

コークスのガス化過程における炭素質構造変化および灰粒子挙動の解明

研究代表者 名古屋大学 未来材料・システム研究所 助教 植木保昭

1. 緒言

鉄鋼業の CO₂ 排出量は日本全体の総排出量の約 15% にあたり、製鉄工程からの CO₂ 排出量が製鉄所全体の約 70% を占めているため、特に高炉での温室効果ガスである CO₂ の排出量削減が急務となっている¹⁾。高炉において、CO₂ 排出量を削減する方法の一つが低コークス比操業である。しかしながら、低コークス比操業、つまり、高炉内において通気のための構造体の役割を果たしているコークスの使用量低下は、高炉内でのコークス層厚の減少を意味しており、さらには、高炉内でのコークスの反応負荷増大による強度劣化および摩耗をもたらし、この変化は高炉の安定操業の最も重要な指標の一つである通気性に大きな影響を与える。

コークスは高炉内を降下する過程において主に CO₂ によるガス化反応によって消費される。このコークス炭素質の消費に伴い、コークス内に散在していた灰粒子がコークス表面に現れ、コークス由来の粉として炉内に集積することでガス通気性を阻害する。また、コークス表面上の灰分はコークス間を流れる融液（熔融鉄およびスラグ）と反応することで融液性状（粘性、濡れ性など）を変化させ²⁻⁶⁾、液流れに悪影響を及ぼす要因の一つである。さらに、羽口から吹き込まれた微粉炭由来の灰分と反応することでレースウェイ奥にシェル層が形成され、高炉下部の通気性に大きな影響を与える^{7,8)}。このように、コークス中の灰分は高炉の安定操業に必要不可欠である炉内通気性に大きな影響を及ぼす要因の一つであるにもかかわらず、コークスのガス化反応過程における灰粒子の挙動については不明な点が多いことから、その詳細について解明することが重要である。

そこで本研究では、コークスのガス化反応過程におけるコークス炭素質構造の変化および灰粒子挙動の解明を目的とし、コークスのガス化実験を行った。また、比較のために空気雰囲気における燃焼実験も行った。燃焼実験およびガス化実験で得られた反応中断試料の断面組織を観察および画像解析することで、コークスのガス化挙動、さらに、コークスのガス化過程における灰粒子特性について実験的に検討した。

2. 実験方法

2. 1. 実験試料

本研究では、実験試料として実機のコークス炉で製造されたコークスを用いた。コークスの粒径は 10~20mm である。試料の工業分析結果および灰分の化学組成を Table 1 および Table 2 にそれぞれ示す。

Table 1 Properties of the coke lump samples

Sample	Proximate analysis (wt%:dry base)		
	VM	FC	Ash
Coke	1.7	87.0	11.3

VM : Volatile matter, FC : Fixed carbon

Table 2 Ash composition in the coke

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Coke	49.57	27.37	11.21	2.69	0.99	0.51	1.50	1.13

2. 2. 実験装置および実験手順

コークスの燃焼実験およびガス化実験に用いた縦型管状電気炉の概略図を Fig. 1 に示す。本装置は加熱部、反応管および計測部より構成されている。加熱はらせん型シリコニット発熱体で行っている。炉の温度は熱電対によって測定し、制御盤によってプログラムに沿って制御している。反応管は内径 60mm のアルミナ製の円管であり、反応管の上部と下部には冷却用の水冷ジャケットが装着されている。加熱部と反応管は一体型となっており、垂直方向に上下移動が可能である。計測部はパーソナルコンピュータと電子天秤で構成されており、電子天秤は反応管上部に設置してあり、最小秤量単位は 0.01g である。電子天秤の底面には、測定物を吊るして秤量できるようにフックがついており、そのフックに白金製のバスケットに入れた試料を吊るしている。ガス流量はマスフローコントローラにより制御している。反応管に供給する雰囲気ガスは反応管下部の水冷ジャケットに設けられたガス供給口より流入させている。また、電子天秤を排ガスから守るために、電子天秤にもシールガスとして不活性ガスである N₂ を供給している。

実験試料を白金製の試料ホルダーに入れて、所定温度に昇温しておいた電気炉を速やかに試料ホルダーの位置まで上昇させた。この際の雰囲気ガスは N₂ ガスである。試料が十分加熱され試料温度が安定し、コークス中の揮発分が十分放出した後、反応を開始させるために、雰囲気ガスを燃焼実験の場合は空気、ガス化実験の場合は CO-CO₂ 混合ガスに切り替えた。反応による重量減少（炭素質の消費）を電気炉上部に備え付けた電子天秤により連続的に測定した。この重量減少よりコークスの反応率（燃焼率、ガス化率）を算出した。反応率は下記の式により定義した。

$$X = \frac{\Delta W}{W_{FC}} \times 100 \quad (1) \text{ 式}$$

ここで、 X は反応率[%]、 ΔW は燃焼またはガス化実験でのコークス試料の重量減少量[g]、 W_{FC} はコークス試料中の固定炭素量 (FC) [g]である。また、所定の重量減少に到達したら、雰囲気ガスを N_2 ガスに切り替えて、燃焼反応およびガス化反応を停止させ、反応中断試料を作製した。

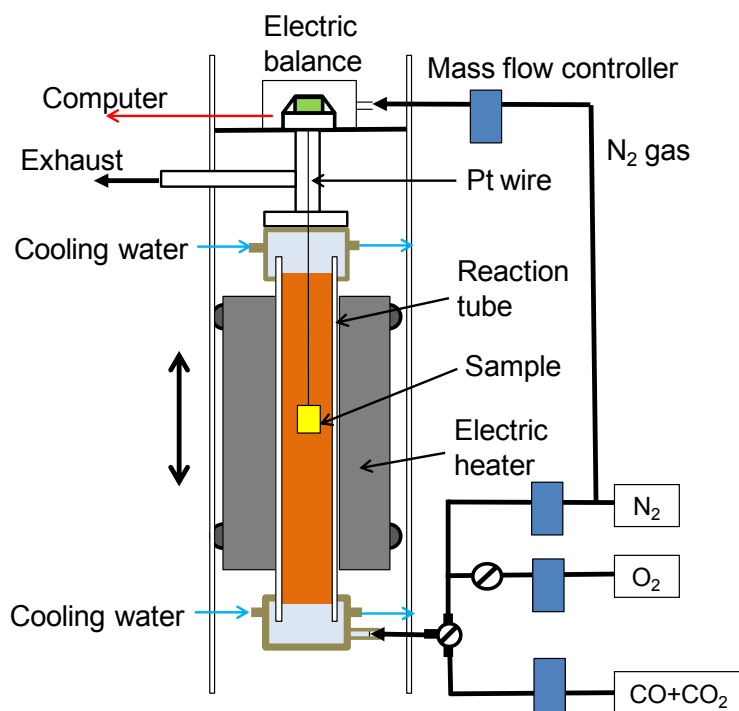


Fig. 1 Schematic of the electrically heated vertical tube furnace for coke combustion and gasification experiments

実験条件を Table 3 に示す。実験温度は 1673K、雰囲気ガスは燃焼実験の場合は空気、ガス化実験の場合は組成の異なる CO-CO₂ 混合ガスとした。反応率は 80% である。

Table 3 Experimental conditions

Conditions	Combustion	Gasification
Atmosphere	$N_2:O_2=80:20$	$CO:CO_2=75:25,$ $50:50, 25:75,$ $0:100$
Gas flow rate	4 L _N /min	
Furnace temperature	1673 K	
Reaction conversion	80 %	

2. 3. 灰粒子径および気孔率の測定方法

コークスの燃焼・ガス化実験後、デジタルマイクروسコープ（光学顕微鏡）により実験試料の外観を低倍率にて観察・撮影した。その後、コークスの燃焼・ガス化実験で得られた反応率 80%の反応中断試料および実験前のコークス試料をエポキシ樹脂により樹脂埋めし、真空含浸装置にて気泡を取り除くために真空引きを行い、樹脂の固化後、切断・研磨した。SEMによりこれらの断面組織を観察・撮影した。

Fig. 2 に一例として燃焼実験における反応率 80%の反応中断試料の断面 BSE 画像を示す。これは倍率 50 倍にて観察視野を少しずつ移動させて撮影した BSE 画像を組み合わせることで、コークス試料全体の BSE 画像となるように作製したものである。図中で白色部分が灰、明るい灰色部分が炭素質、黒色および暗い灰色部分が空隙および樹脂である。このように得られた観察面の反射電子画像（BSE 画像）を画像処理ソフトにより二値化処理することで灰粒子とその他（炭素質および気孔）を識別できるようにした。図中の二値化画像において、白色部分が灰を示している。この二値化画像を用いて、画像解析により個々の灰粒子の面積を測定し、真球と仮定して灰粒子の体積相当径を算出した。

また、灰粒子の粒子径測定の方法と同様に、コークス試料の気孔率を測定した。得られた観察面の反射電子画像（BSE 画像）を画像処理ソフトにより気孔とその他（炭素質および灰粒子）を識別できるように二値化処理を行った。得られた二値化画像を用いて、解析により気孔の面積を測定し、この気孔面積と試料断面積との割合から気孔率を算出した。

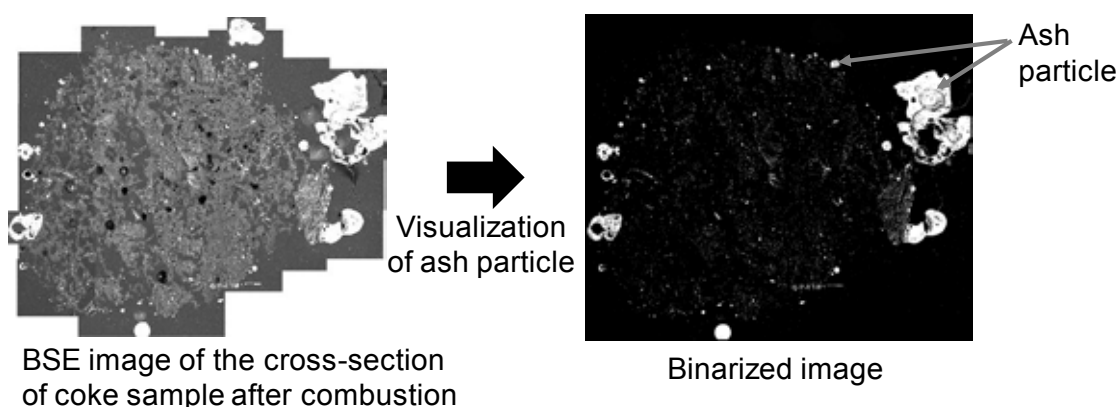


Fig. 2 BSE image and binarized image of the cross-section of coke sample after combustion

3. 実験結果および考察

3. 1. コークスの燃焼およびガス化過程における試料および灰粒子形状の変化

Fig. 3 に燃焼・ガス化反応過程のコークスの外観写真を示す。燃焼反応においては、

コークス表面に溶融した形跡のある球状の灰粒子が付着しているのが観察された。一方、 $\text{CO}:\text{CO}_2=50:50$ でのガス化反応においては、コークス表面に灰が付着している様子は観察されなかった。このように、本実験条件においては、コークスの燃焼・ガス化の反応および灰粒子挙動が大きく異なることが示唆された。また、同じ反応率、つまり、固定炭素の消費量が同じにもかかわらず、ガス化反応よりも燃焼反応の方が試料の大きさが小さいことから、反応によって炭素質の消費のされ方が異なるものと推察する。

Fig. 4 に燃焼・ガス化反応過程におけるコークス試料表面近傍の断面 BSE 画像を示す。図中で白色部分が灰、明るい灰色部分が炭素質、黒色および暗い灰色部分が空隙および樹脂である。燃焼反応においては、溶融・凝集した灰粒子がコークス表面に存在しているのが分かる。一方、 $\text{CO}:\text{CO}_2=50:50$ でのガス化反応においては、一部溶融した灰粒子が存在したが、燃焼反応のような灰粒子の凝集は観察されなかった。

Fig. 5 に組成の異なる $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス下におけるガス化反応過程でのコークス断面の BSE 画像を示す。図中で白色部分が灰、明るい灰色部分が炭素質、黒色および暗い灰色部分が空隙および樹脂である。 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス中の CO_2 割合が増加するとともに、試料径が小さくなっており、また、大きな灰粒子が多く存在している。

3. 2. コークスの燃焼およびガス化過程における灰粒子特性

Fig. 6 に原コークス（反応率 0%）および反応率 80%の試料中の灰粒子の粒径別体積割合を示す。原コークスと比較し、燃焼後のコークス（反応率 80%）では粒径の大きな灰粒子（ $100\mu\text{m}$ 以上）の割合が増加しており、燃焼反応においてコークス中の灰粒子の凝集が進行していることが分かる。一方、 $\text{CO}:\text{CO}_2=50:50$ でのガス化後のコークス（反応率 80%）は原コークスと比較して粒径の大きな灰粒子（ $100\mu\text{m}$ 以上）の割合が若干増加しているがほぼ同じ傾向を示した。

Fig. 7 に原コークス（反応率 0%）および組成の異なる $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス下におけるガス化反応過程で反応中断試料中（反応率 80%）の灰粒子の粒径別体積割合を示す。 $\text{CO}:\text{CO}_2=75:25$ でのガス化後のコークス（反応率 80%）は原コークスと同じ傾向を示したが、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス中の CO_2 割合が増加するとともに、原コークスと比較して粒径の大きな灰粒子（ $100\mu\text{m}$ 以上）の割合が増加しており、燃焼後のコークスと同様にガス化反応においてコークス中の灰粒子の凝集が進行していることが分かる。しかし、灰粒子凝集の進行程度は燃焼反応と比較してガス化反応では大きくない。これは Fig. 4 の断面 BSE 画像においてガス化反応では燃焼反応のような非常に大きな灰粒子が存在しないことから分かる。

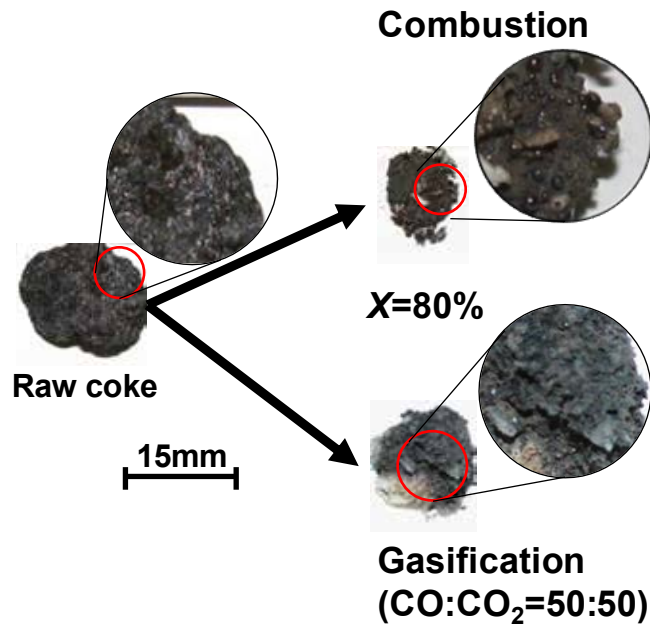


Fig. 3 External images of raw coke and cokes during combustion and gasification (CO:CO₂=50:50)

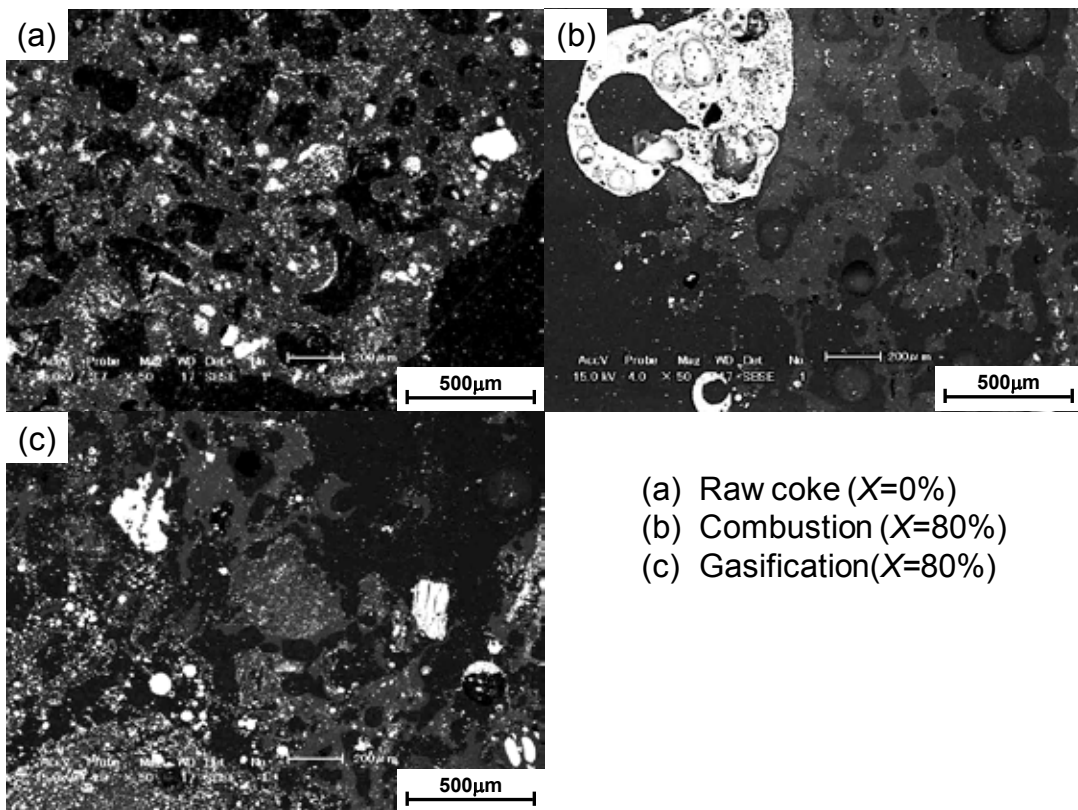


Fig. 4 BSE images of cross-sections in the vicinity of the surface of raw coke sample and of coke samples after combustion and gasification (CO:CO₂=50:50)

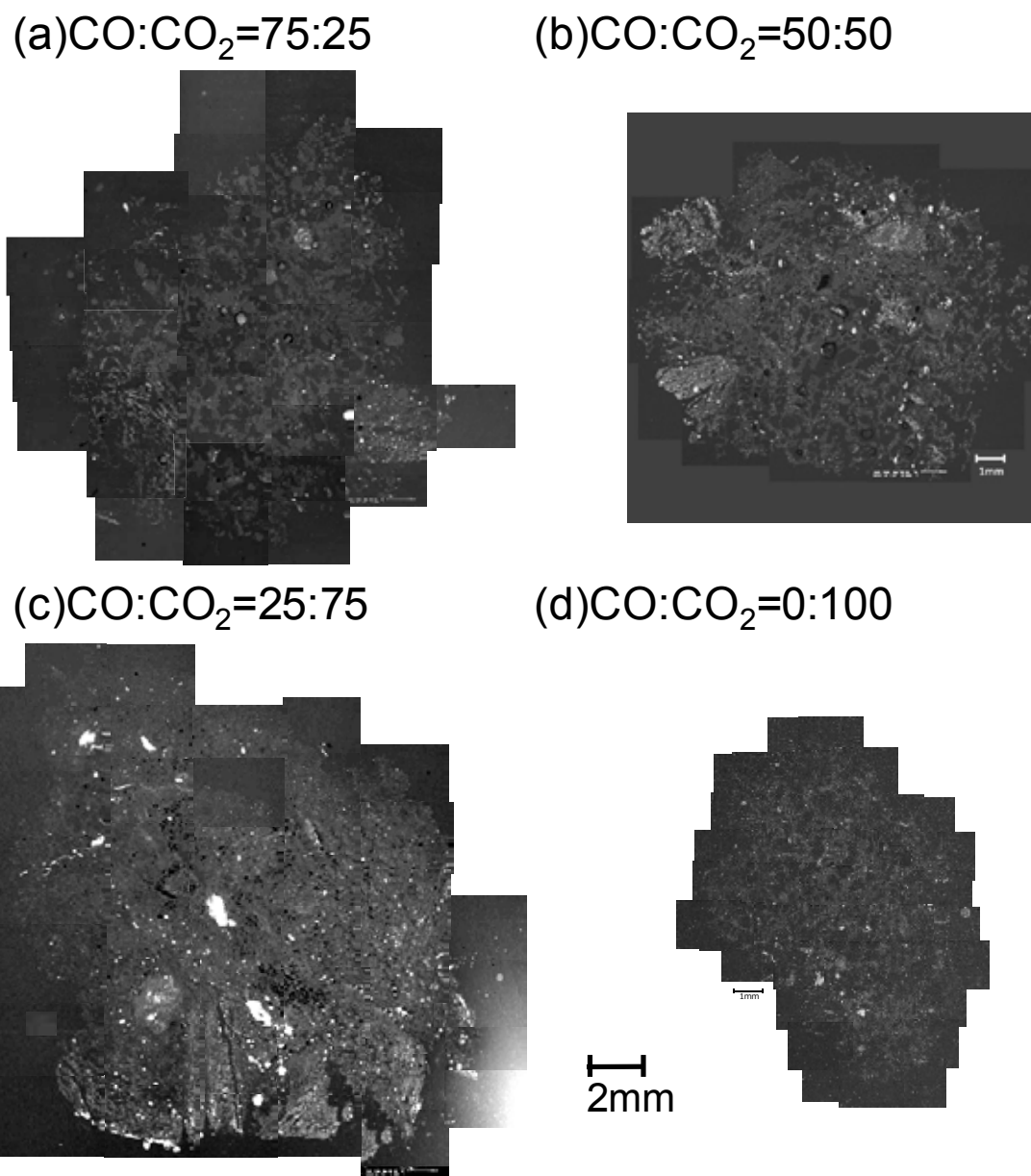


Fig. 5 BSE images of the cross-sections of raw coke and cokes during gasification

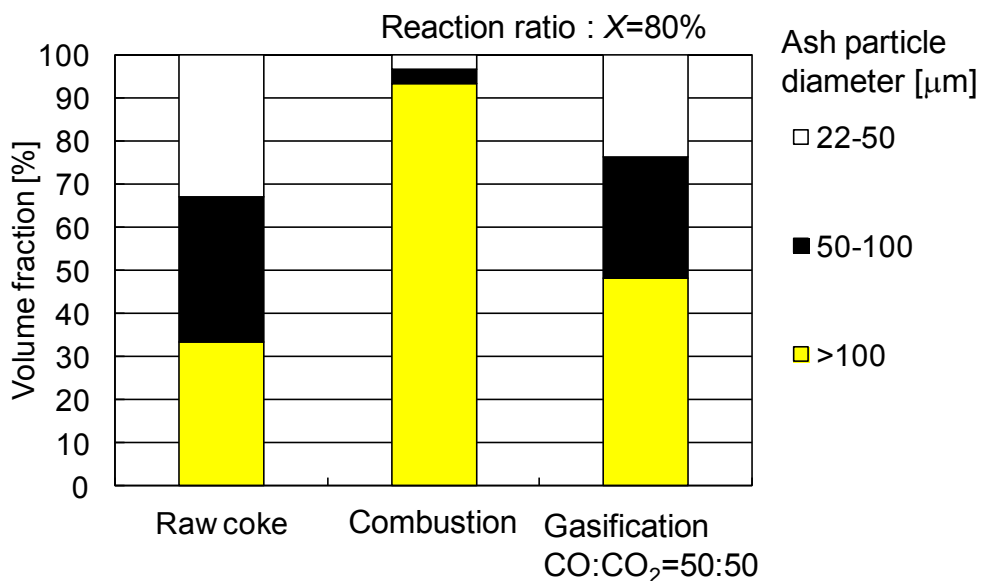


Fig. 6 Volume fraction of ash particles with each particle size for the raw coke sample and the coke samples after combustion and gasification (CO:CO₂=50:50)

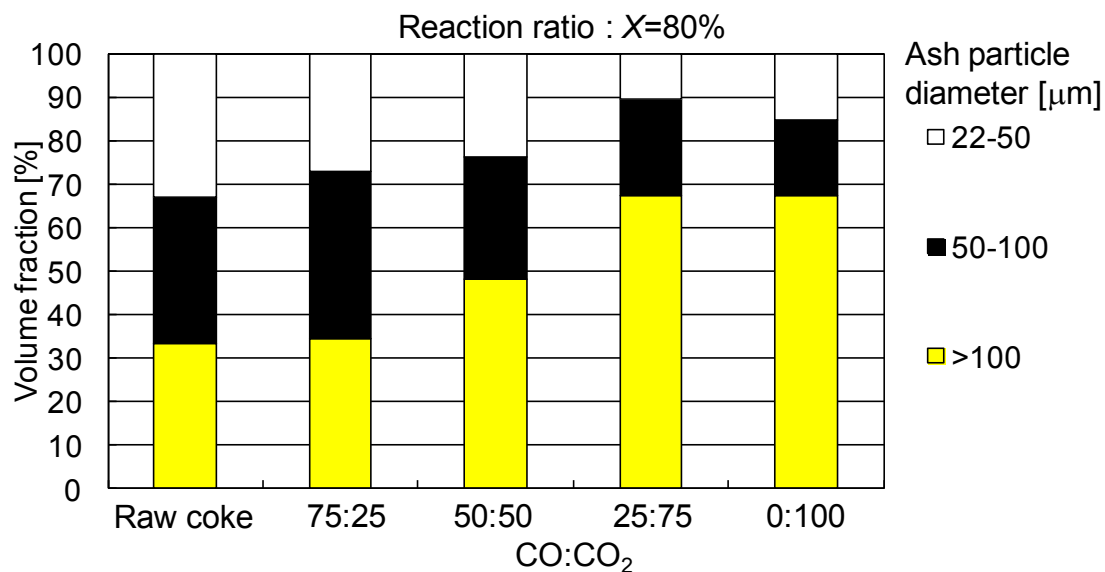


Fig. 7 Volume fraction of ash particles with each particle size for the raw coke sample and the coke samples after gasification experiments

3. 3. コークスの燃焼およびガス化過程における炭素質構造の変化

Fig. 8 に原コークス (反応率 0%) および燃焼・ガス下実験後のコークス試料 (反応率 80%) の気孔率を示す。原コークスおよび燃焼後コークス試料 (反応率 80%) の気孔率はそれぞれ約 31% および約 32% であり、燃焼反応によって気孔率は変化しな

った。一方、 $\text{CO}:\text{CO}_2=50:50$ でのガス化後のコークス試料（反応率 80%）の気孔率は約 40%と原コークスと比較して増加した。また、実験前後の試料径を測定することで収縮率を算出したところ、燃焼では約 46%であったが、ガス化では約 18%に止まった。同じ反応率、つまり、固定炭素の消費量が同じにもかかわらず、試料の収縮率が異なることから、燃焼ではコークス表面で炭素質が消費され、ガス化ではコークス表面のみならずコークス内部の炭素質も消費されることで、燃焼の収縮率がガス化よりも大きくなるものとする。これは燃焼とガス化における気孔率の差異からも示唆される。

これらのことから、燃焼およびガス化反応過程におけるコークスの灰粒子挙動が大きく異なり、燃焼反応の方がガス化反応と比較して反応過程における灰粒子の凝集が顕著であることが示唆された。この灰粒子挙動の差異は、燃焼反応およびガス化反応における炭素質の消費のされ方の相違に起因するものと推察する。また、ガス化反応における CO_2 割合の灰粒子挙動への影響については、 CO_2 割合が増加すると炭素質の消費挙動が燃焼反応における炭素質の消費挙動に近づくためと推察するが、今後、更なる検討が必要である。

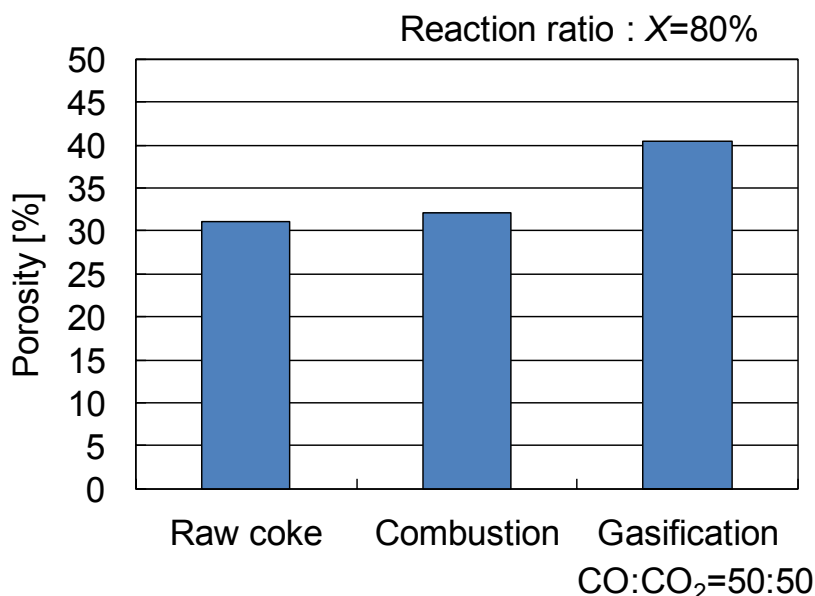


Fig. 8 Porosity for the raw coke sample and the coke samples after combustion and gasification ($\text{CO}:\text{CO}_2=50:50$)

4. 結言

コークスの燃焼およびガス化反応過程における炭素質構造および灰粒子特性の変化を実験的に検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 燃焼反応では、コークス表面に溶融・凝集した大きな灰粒子が存在した。
- (2) ガス化反応では、一部の灰粒子が溶融し、球状になっていたが、灰粒子同士の凝集はほとんど観察されなかった。
- (3) CO₂ 割合が増加すると大きな灰粒子の割合が増加し、灰粒子の凝集が進行した。
- (4) ガス化後のコークス試料の気孔率は原コークスおよび燃焼後のものと比較して 10%程度大きく、本実験条件においては炭素質の消費挙動がガス化と燃焼とで異なる。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より技術研究助成（2015 年度）の支援を受けて遂行された。記して深甚なる謝意を表する。

参考文献

- 1) T. Ariyama and M. Sato, *ISIJ International* 46(2) (2006) 1736-1744.
- 2) K. Ohno, S. Tsurumaru, A. Babich, T. Maeda, D. Senk, H. W. Gudenau and K. Kunitomo, *ISIJ International* 55(6) (2015) 1245-1251.
- 3) T. Matsui, N. Ishiwata, Y. Hara and K. Takeda, *ISIJ International* 44(12) (2004) 2105-2111.
- 4) M. W. Chapman, B. J. Monaghan, S. A. Nightingale, J. G. Mathieson and R. J. Nightingale, *ISIJ International* 47(7) (2007) 973-981.
- 5) F. McCarthy, R. Khanna, V. Sahajwalla and N. Simento, *ISIJ International* 45(9) (2005) 1261-1268.
- 6) F. McCarthy, V. Sahajwalla, J. Hart and N. Saha-Chaudhury, *Metall. Mater. Trans. B* 34B (2003) 573-580.
- 7) J.-K. Chung and N.-S. Hur, *ISIJ International* 37(2) (1997) 119-125.
- 8) Y. Shen, T. Shiozawa, P. Austin and A. Yu, *Minerals Engineering* 63 (2014) 91-99.