

塊コークスの CO₂ 反応による品質劣化

論文

西 徹*・原口 博*・美浦 義明*²Deterioration of Blast Furnace Coke by CO₂ Gasification

Tetsu NISHI, Hiroshi HARAGUCHI, and Yoshiaki MIURA

Synopsis:

The deterioration of coke in the blast furnace was taken as the change in coke size with the reaction between the coke and CO₂ gas. To clarify this reaction mechanism, a series of experiments were carried out, using apparatus for measuring coke strength after CO₂ reaction. The findings obtained are as follows:

- (1) The process of progress of the reaction between the coke and CO₂ gas can be analyzed by a single-particle model.
- (2) As a result, a homogeneous-phase model or an unreacted-core model may be considered to represent the reaction type of lump coke.
- (3) When coke contains a large amount of isotropic textures, the reaction proceeds at the surface. The type of this reaction is close to that represented by the unreacted-core model.
- (4) When coke has a high porosity, the CO₂ gas permeates the inside of coke lump along the pores. The type of this reaction is close to that represented by the homogeneous-model.
- (5) The difference between these two types of reaction depends on the matrix nature and structure of coke.
- (6) Based on the above findings, the conditions required of coke that is not readily reduced in size by CO₂ gasification are proposed.

1. 結 言

高炉の解体調査以降、コークスの熱間性状が重要視されはじめた。高炉内高温部におけるコークスの性状については、主に CO₂ との反応性^{1)~3)}について検討されている。しかし、実用上は高炉高温部における通気・通液性の面から、高炉下部における粒度維持が重要である。これに関する研究としては、原ら⁴⁾、羽田野ら⁵⁾ および館ら⁶⁾ の研究がある。

原らは、燃焼粉化装置を用い、1 100~1 200°C でのコークスの反応を論じ、コークスのような多孔固体における気・固反応をモデル化し、この反応の進行は、コークスのマクロ構造ならびに組織の CO₂ との反応選択性に関係しているとのべ、これらの特性値との関連の解明の研究が必要であるとのべている。また、羽田野らは、ソリューション・ロスによるコークスの粒径変化をコークスと CO₂ との反応による基礎研究と高炉々内のガス分布より炉内におけるガス化反応量を推定し、これをもとにコークスの粒径変化を検討している。一方、館らの研究は、1 400~1 500°C での反応量と反応後強度をコーク

スの種類をかえ、その挙動を検討している。

著者らは、コークス塊と CO₂ ガスとの反応によるコークスの粒径変化を高炉々内のカーボン・ソリューション反応が関与する 1 100~1 500°C の温度範囲で、その細粒化のメカニズムをコークスの基礎特性(構造と組織)を因子としてとらえ、

- ①温度別のコークスの細粒化機構の差異
- ②コークスの基礎特性によつて、それがどう変わるかに重点をおいている。今回は、その研究の一環として、反応後強度測定装置(CSR)を使用して、1 100°C での結果について実験・解析を行つた結果をまとめた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

CSR 指数測定に使用している試験装置¹⁾を使用した。Fig. 1 に反応炉、Fig. 2 に反応後試料の強度測定用 I 型ドラムを示す。

2.2 試料コークス

本研究に用いたコークスの性状を Table 1 に示す。これらのコークスを製造した時の配合原料特性は、通常

昭和 57 年 11 月 25 日受付 (Received Nov. 25, 1982)

* 新日本製鉄(株)第三技術研究所 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*² 新日本製鉄(株)第三技術研究所 工博 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Coke sample used.

	Proximate analysis (d, %)	Poreness										
		Ash	V.M.	T.S	D ₁₅ ^{iso}	JIS reactivity (AG)	MSI (%)	True specific gravity	Apparent specific gravity	Porosity (%)	Total pore volume (cm ³ /g)	Fine pore volume (cm ³ /g)
I	Conventional coke	11.4	0.6	0.61	83.5	22	31.8	1.93	0.98	49.2	0.502	0.145
II	Caking additives added coke	9.7	0.5	0.61	83.4	28	34.4	2.00	0.90	55.1	0.611	0.124
III	Formed coke	11.4	1.3	0.51	85.1	49	27.4	1.93	1.20	37.9	0.312	0.114

Optical texture (% Vol)					
Isotropic	Mosaic	Fibrous	Leaflet	Fusitlike	Anthracite
20.4	43.1	14.0	4.0	18.5	0
24.0	36.1	12.8	4.5	22.6	0
22.0	22.7	12.3	4.7	20.0	18.3

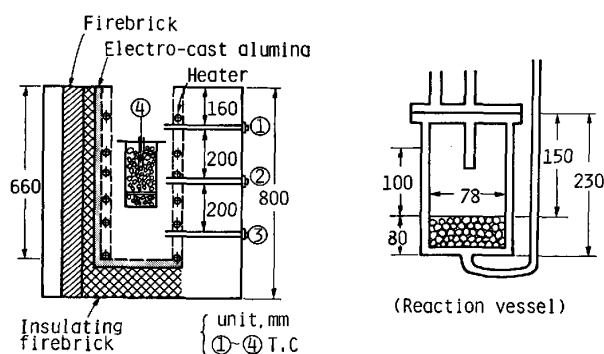
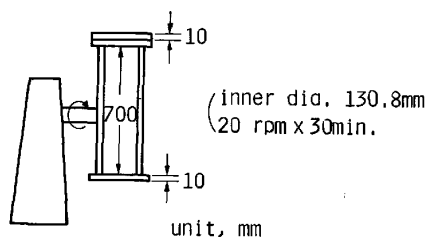
Fig. 1. Apparatus for CO₂ gasification.

Fig. 2. I type drum tester.

コークス(I) (V.M 28.3%df, log DDPM 2.45), 粘結材添加コークス(II) (V.M 31.1% df, log DDPM 3.08) および成型コークス(III) (V.M 25.1% df, log DDPM 0.7) で, コークスの組織, 構造等の違いによる反応過程の差を見るために, それぞれ特徴のあるコークスを選択した. Table 1 にみられるように冷間強度は, DI_{15}^{iso} が 83.4~85 と高炉用コークスの強度水準にあるが, コークスの基質性状といわれている JIS 反応性が 22 から 49 と 2 倍以上差があり, かつコークスの

気孔構造を代表する気孔率も 37.9~55.1% と大きく異なっていることがわかる.

2.3 CO₂ 反応条件

現在使用されている CSR 測定条件¹⁾を一応の基準として, つぎの条件で行った.

反応温度: 1100°C, CO₂ ガス流量: 5 Nl/min

反応時間: 25~240 min

2.4 実験操作

粒度 20±1 mm のコークスを 200 g をるつぼに入れ, 2.3 に示した条件でコークスを反応させ, 反応後の全重量および粒度分布を測定後, I 型ドラムに入れ 600 回転したのち, 試料コークスの粒度分布(篩目 15, 9.52, 5.3 mm) を測定した. その結果より, つぎの式にしたがつて, ガス化率と反応後強度を算出した.

$$\text{ガス化率}(RI) = \frac{200(\text{g}) - \text{反応後重量}(\text{g})}{200(\text{g})} \times 100(\%)$$

$$\text{反応後強度} = \frac{\text{I型ドラム処理後} > 9.52 \text{ mm重量}(\text{g})}{\text{反応後重量}(\text{g})}$$

$$\times 100(\%)$$

3. 実験結果

Table 1 に示した 3 種コークスについて CO₂ ガスとの反応進行状況を見るため, 反応時間を 20~240 min の間で変化した場合の反応時間によるガス化率, 反応後強度の変化状況を Fig. 3 に示した. この結果から,

①コークスの種類によつてガス化率が異なる.

②反応前の I 型ドラム強度 (I_{10}^{600}) が, ほぼ同じで

も反応時間が長くなるとガス化率に差を生じ、その結

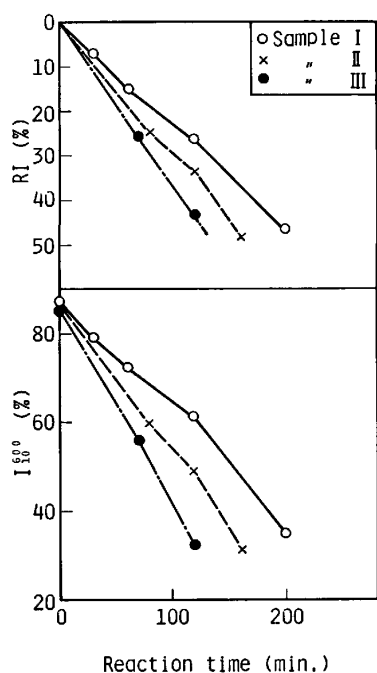


Fig. 3. Relation among reaction index, strength index, I_{100}^{90} and reaction time.

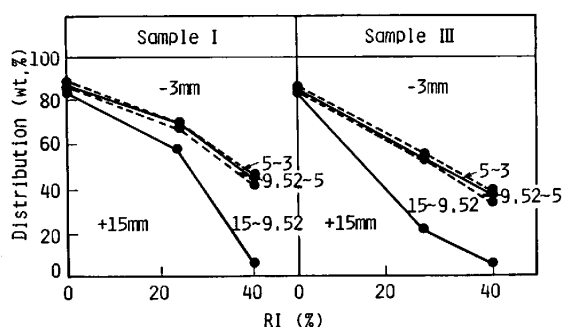


Fig. 4. Particle size distribution of coke after I type drum treatment.

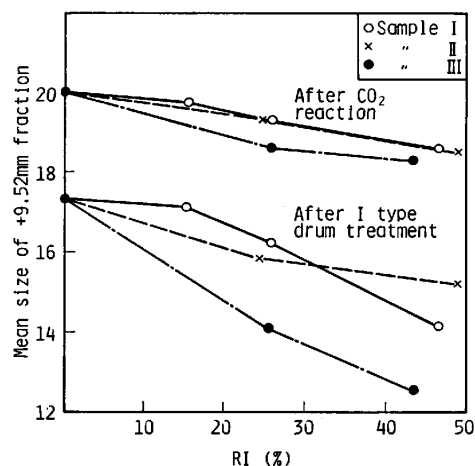


Fig. 5. Relation between mean size of +9.52 mm coke fraction and reaction index.

果反応後強度の差が拡大される。

ことがわかった。コークスの種類によるガス化率の差は、Table 1 にみられるようにコークス・カーボンの質（コークスの異方性組織）および気孔構造の差によるものと考えられる。

つぎに、この場合におけるガス化率と I 型ドラム処理後の粒度分布の関係を Fig. 4 に、ガス化率と I 型ドラム処理後 +9.52 mm 塊コークスの平均粒度との関係を Fig. 5 に示した。これらの結果からわかるように、ガス化率が 40% と進行しても、I 型ドラム後のコークスの粒度構成は、+9.52 mm の塊部と -3 mm の粉部より構成されており、中間粒 (9.52~3 mm) のコークスの量は少ない。また、ガス化率と同じでも、コークスの種類によって粒径変化の状況が異なる。

また、I 型ドラム処理後の +9.52 mm と -3 mm コークスの灰分含有量の変化をガス化率との関係で整理してみると Fig. 6 のようになり、-3 mm コークス部分の方がより多くガス化を受けていることが推定される。

4. 解析ならびに考察

4.1 解析方法

Fig. 6 に示した +9.52 mm コークスと -3 mm コークスの灰分量の増加状況からみて、コークスの CO₂ ガスによる反応は、主にコークス粒子表面からの反応と考えられるので単粒子モデルによって反応の進行過程を解析することにした。

1) 解析の前提条件

① 充填層反応での上下層のガス化率の差

CSR 測定装置は、充填層型の反応装置であり、その充填層厚は、粒度 20 mm のコークス 200 g を充填した場合、約 100 mm である。充填層型の反応の場合、上下層においてガス化率に差があり、厳密には、均一な反応形態として取り扱うには問題があるが、今回の試験範

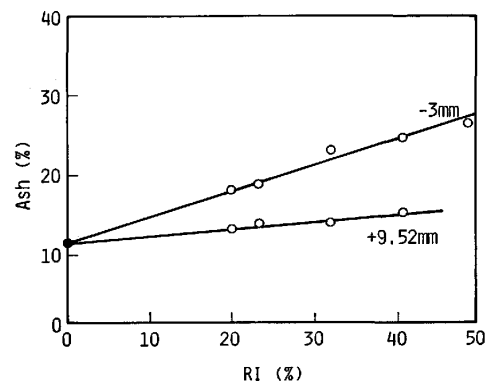


Fig. 6. Relation between ash content of coke and reaction index (Same coke).

囲では上下層のガス化率の差は最大 10% 程度であつた。そこで、解析にあつては、充填層全体で反応が均一に進行するものとして、全体の平均ガス化率の値を使用した。

②試料 200 g 中に含まれるコークスの粒子の数は、反応前後において反応量が大きくなると変化したので粒子数を実測して補正した。すなわち、前述したような反応の不均一性およびサンプリングの不均一性のため、反応後コークスの粒子数が減少するものと考えられるが、ガス化率 30% までは、粒子数に変化が認められないが、それ以上になるとコークスの粒子数が減少した。今回の解析では、+9.52 mm の粒子数 (n) を実測し 1ヶ当たりの重量を算出した。

③Fig. 4 の結果より、コークス粒子は CO₂ との反応後、I 型ドラム試験では、体積破壊は起こさず、表面からの摩耗のみによつて細粒化する。

④コークス粒子 (20±1 mm) は各粒子内、粒子間で均一であり見掛け密度に差はない。

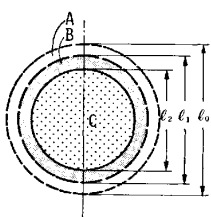
⑤単粒子モデルによつて反応進行過程を解析する場合、Fig. 7 に示すように反応部分を区分して取り扱う。

2) 反応進行状況を表す各種パラメータの計算法

Fig. 7 に示す A~C 各部分について、厚さ l_i 、各部ガス化率 G_i 、各部ガス化比 RI_i ($\sum RI_i = RI$)、各部ガス化寄与率 RI_i/RI , $i=A, B, C$ とすると、コークス粒子 1ヶについて Table 2 に示すような、各パラメータが求められる。

なお、つぎの 3 種の値は、各実験ごとに粒子集団全体についての実測値が求められる。

W : 試料量 (=200 g), n_0, n : 反応前後における粒



- A: Disappeared part by gasification at surface
- B: Disintegrated part -9.52mm by drum treatment after gasification
- C: Residual part +9.52mm by drum treatment after gasification
- l_0 : Particle diameter before gasification (=20mm)
- l_1 : Particle diameter after gasification (observed, mm)
- l_2 : Particle diameter after drum treatment (observed, mm)

Fig. 7. Reaction model of a single particle coke.

Table 2. Analyzing parameter for CO₂ reaction of a single particle coke.

Item Zone	Thick- ness (mm)	Weight before reaction (%)	Weight after reaction (%)	Weight after I type drum treatment (%)	Gasified amount (%)	Reaction index (%)	Ratio of reaction index (%)
A	l_A	W_A	-	-	G_A	RI_A	RI_A/RI
B	l_B	W_B	RW_B	-	G_B	RI_B	RI_B/RI
C	l_C	W_C	RW_C	IW_C	G_C	RI_C	RI_C/RI

子個数

$\sum^n IW_C$: I 型ドラム処理後 C 部の重量

$\sum^n (RW_B + RW_C)$: 反応後 (B+C) 部の重量

以下、これら各パラメータおよび関連する項目の計算式を示す。

① 反応前塊コークス粒子

- ・粒径: l_0 (=20mm)
- ・重量: W/n_0 ($=W_A + W_B + W_C$)
- ・体積: $V = 4/3\pi \cdot (l_0/2)^3$
- ・見掛け比重: $\rho = (W/n_0)/V$

② l_A, l_B, l_C

$l_A = (l_0 - l_1)/2, l_B = (l_1 - l_2)/3, l_C = l_2/2$

③ W_A, W_B, W_C

$W_A = 4/3\pi \cdot \{(l_0/2)^3 - (l_1/2)^3\} \cdot \rho$

$W_B = 4/3\pi \cdot \{(l_1/2)^3 - (l_2/2)^3\} \cdot \rho$

$W_C = 4/3\pi \cdot (l_2/2)^3 \cdot \rho$

④ RW_B, IW_C

$IW_C = \sum^n IW_C/n,$

$RW_B = \sum^n (RW_B + RW_C)/n - IW_C$

⑤ $G_A, G_B, G_C, RI_A, RI_B, RI_C$

・ A 部 $G_A = 100\%, RI_A = \{W_A / (W/n)\} \times 100$

・ C 部 $G_C = (W_C - IW_C) / W_C \times 100$

$RI_C = (W_C - IW_C) / (W/n) \times 100$

・ B 部 $RI_B = RI - (RI_A + RI_C),$

$G_B = \{(W/n) \times RI_B\} / W_B \times 100$

3) 反応進行過程のとらえ方

塊コークスと CO₂ ガスとの反応の進行過程を、上記計算により求めた。

① A, B, C 各部分の厚さ (l_A, l_B, l_C)

② 各部分の反応前に対するガス化率 (G_A, G_B, G_C)

③ 各部分のガス化率の全体に対するガス化比 (RI_A, RI_B, RI_C)

④ 各部分のガス化寄与率 ($RI_A/RI, RI_B/RI, RI_C/RI$)

の 4 指数を用い解析した。

4.2 反応時間一定の場合

Fig. 3 の実験結果をもとに前項のべた解析方法にしたがい反応時間 2 h の場合のコークス塊の反応進行状態を検討した。その結果を Table 3 に示す。この結果から、

①ガス化率 (RI) の大きいものほど、反応で消滅する A 部、I 型ドラム処理後 -9.52 mm の粉になる B 部の層が厚い。

Table 3. Results in case of 1100°C, 5Nl CO₂/min, 2h.

Sample	RI (%)	I ₁₀₀ (%)	A			B			C		
			ℓ _A (mm)	RI _A (%)	G _A (%)	ℓ _B (mm)	RI _B (%)	G _B (%)	ℓ _C (mm)	RI _C (%)	G _C (%)
I	26.0	62.6	0.4	11.5	100	1.5	11.2	31.7	8.1	3.3	6.2
II	33.7	49.4	0.65	17.8	100	1.58	8.4	22.5	7.77	7.5	16.5
III	43.2	32.7	0.85	23.5	100	2.9	19.0	38.4	6.65	0.7	2.7

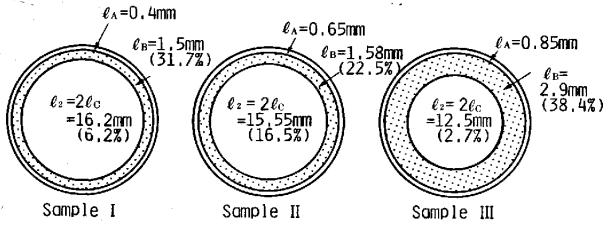


Fig. 8. Changes of particle diameter and reaction index of various coke by CO₂ gasification.

②反応の進行状況が、前述したように表面からの反応であることを示している。

③コークスの種類によつては、RI と各部の層厚の関係がやや異なる挙動を示すものがある。すなわち、試料Ⅲは RI に対し B 部が厚く、C 部の径が小さいことがわかる。

また、各種コークスの RI に対する各部ガス化寄与率 (RI_i/RI) の関係を見ると

①試料Ⅲについては、A, B 部が大半を占め、C 部はほとんど反応していない。

②試料Ⅱは、B 部の寄与率が小さく、かつ試料Ⅲとは逆に C 部の寄与率大きい。

さらに、各種コークスの各層 (A, B, C 部) それぞれのガス化率 (G_i) をみると、C 部のガス化状態が、コークスの種類によつて非常に異なっていることがわかる。すなわち、表面からの反応が優先し、かつ低度のガス化で崩壊してしまう試料(Ⅲ)と塊内部まで反応が進行するが、崩壊することなく +9.52 mm のコークス粒で残存する試料(Ⅱ)とがあり、試料(Ⅰ)はこの中間の状態である。この結果をコークスの粒径と各種のガス化状態で整理し、反応の進行状況を模式化して表示すると Fig. 8 のようになる。

4.3 反応率一定の場合

Fig. 3 に示した反応時間とガス化率 (RI) に関する実験結果から、各部ガス化率 (G_i) およびガス化比 (RI_i) を求め、Fig. 9, 10 に示す結果を得た。これらの結果をもとに、コークスの種類による CO₂ 反応の進行状況の差を明確に比較するために、ガス化率 (RI) 一定の反応進行状況を RI=20, 40% の 2 水準で求め

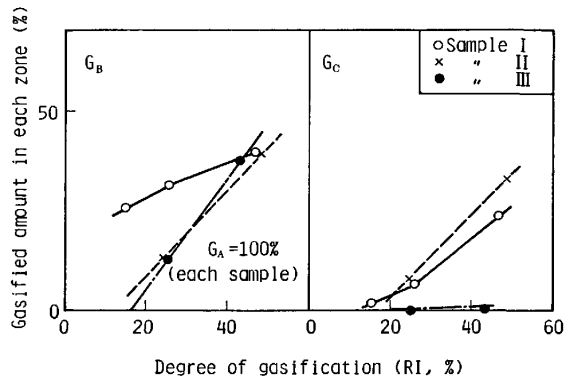


Fig. 9. Change of gasified amount (G_i) of each zone during CO₂ gasification.

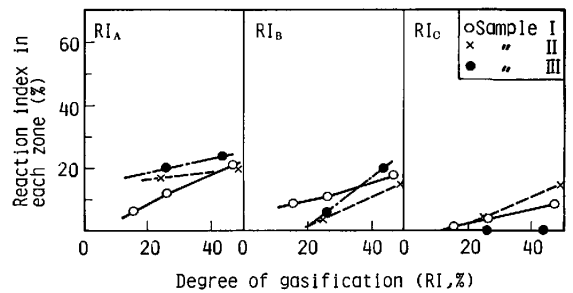


Fig. 10. Change of reaction index (RI_i) during CO₂ gasification.

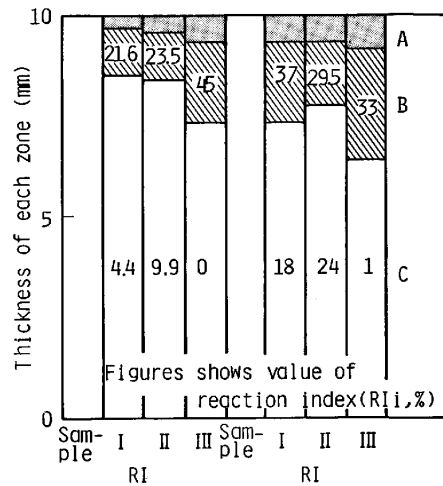


Fig. 11. Relation between reaction index and thickness of each zone.

Fig. 11 に示した。この結果からつぎのようなことがわかる。

①同一ガス化率 (RI) でも、コークスの種類によつて A, B, C 部の厚さが異なる。

②B 部の反応率は、コークスの種類によつて異なり、かつガス化率の増加に伴つて B 部の反応率が急激に進むコークスとさほど進まないコークスがある。

③C 部のガス化率は、コークスの種類によつて大きく異なり、試料(Ⅲ)のように B 部までの反応が支配的で C

部がほとんど反応していないコークス，試料(II)のようにC部への反応がガス化率の増加とともに進むコークスとがある。

4.4 コークス性状と塊コークスのCO₂ガスとの反応形態の関係

上述のようにコークスの種類によつてコークスとCO₂ガスとの反応形態に差がみられる。そこで，この差がどのようなコークスの性状に基因するかについて検討を行った。すなわち，コークスの構造を示す特性値として気孔率を，またコークスの基質特性を示す特性値として等方性組織の含有量 (Vol, %) を選び，これら両特性値と前述の A, B, C 部の厚さおよび各部ガス化率 (G_A , G_B , G_C) との関係がガス化率 40% の水準で検討した。この結果を Fig. 12, 13 に示す。これらの結果から，

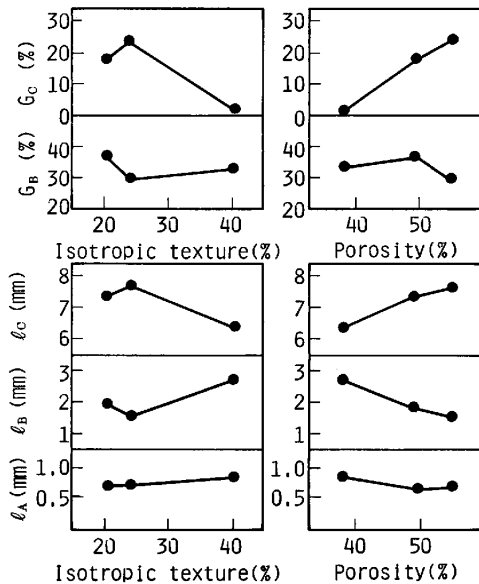


Fig. 12. Relation between parameters regarding reaction type and structural parameter of coke.

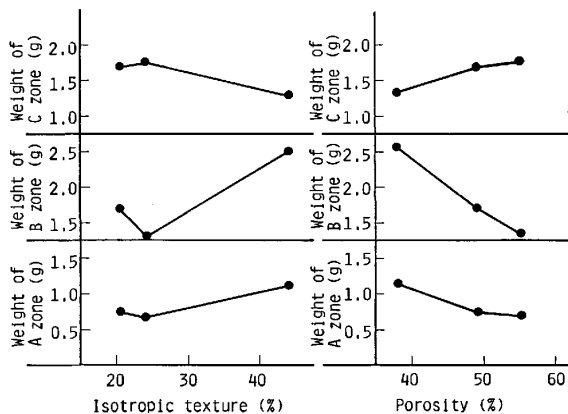


Fig. 13. Relation between quantity of each reaction zone of coke particle and structural parameter of coke.

Table 4. Relation between boundary reaction index and properties of coke.

Sample	Boundary RI based 600 rev. with I type drum (%)	JIS reactivity (AG)	Isotropic texture (%)	Porosity (%)	MSI (%)
I	21.6~18	22	20.4	49.2	31.8
II	23.5~24	28	24.0	55.1	34.4
III	4.5~2.7	49	40.3	37.9	27.4

つぎのようなことがわかる。すなわち，等方性組織の含有量の多いコークス (試料III) は，A部，B部の厚さが厚いことおよびA部，B部の重量変化から判断して表面からの反応が進んでいる。これは，コークスの光学的組織のうち等方性組織は一般にCO₂ガスとの反応を受けやすい^{8)~12)} ことに基づくものと考えられる。このように表面からの反応が大きいためC部 (中心部) のガス化率が低い。一方，気孔率の高いコークス (試料II) は，C部のガス化率が20数%と高いことより判断すると，CO₂ガスとの反応が表面からの反応だけでなく，ガスが気孔内を拡散してコークス塊内部へ浸透し，ガスとコークスとの反応が塊内部でもおこっていることを示している。それにもかかわらず l_C が大きいのは，Table 1 に示したように，試料(II)はコークス壁の強度を示すマイクロストレス指数が高いことによるものと考えられる。

つぎに，コークスをCO₂ガスと反応させた後，反応後コークスにある物理力を与え (今回は，I型ドラム600回転) た場合，-9.52 mm に粉化するB部のガス化率を限界反応率と呼ぶことにし，これがコークスの種類によつてどのように変化するかについて，今回の一連の実験結果を整理し，Table 4 に示すような結果を得た。限界反応率⁶⁾ に幅があるのは，ガス化率20%と40%の2水準の実験結果から算出したためである。この表にみられるようにI型ドラム600回転を基準とした限界反応率は，コークスの種類によつて大きく異なる。これが，コークスのどのような性質に依存するかについて検討するため，Table 4には各試料の性状のうち特徴あるものを併記した。この結果よりつぎのことがわかる。すなわち，限界反応率の一番小さい，わずかな反応で-9.52 mm に粉化してしまう試料(III)はJIS反応性が大きく，等方性組織含有量が多く，かつ気孔率が小さいことから判断して，このコークスは，CO₂ガスとの反応を受けやすいコークスであり，その反応形態は表面からの反応が支配的である。一方，コークス壁の強度を示すマイクロストレスの値が小さく，コークス壁の結合力が弱いため，ガスとの反応は表面からの反応が支

配的ではあるが、いつたんコークス塊内部がガスで多少とも反応を受けると、わずかな物理力に対して抵抗できなくなり崩壊してしまうため、限界反応率が小さいものと考えられる。

これに対し、限界反応率の一番大きいすなわち崩壊しにくい試料(Ⅱ)は、JIS 反応性、コークスの等方性組織含有量はほぼ中間値を示すが、ただ気孔率が 55.1% と高いことから、ガスとコークスとの反応が表面のみの反応に支配されるのではなく、ガスが気孔に沿って内部まで浸透し、塊内部でも反応が進行する。しかし、マイクロストレングスの値が高く、気孔壁の結合が強いため、コークス塊内部が反応を受けても一定の物理力に対してコークス塊が崩壊しない。このため、限界反応率が高いものと判断される。

このようにコークスの性質、構造の違いによつて、ガスとコークスの反応形態に差を生じ、その結果、外部からの物理力に対する抵抗が異なり、限界反応率に大きな差が現れる。

今回は、I 型ドラム 600 回転を基準として検討したが、この回転数の差によつて、限界反応率は異なるものと思われる。この点に関しては、今後の検討課題である。

4.5 CO₂ 反応によつて細粒化しにくいコークスの条件

コークスの高炉内における品質劣化を CO₂ ガスとの反応による粒径変化としてとらえ、CO₂ ガスとコークスの反応形態をコークスの種類をかえることによつて検討した。

一般に固体粒子と流体との反応には、2つのタイプ¹³⁾が考えられる。1つは、粒子全体が一様に反応してゆくタイプ(均一相モデル)と、もう一つは、反応界面が反応とともに粒子内部へ進行し、その反応界面より内側が粒子の中心まで未反応物であるタイプ(未反応芯モデル)の両者である。その概念図を Fig. 14 に示す。

コークスと CO₂ ガスとの反応に Fig. 14 に示した両

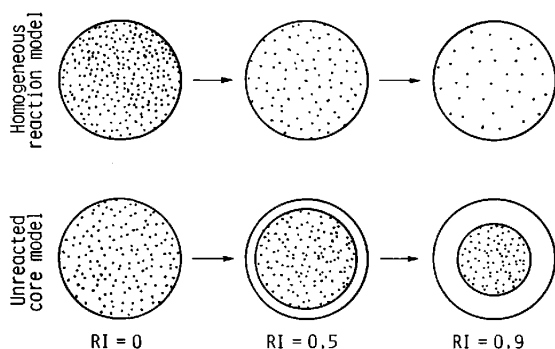


Fig. 14. Reaction model between solid particle and fluids⁷⁾.

モデルの考えを応用し、コークスの特性値(気孔・気孔壁構造、気孔壁カーボンの性質)との関係で整理し、“細粒化しにくいコークス”のイメージ像を作成した。

①未反応芯モデルで反応が進行するコークス



コークス基地の反応性が大きく、気孔率の小さいコークス(例:成型コークス)

②均一相モデルで反応が進行するコークス



気孔率大きく、気孔壁厚く、反応性の低いコークス

一方、高炉の操業上、この2つのタイプのコークスのどちらが望ましいかが重要である。この問題を現時点で議論することは難しく、今後の検討課題である。しかし、コークスの高炉における役割のうち、通気材としての役割が最も重要であると考えられるので、コークスの粒度と通気抵抗との関連で若干の検討を行つた。コークスの粒径、粉率と通気抵抗との関係式としては、児玉らが次式を報告⁹⁾している。

$$K = \left\{ (1/D_p)^{1.3} \cdot [(54 + 1.45h) + 38 \cdot F^{1.45}] \right\} \times 10^3$$

D_p : 5 mm 以上の平均粒径 (mm)

h : 5 mm 以上の粒径幅 (mm)

F : 5 mm 以下の粉率 (-)

K : 通気抵抗指数

この式を利用して、CO₂ ガス化反応に伴うコークスの粒径変化が、通気抵抗指数にどのように影響するかを各モデル別に計算し、Fig. 15 にまとめて示した。

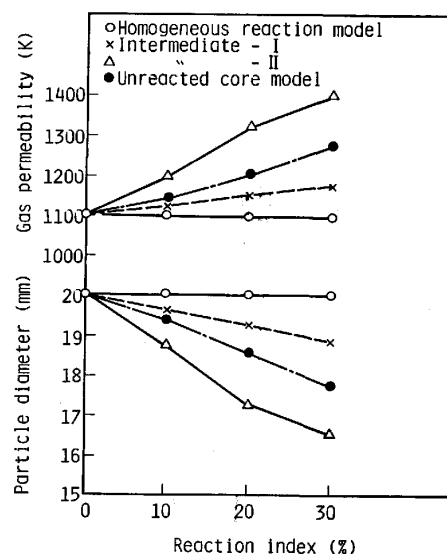


Fig. 15. Relation among particle diameter, reaction index and gas permeability at various reaction conditions.

ただし、つぎのような前提条件のもとに計算を行った。

- ① 均一相モデル：ガス化に伴う粒径変化はない。
 $D_p = 20 \text{ mm}$, $h = 0$, $F = 0$
- ② 中間相モデル-I：ガス化量の 1/2 は表面からの反応，残り 1/2 は粒子内反応，ただし，反応後この部分は粉化しない。
 $D_p = \text{ガス化量の } 1/2 \text{ 相当分の変化}$, $h = 0$, $F = 0$
- ③ 中間相モデル-II：ガス化量の 1/2 は表面からの反応，残り 1/2 は粒内反応，反応後この部分は粉化する。
 $D_p = \text{ガス化量の } 1/2 \text{ 相当分の変化}$, $h = 0$,
 $F = \text{ガス化量の } 1/2 \text{ 相当分}$
- ④ 未反応芯モデル：ガス化量は全量表面からの反応による。
 $D_p = \text{ガス化に伴って変化}$, $h = 0$, $F = 0$

この結果から判断すると、通気抵抗の面からみれば、均一相モデルの原粒径を維持したままで反応し、反応後の粒崩壊がないケースが一番すぐれている。今回の実験では、試料(II) (粘結材添加コークス) がこれに最も近い。コークスの特性によつて、 CO_2 反応がどのような反応過程をとるかが重要であり、この面の研究が今後の課題である。

5. 結 論

コークスの高炉内における品質劣化をコークス塊の CO_2 ガスとの反応による粒径変化としてとらえ、その反応機構の究明を目的として、CSR 測定装置を使用して実験を行い、つぎのような解析方法により解析した。

1) コークスの CO_2 ガスによる反応は、反応後・I型ドラム処理後の粒度分布が $+9.52 \text{ mm}$ と -3 mm に大別されることから考え単粒子モデルによつて反応の進行過程の解析ができる。この場合、下記の指数を用いた。

項目 層	厚さ (mm)	各部ガス 化率(%)	各部ガス 化比率(%)	各部ガス化 寄与率(%)
A	l_A	G_A	RI_A	RI_A/RI
B	l_B	G_B	RI_B	RI_B/RI
C	l_C	G_C	RI_C	RI_C/RI

その結果、つぎのような結論を得た。

2) 同一ガス化率でも、コークスの種類によつてA、

B、C 部の厚さが異なる。中心部 (C部) のガス化率もコークスの種類によつて大きく異なる。

3) 等方性組織の含有量の多いコークスは、主として表面からの反応が進むため、A部の厚さが厚く、中心部 (C部) のコークスの反応率が低い。

4) 気孔率の高いコークスは、ガスが気孔に沿つて塊内部へ浸透するため、塊内部でも反応が進行し、反応が塊全体でより均一に進む。

5) コークスの限界反応率 (I型ドラム 600 回転基準) は、コークスの種類によつて大きく異なる。すなわち、コークスの JIS 反応性 (異方性組織の含有量)、気孔率およびコークスの気孔壁の強度 (マイクロストレングス) に大きく影響される。

6) 以上の結果より、コークスと CO_2 ガスとの反応モデルとして、均一相モデル (SRC 添加コークスのような気孔率が高く、かつ気孔が大きく気孔壁の厚いコークスの反応形態) と未反応芯モデル (成型コークスのように反応性が高く、気孔率の小さいコークスの反応形態) を提案した。

7) CO_2 反応によつて細粒化しにくいコークスを提案し、これらの定量化の方向づけを行った。

文 献

- 1) 藤田英夫, 聖山光政, 西田清二: コークス・サーキュラー, 29 (1980), p. 218
- 2) 藤田英夫, 聖山光政, 西田清二: 燃料協会誌, 61 (1982), p. 109
- 3) 木庭敬一郎, 坂田康二, 井田四郎: コークス・サーキュラー, 28 (1979), p. 311
- 4) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1810
- 5) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1365
- 6) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 488
- 7) 原口 博, 西 徹, 西本慶二: 燃料協会誌, 61 (1982), p. 1066
- 8) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄: 燃料協会誌, 49 (1970), p. 744
- 9) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 本田英昌: 燃料協会誌, 48 (1969), p. 920
- 10) J. W. PATRICK, M. J. RAYNOLDS, and F. H. SHAW: Fuel, 52 (1973), p. 198
- 11) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 570
- 12) 宮川垂夫, 嵯峨三男, 谷原秀太郎: 燃料協会誌, 56 (1977), p. 337
- 13) 井本立也: 化学工学 (1969), p. 236
[日刊工業社]
- 14) 児玉惟孝, 仲 俊也: 私信