を破壊変位 u_f と定義する。

Fig. 7. P - u curves in the compressive failure test of Goonyella coke before and after a gasification reaction.

圧子圧入試験の場合と同じく、圧縮試験においても P - u 曲線で囲まれる面積はコークス粒の圧縮過程に伴い外部から投入された仕事量を示しており、これを圧縮仕事(WOC ; Work-of-Compression)と定義する。本研究では、ある変位量 u_x における圧縮仕事 WOC_x (Fig. 6の場合、 $u=0.6$ mmにおける圧縮仕事 $WOC_{0.6}$ を表している) および破壊変位 u_f における圧縮仕事 WOC_f を各 P - u 曲線から決定し、ガス化反応後コークスの強度劣化を定量評価した。

3.3 結果および考察

結果の一例として、Table 2のNo. 3コークス試料(粒径9–11 mmのGoonyella)に対する P - u 曲線をFig. 7に示す。それぞれの図には80本の P - u 曲線が重ねて示してある。図から容易にわかるように、ガス化反応の有無にかかわらず計測された P - u 曲線是个々のコークス粒において著しいばらつきを示している。したがって、データの解析においては統計手法の適用が不可欠となる。一方、それぞれの図において P - u 曲線を1つのグループと見なした場合、ガス化反応後のコークスは未反応コークスに比べ圧縮変位に対する荷重上昇の傾きが低くなっていることは明らかである。さらに、この P - u 曲線群の傾きは反応率が大きいほど小さくなっており、ガス化反応の進行に伴うコークス粒強度の劣化進行を定性的に表している。

次節以降では、粒コークスのガス化反応に伴う劣化を定量評価するために統計的解析手法としてワイブル統計解析を適用した結果を示す。

3.3.1 破壊点におけるワイブルプロット

Fig. 7の P - u 曲線から得られた破壊荷重 P_f および破壊点における圧縮仕事 WOC_f のワイブルプロットをそれぞれFig. 8, 9に示す。累積破壊確率 F は平均ランク法により算出された。これらのワイブルプロットでは、未反応に比べ

Fig. 8. Weibull plots of P_f for Goonyella coke before and after gasification reaction.

Fig. 9. Weibull plots of WOC_f for Goonyella coke before and after gasification reaction.

てガス化反応後のプロットは低 P_f または低 WOC_f 側にシフトしておりガス化反応に伴う劣化が明確に示されている。しかし、どちらのワイブルプロットにおいても反応率の差はあまり明確ではない。

この理由を考察するためにFig.10に示すようなガス化反

Fig. 10. A model for a coke grain reacted with CO_2 gas.

応後コークスのモデルを考える。このモデルではコークス表面に高反応層、その内側に低反応層、中心に未反応核がある。高反応性コークスのガス化反応モデルとして類似のモデルが多く報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。このモデルによれば、コークス粒の中心部分には未反応領域が存在している。今回のように反応率5~15%程度の場合、圧壊試験において大規模な破壊は未反応領域または低反応領域で起こると予測されるため、反応率の差が破壊荷重 P_f およびそのワイブルプロットに明確に現れなかったと考えられる。また、反応率の上昇に伴いFig.10に示した高反応層の厚み l_{hr} が増加するため、このことが大規模破壊に至るまでの圧縮変位 u_f および圧縮仕事 WOC_f の増加をもたらす、結果として反応率の差異に反映されなかったものと考えられる。

これらのことから、破壊点から得られる情報 (P_f および WOC_f) は未反応部分に起因したものも多く含んでおり、ガス化反応に伴う劣化を定量的に評価するためのパラメータとしてはふさわしくないと結論できる。この難点を回避するため、大規模破壊に至るまでの圧縮過程に着目し、ガス化反応に伴う劣化を定量的に評価することを試みた。

3.3.2 圧縮過程における WOC_x を用いたワイブル評価

先に示した結果から、破壊荷重 P_f または破壊点における圧縮仕事 WOC_f のワイブル評価ではガス化反応領域のみの劣化を評価できないことが明らかとなった。従って、大規模破壊以前における任意の一定圧縮変位量 u_x ($u_x < u_f$) までコークス粒を圧縮した際の圧縮仕事 WOC_x を用いることで、反応層固有の情報が得られると予想される。

No. 3 コークス試料の圧縮変位 $u=0.2\text{ mm}$ における圧縮仕事 $WOC_{0.2}$ のワイブルプロットをFig.11に示す。Fig. 7の $P-u$ 曲線からわかるように、粒径9~11 mmの粒コークスにおいて $u=0.2\text{ mm}$ は圧縮初期の段階であり、コークス粒表面層固有の情報が得られる。Fig.11のワイブルプロットをみると、Fig. 9とは異なりガス化反応率の上昇に伴ってプロットが低エネルギー側にシフトし、かつ反応率別に分離されていることがわかる。これは、ガス化反応層のみの情報を評価できたためであり、ガス化反応に伴う劣化を定量的に評価するためのパラメータとして、圧縮過程での WOC_x は適しているといえる。また、 $u=0.4, 0.6\text{ mm}$ のときの圧縮仕事 $WOC_{0.4}$, $WOC_{0.6}$ を用いたワイブルプロットをそれぞれFig.12, 13に示す。これらの図は $WOC_{0.2}$ と同様に反応率の上昇に伴うコークスの強度劣化を明確に示している。

Fig. 11. Weibull plots of $WOC_{0.2}$ for Goonyella coke before and after gasification reaction. Fig. 12. Weibull plots of $WOC_{0.4}$ for Goonyella coke before and after gasification reaction. Fig. 13. Weibull plots of $WOC_{0.6}$ for Goonyella coke before and after gasification reaction.

3.3.3 残留強度の定量評価

粒コークス表面の均質なガス化反応層に対する圧縮仕事 WOC_x のワイブル評価により、ガス化反応層固有の強度に関連する情報が得られることを前節で示した。ここでは、この情報を用いてガス化反応によって劣化したコークスの残留強度を定量的に評価する手法を提案する。

一例として、Fig.11において未反応コークスのワイブル曲線($WOC_x(0)$)を基準とし、この曲線にガス化反応後のそれぞれのワイブル曲線($WOC_x(R)$)が重なるように横軸水平移動させる。このときの移動に用いたパラメータを式(2)に示すように残留強度 α と定義する。この α はガス化反応

Fig. 14. Determination of the residual strength α in the superposition procedure for the Weibull plots of $WOC_{0.2}$.

後コークスの圧縮仕事量が未反応コークスの仕事量の100%にまで減少したことを示す物理量であり、ガス化反応に伴う強度低下を定量評価するパラメータとなる。

$$\alpha = \frac{WOC_x(R)}{WOC_x(0)} \dots\dots\dots (2)$$

Fig.11のワイブルプロットに対して上記の解析を行った結果をFig.14に示す。重ね合わせの結果は非常に良好であり、1つのマスターカーブになっていることがわかる。また、図中に示したように残留強度 α の値は反応率の上昇とともに減少し、ガス化反応に伴うコークスの劣化をよく表していることがわかる。この解析をFig.12, 13に示した $WOC_{0.4}$, $WOC_{0.6}$ のワイブルプロットに対しても行った結果、同様に満足いく重ね合わせができ、それより得られた α 値は各反応率についてFig.14に示した値と一致した。このことから、 $u=0.2\sim0.6$ mmまでは均質な反応層が形成されていることが予測される。

Table 2に示したすべてのコークス試料に対しても同様の解析を行った結果、いずれの場合も満足すべき結果が得られ、残留強度 α を決定することができた。反応率に対する残留強度 α のプロットをFig.15に示す。この残留強度のプロットから、(1)炭種の違い、(2)粒径の違い、(3)反応条件の違い、(4)製造条件の違い(密度、触媒添加)に着目して、ガス化反応とコークス粒強度の関係について考察する。

(1) 炭種の影響

Fig.15において、No. 1 (○)とNo. 2 (□)は粒径、反応条件は同じで炭種がGoonyellaとEnsyuで異なっているもののデータである。反応率に対する残留強度 α は、両者の間で差異はなく同一の減少挙動をとっていることがわかる。この結果から、同一粒径、同一反応条件の場合、GoonyellaとEnsyuではガス化反応の進行に伴う強度劣化の程度には差異がないと考えられる。

(2) 粒径の影響

Fig.15において、No. 1 (○)とNo. 3 (●)は炭種が同じ

Fig. 15. Residual strength α of several cokes plotted against the rate of gasification.

Goonyellaで反応条件も同じであるが、粒径がNo. 1では2.8~5.6 mmと小粒であるのに対して、No. 3では9~11 mmの大粒となっている。この結果、残留強度 α は粒径の大きいNo. 3のほうがどの反応率においても大きくなる傾向が得られた。粒径が大きくなるに従い比表面積が減少することがこの結果をもたらしたと考えられる。このことから、ガス化反応に伴う粒コークスの劣化の進行度合いには粒径依存性があると考えられる。

(3) 反応条件の影響

No. 3 (●)とNo. 4 (▲)は炭種が同じGoonyellaで粒径も同じであるが、反応温度がNo. 3は1000℃でNo. 4は1200℃となっている。この結果、1200℃で反応を行ったほうが残留強度が高いことがわかる。CO₂ガスによるコークスのガス化反応において、高温ほど反応は塊表面に集中し、コークス内部はほぼ未反応の状態に保たれ、逆に低温では反応ガスは粒内に拡散しやすく反応様式がより均一になることが指摘されている^{5,14-17)}。Table 2に示すように1200℃では1000℃に比べて反応時間が著しく短くなっており、このことから、1000℃では内部まで反応が進行しやすく、1200℃では表面反応が支配的であると考えられる。1200℃では表面が優先的に反応し、内部まで反応が進行しなかったため、1000℃での反応に比べてFig.15で示したように残留強度 α が大きくなったと考えられる。

(4) 製造条件の影響

No. 3 (●)とNo. 5 (■)は粒径、反応温度は同じであるが製造条件が異なっており、No. 5は高密度成形コークスになっている。そのため、未反応状態でのコークス粒強度はNo. 5のほうが高い。これはTable 2に示した I^{600}_1 値からもわかるが、Fig.16に示した $WOC_{0.2}$ のワイブルプロットにおいて未反応のNo. 3 (○)とNo. 5 (△)を比較しても明らかである。そして、このワイブルプロットから、ガス化反応後の残留強度は同一反応率でもNo. 3 (●)よりNo. 5 (■)のほうが高い。成形コークスはTable 2に示したように高密度・低気孔率であるため、No. 4の場合と同じく表面反応が支配的となり、この結果、No. 3と比較して残留強度が

Fig. 16. Weibull plots of $WOC_{0.2}$ for the formed coke before and after gasification reaction.

Fig. 17. Weibull plots of $WOC_{0.2}$ for No. 7 cokes before and after gasification reaction.

高くなったと考えられる。

Fig.15のNo. 6 (◆)とNo. 7 (◎)は触媒添加コークスで、粒径や反応温度はNo. 3 (●)と同じである。Table 2に示した反応時間の比較から触媒添加により反応性が著しく向上していることがわかる。No. 6についてはNo. 5と同じく高密度成形試料であるが、Fig.16に示すように、事前触媒混合コークスであるため未反応試料の強度はNo. 5 (△)よりNo. 6 (□)のほうが低い。また、No. 7の強度はTable 2の I^{600}_1 値やFig.17に示した $WOC_{0.2}$ のワイブルプロットからわかるように、未反応のものでGoonyellaより若干低くなっている。そして、反応後の残留強度は反応性が向上しているにもかかわらず、Fig.15に示すように、No. 6, No. 7ともにNo. 3より高くなるという結果が得られた。触媒添加コークスは無添加のコークスに比べて反応様式が均一反応に近くなることが報告されている⁵⁾。したがって、触媒添加コークスでは内部まで均質に反応した結果、コークス表面部分のガス化率が同一反応率での無添加コークスに比べて低くなり、この結果残留強度は高い値を示したと考えられる。これら触媒添加コークスは高強度・高反応性コークスとして非常に有用であると結論された。

4. 結言

ガス化反応後コークスの強度劣化を定量的に評価するために、圧子力学試験および圧壊試験を行った。圧子力学試験では、粘結炭としてGoonyellaを、非微粘結炭としてEnsyuを試料とし各種力学物性（弾性率、降伏応力、圧入仕事）を計測し、ガス化反応に伴うコークス基質の劣化を感度よく評価することができた。反応に伴う力学物性の劣化挙動に関しては粘結炭と非微粘結炭の間に差異を認めることはできなかった。

粒コークス試料の圧壊試験においては、炭種、粒径、反応条件、製造条件が異なる多種の未反応およびガス化反応後コークスに対する試験を行い、試験結果のワイブル評価からガス化反応によるコークス粒劣化の定量評価を試みた。圧縮仕事に関する統計的解析からガス化反応に伴うコークスの残留強度 α を定義し、種々のコークス試料での残留強度の比較を行った。残留強度 α を用いることにより、ガス化反応に伴う強度劣化を感度よく評価することができ、ガス化反応とコークス強度低下に関する種々の知見が得られた。ガス化反応後のコークス粒強度を維持する方法として、(1)表面のみ反応させ内部に未反応層を残存させる、または、(2)コークス表面からのガス化率勾配をできるだけ小さくし内部まで均一反応させることの有効性が示唆された。

本研究は日本鉄鋼協会高強度・高反応性コークス製造技術研究会（平成18～20年、主査：三浦孝一京都大学教授）における研究成果をまとめたものである。

文 献

- 1) M.Sakai, R.Nishimura, M.Nishimura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 164.
- 2) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 3) S.Nomura: *J. Jpn. Enst. Energy*, **87** (2008), 374.
- 4) T.Ariyama, M.Sato, T.Sato, S.Watakabe and R.Murai: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 114.
- 5) S.Nomura, M.Naito and K.Yamaguchi: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 831.
- 6) S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *Fuel*, **83** (2004), 1771.
- 7) M.Sakai: *Acta Metall. Mater.*, **41** (1993), 1751.
- 8) M.Sakai, S.Shimizu and T.Ishikawa: *J. Mater. Res.*, **14** (1999), 1471.
- 9) M.Sakai and Y.Nakano: *J. Mater. Res.*, **19** (2004), 228.
- 10) M.Sakai: *Carbon Alloys*, Elsevier, Oxford (2003), 351.
- 11) S.Nomura, H.Ayukawa, H.Kitaguchi, T.Tahara, S.Matsuzaki, M.Naito, S.Koizumi, Y.Ogata, T.Nakayama and T.Abe: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 316.
- 12) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 823.
- 13) H.Orikasa, T.Kyogoku, I.Shimoyama and T.Anraku: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 272.
- 14) T.Kamijo, H.Iwakiri, J.Kiguchi, T.Yabata, H.Tanaka and M.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2012.
- 15) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 16) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 17) M.Kawakami, K.Murayama, M.Shibata, T.Takenaka and H.Toda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 252.