

© 1986 ISIJ

アルミナを擬似鉱石とした賦存状態の異なる
コークスの充填層内燃焼速度

論 文

葛西 栄輝*・大森 康男*²Combustion Rate of Coke at Different Existing States Prepared
by Fine Alumina

Eiki KASAI and Yasuo OMORI

Synopsis :

The combustion rate of coke in the course of iron ore sintering is one of the important factors which govern the temperature pattern in the sintering bed and resulting properties of the produced sinter in the blast furnace. It has been pointed out by Hida et al. that there are some kinds of existing states of coke in the sinter raw mixture, such as S, C and P types, and the existing states remarkably influenced the rate of coke combustion.

In this study, some quasi-granules, which were modeled S and P types, were prepared by using coke and alumina particles. The effects of melt formation and reduction and reoxidation of iron oxide, which occurred at the shell layer of the granules, on the coke combustion can be neglected. The combustion rates of coke in the bed packed with dense alumina spheres were measured by a sintering simulator system. On the other hand, a mathematical model for these coke combustions was developed by the application of the unreacted-core model. The calculated results of the combustion rates were compared with measured ones, in order to derive the combustion equations of the coke. The computed results and measured data, such as combustion rates and bed-temperatures, agreed fairly well at various preheating temperatures.

1. 緒 言

鉄鉱石の焼結過程において成品焼結鉱の性状に大きな影響を与える層内温度パターンは、焼結層内で進行する種々の反応による発熱と吸熱およびこれに伴う固・固あるいは気・固間の熱移動によつて決定される。中でも、コークスの燃焼はこれに伴う生成熱が大きいことより、焼結プロセスを支配する要因の一つと考えられる。従来、焼結プロセスの数学的モデルにおいては、焼結層内のコークス燃焼状態として炭素単一粒子を仮定¹⁾している。しかしながら、充填層中のコークスの燃焼は特に粒子表面温度の測定あるいは推定が困難であることから、種々のパラメーターを導入せざるを得ないのが実状である。

一方、焼結 mix 中のコークス粒子については種々の賦存状態をとることが指摘されており、肥田ら²⁾はこれらを“S” (Single), “C” (Composite), “P” (Pellet) の三つの type に分類し、S type 粒子の中で付着層がないコークス粒子を特に S' type とした。さらに、アル

ミナ粉を用いて、これら擬似粒子のモデル原料を作製し、アルミナ充填層内のコークス燃焼特性を調査した結果、燃焼速度および NO_x 転換率等は賦存状態による影響を大きく受けることを報告している。

著者ら³⁾は、既にアルミナ充填層内における S' type のコークス粒子の燃焼実験を行い、この結果を解析することによつて燃焼速度式を導出している。本研究では、さらにアルミナ微粉で作製した賦存状態の異なるコークスのモデル擬似粒子を使用して、アルミナ球との混合充填層内における燃焼速度を測定した。また、その結果に基づき S, P type コークスの燃焼について未反応核モデルを適用して解析を行い、それぞれの速度式について検討したので報告する。

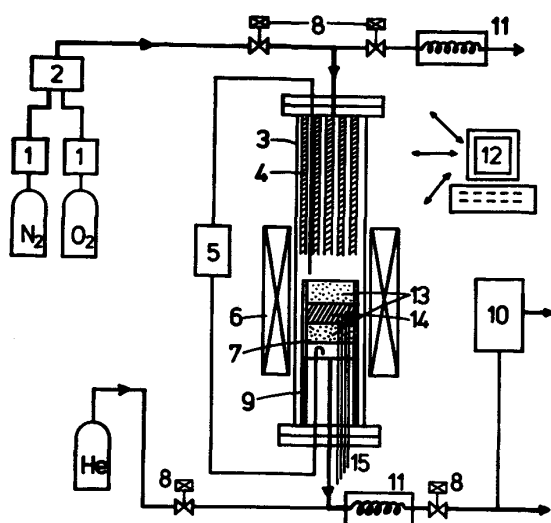
2. 実 験 装 置

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。本装置は既報⁴⁾によつて報告した焼結シミュレーターを改良、大型化したものであり、試料をセットした後の実験操作は層内温度の定常状態に対する確認作業を除き自動的に行われる。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 8 月 9 日受付 (Received Aug. 9, 1985)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)



1 Mass flow controller 2 Gas mixer 3 Outer alumina tube 4 Preheater for gas 5 Digital manometer 6 Infrared heater 7 Inner alumina tube 8 Solenoid valve 9 Water cooling copper tube 10 Infrared gas analyzer 11 Cooler for gas 12 Computer 13 Alumina bed 14 Sample bed 15 Thermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of a system for the simulation of sintering.

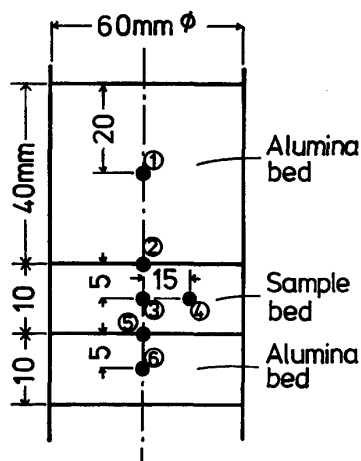


Fig. 2. Measuring positions of bed-temperatures.

反応炉本体には、ガス予熱用ヒーターと充填層の保熱を目的とした赤外線ヒーターをそれぞれ独立して備えている。Fig. 2 に各充填層の大きさや層内温度測定位置を示す。試料充填層の層高は 10 mm³⁾ とし、予熱ガス温度均一化のため、および微粉の落下を防止するために上下層にそれぞれ 40 mm、10 mm の層高に、直径 2 mm のアルミナ球を充填した。試料層は N₂ 气流中で所定温

度まで平均 50°C/min で加熱した。層内温度が定常に達したことを確認した後、流通ガスを N₂-O₂ (20%) 混合ガスに切り換え燃焼反応を開始させた。この時、充填層内部の温度分布は、層高方向、半径方向いずれの箇所においても目標予熱温度 ±8°C 以内であった。反応ガスに切り換えた後、約 5 min、層内温度 (6 点)、圧損、排出ガス中の CO、CO₂ 濃度を連続的に測定する。これら測定データはパーソナルコンピューター付属のディスクケット中に記憶され、オフ・ライン解析される。

3. 試 料

焼結原料中のコークス賦存状態のモデルの一つとして、燃焼中に、熔融、酸化、還元等の影響が無視できると考えられるアルミナ粉を使用して擬似粒子を作製し、実験に供した。肥田らの分類法²⁾を参考に、S, P type のミニペレットを作製した。C type については、P type 粒子の外周部にコークスが濃縮された場合と同様であり、解析手法も同じと考えられるため、省略した。Table 1 に S type の付着粉、および P type 作製に用いたコークス、アルミナ粉の粒度分布を示す。これらの微粉およびコークス粒子は、小型ディスクペレタイザー (直径: 50 cm, 30 rpm) 内で水分を加えながら Fig. 3 に示す 3 種類 (S-A, S-B, P) のペレットに造粒した。Photo. 1 にペレットの外観を示す。作製したペレットは崩壊を防ぐために水分を含んだままアルミナ球 (2 mmφ) と混合し、アルミナ反応管内に装入した。

4. 実験結果およびその解析

Table 2 に実験条件を示す。コークス配合量は約 0.1

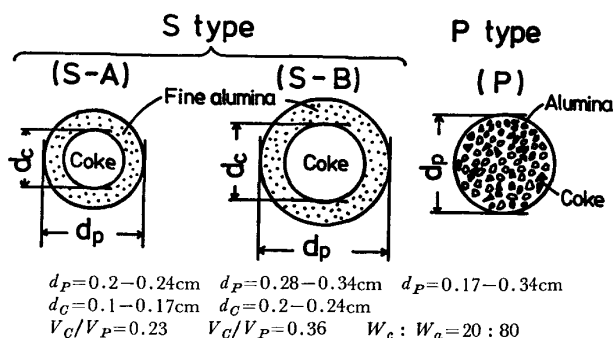


Fig. 3. Pellets prepared for experiment of coke combustion.

Table 1. Particle size distribution of coke and alumina powders (wt%).

(mm)	-0.044	-0.105	-0.149	-0.25	-0.35	-0.50	Mean size
Coke	6.5	8.1	26.5	28.8	30.1	—	0.19 mm
Alumina	10.3	3.3	13.6	15.9	33.6	23.3	0.26 mm

(g/cm³-bed) で、これは実機焼結 mix においてのおよそ 4 wt% に相当する。予熱温度は、3 レベルに変化させた。ガス流量は、80 Nl/min (線速度: 0.51 m/s) 一定とし、マスフローコントローラーにより制御した。

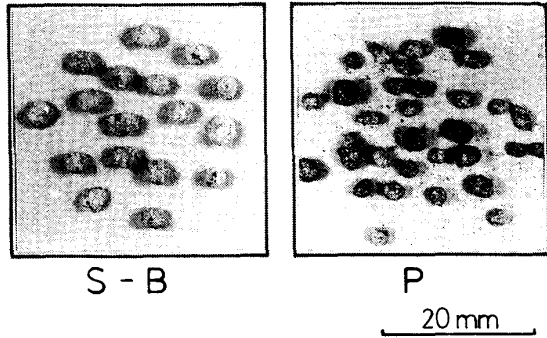


Photo. 1. Examples of various existing states of coke prepared for experiment.

Photo. 2 に、実験後の 試料を示す。低予熱温度の試料はもろく、取り出した際の粉化が見られるが、高予熱温度では、ペレットの形状に実験前との相違は認められない。このことは、ペレットの初期形状が、予熱温度によらず、実験中保持されていたことを示すものである。コークスは S-B の低予熱温度の場合を除き 残存していなかった。一方、圧損の測定結果より、既報⁴⁾ と同様の

Table 2. Experimental conditions.

Existing state of coke	S (S-A)	S (S-B)	P
Coke weight in bed	0.102	0.096	0.098 (g/cm ³ -bed)
Preheating temperature	770	770	845
	975	975	975 (°C)
	1095	1095	1095
Superficial velocity of input air	0.51[at 25°C] (m/s)		

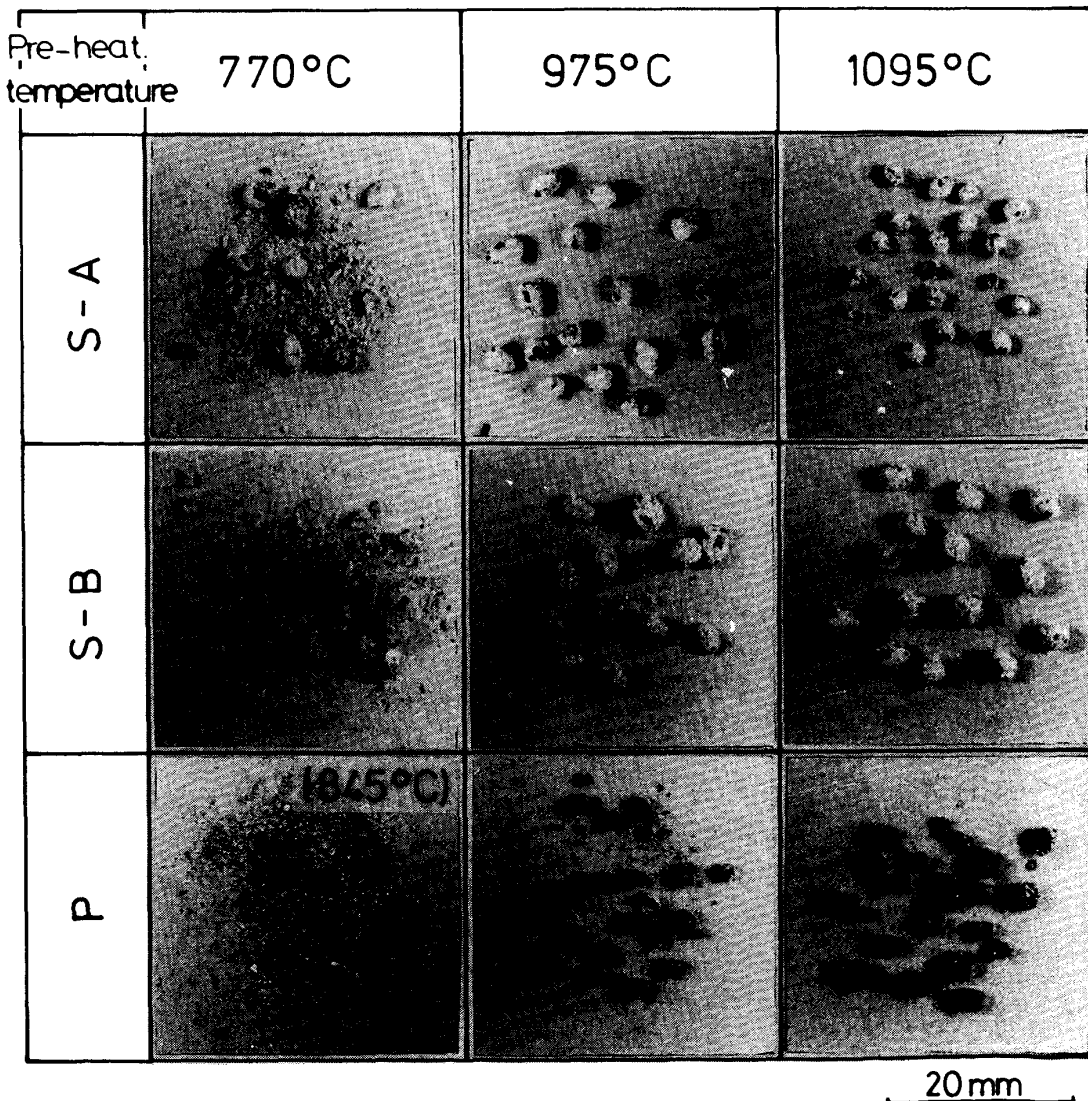


Photo. 2. Appearance of pellets after combustion.

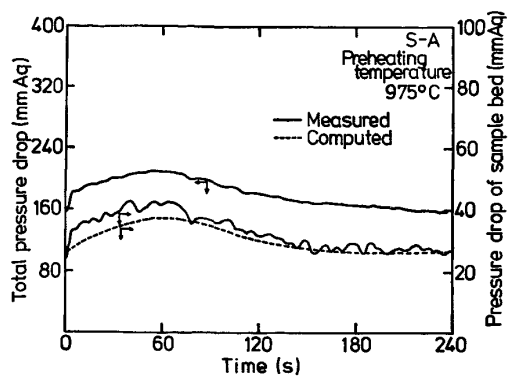


Fig. 4. Changes in measured and computed pressure drop of the beds with time.

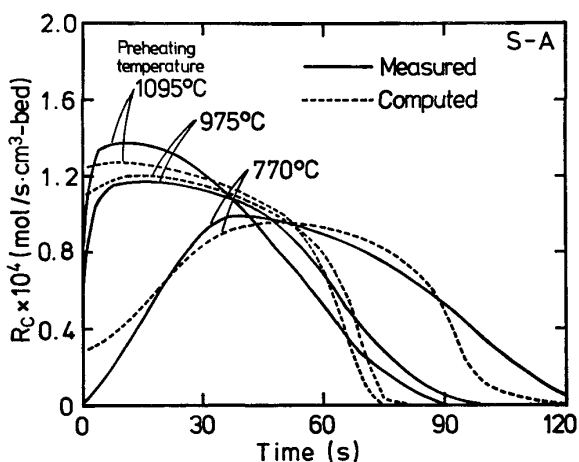


Fig. 5. Comparison between measured and computed changes in combustion rate of coke (S-A) with time at various preheating temperatures.

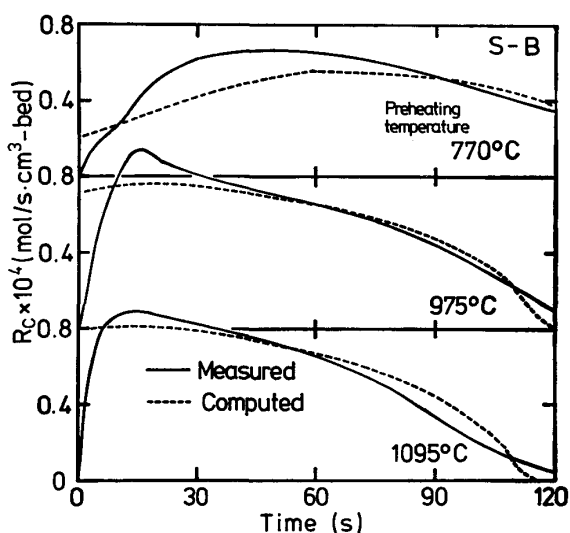


Fig. 6. Comparison between measured and computed changes in combustion rate of coke (S-B) with time at various preheating temperatures.

方法で試料層のみの圧損変化を求めた結果は、Fig. 4 に示すように粒径の変化をゼロとし、層内温度の実測値をガス温度として、ERGUN の式⁵⁾を用いて計算した圧損

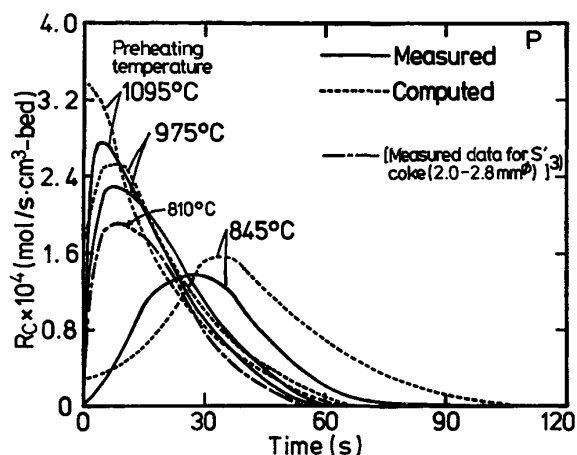


Fig. 7. Comparison between measured and computed changes in combustion rate of coke (P) with time at various preheating temperatures.

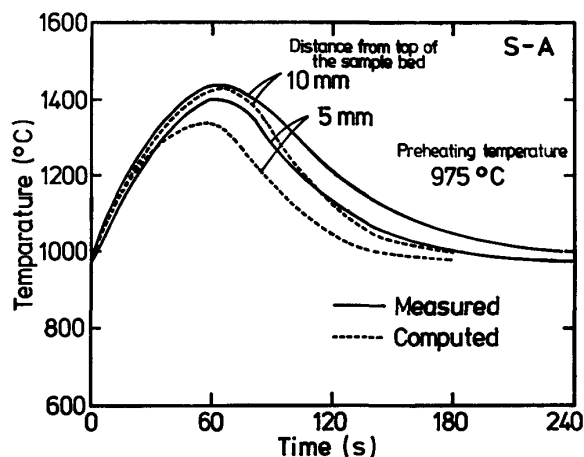


Fig. 8. Comparison of changes in measured bed-temperatures with those in computed solid temperatures (S-A).

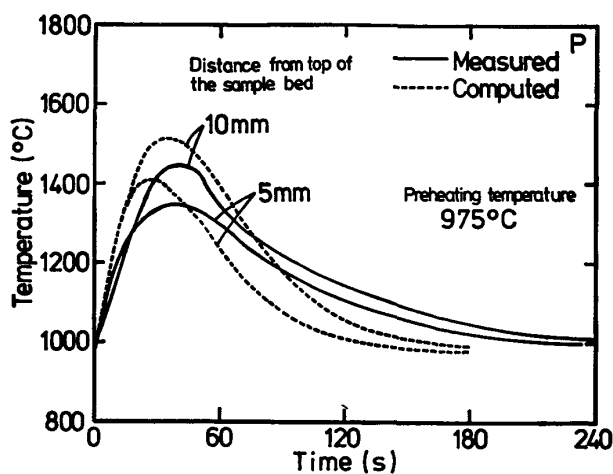
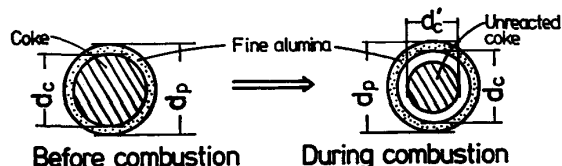


Fig. 9. Comparison of changes in measured bed-temperatures with those in computed solid temperatures (P).

と良く一致しており、これも燃焼中にペレットの粒径変化がないことを支持している。

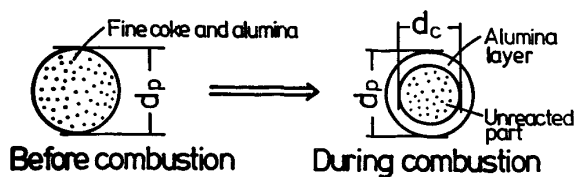
それぞれのミニペレットの燃焼実験より得られた燃焼速度変化を Fig. 5~7 に、また層内温度の経時変化の例を Fig. 8, 9 に示す。Fig. 7 には、予熱温度 810°C における S' type (2-2.8 mmφ) の燃焼速度についても合わせて示した。燃焼速度はいずれも同程度の粒径の S' type³⁾ に比較して小さく、三者の中で最も燃焼速度の大きい P type においても燃焼終了までの時間は、S' type の 2 倍程度を必要とする。また S type では、P type と比較して予熱温度が燃焼速度のピーク値へ与える影響が少なく、これは、S-B において顕著に認められる。層内温度は、コークス燃焼速度の影響を大きく受け、P type は S type と比較して、層内最高温度 (T_{max}) が高く、シャープな形状をしている。

充填層内の粒子の反応を取り扱う場合、粒子内の物質および熱の移動を非定常で解析することは、粒子内の有効熱伝導度等の物理性状の把握を必要とし、さらに膨大な計算量を伴うため、一般には困難である。また、S' type の燃焼に対しては、表面反応として解析が可能であつたことより³⁾、本研究では、S, P type の燃焼に対し未反応核モデルを適用し、注目する微小時間内では反応が擬定常状態を保つことと仮定して解析した。Fig. 10 に S type の燃焼モデルを示す。反応はコークス表面で起こり、燃焼による消失部分は空間となる。本モデルにおいては、総括反応速度定数 K_c^S は図中の(1)式により表すことができる。ここで、一般的な多孔質体内でのガスの拡散に対して適用されているようにアルミナ外殻粉層中のガスの有効拡散係数 D_s を空隙率 ϵ と迷官度 τ を用いて表すと、 $D_s = (\epsilon/\tau) D_g$ となる。 ϵ は、燃焼実験後のペレットについて測定可能であり、 $\epsilon_s = 0.29$ と求められた。また、化学反応速度定数は PARKER と HOTTEL による式⁶⁾を用いた。後述する数学的モデルにおいては、コークスの表面温度として固体の平均温度を用いているため、これを補正する目的として、化学反応



$$K_c^S = \frac{1}{\frac{1}{K_f} + \frac{d_p}{2D_s} \left(\frac{d_p}{d_c} - 1 \right) + \frac{d_p}{2D_g} \left(\frac{d_p}{d_c} - \frac{d_p}{d_c} \right) + \frac{d_p^2}{d_c^2 K_c Z}} \dots (1)$$

Fig. 10. Unreacted core model for combustion of S type coke.



$$K_c^P = \frac{1}{\frac{1}{K_f} + \frac{d_p}{2D_s} \left(\frac{d_p}{d_c} - 1 \right) + \frac{d_p^2}{d_c^2 K_c Y_c}} \dots (2)$$

Fig. 11. Unreacted core model for combustion of P type coke.

速度定数の項にパラメーター Z を導入している。Fig. 11 に P type の燃焼モデルを示す。コークス粉が燃焼したあとは、空隙になりアルミナ粉のみの層となる。同様に、総括反応速度定数 K_c^P は図中の(2)式により表すことができる。ここでもアルミナ粉層中の空隙率は測定でき、 $\epsilon_P = 0.514$ が求められた。 Y_c は反応界面でのコークスの存在する面積割合であり、空隙率、アルミナとコークスの見掛け密度および混合比より、 $Y_c = 0.33$ と計算される。

5. 数学的モデルによる各パラメーターの決定

本モデルは一次元、非定常モデルであり、コークス粒子の燃焼と気・固相間の伝熱のみに着目して基礎式を展開した。モデルの詳細は既報³⁾にて報告しているため省略する。基礎式中の総括燃焼速度 R_c は、S, P type について、それぞれ、

・ S type

$$R_c = n_c \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot K_c^S \cdot C_{O_2} \dots (3)$$

・ P type

$$R_c = n_c \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot K_c^P \cdot C_{O_2} \dots (4)$$

と表される。基礎式は特性曲線法により常微分化し、得られた連立微分方程式は Runge-Kutta-Gill 法により積分した。積分計算における時間方向刻み Δt は 1s、層高方向刻み Δz は 2mm とした。これより、試料層は層高方向に 5 分割して計算される。

(1), (2) 式中にはそれぞれ、 τ_s , Z および τ_P のパラメーターが含まれているため、本モデルによる燃焼速度の計算値が実測値と一致するようにパラメーターの値を決定した。その結果、S type について $\tau_s = 1.2$, Z = 2.6, P type について $\tau_P = 1.9$ が得られた。この値を用いて計算したコークスの燃焼速度変化を Fig. 5~7 に、固相温度の経時変化の例を Fig. 8, 9 にそれぞれ実測値と比較して示す。燃焼速度については、P type における低予熱温度の場合を除いて良く一致し、また、固

相温度についても実測された層内 2 点の位置における温度と変化の傾向が良く一致しており、本モデルの妥当性を示していると考えられる。

ここで、P type の低予熱温度の場合での不一致は以下のような理由によると推定できる。P type は、アルミナ粉層中の空隙が大きく、また反応初期ではその厚さも小さいため、燃焼反応がアルミナ粉層中における反応ガスの拡散律速となる温度が、S type に比較して高い。したがって、化学反応律速の領域が広く、コークスの表面温度が総括反応速度により大きく影響を与えることになる。本モデルにおいてはコークスの表面温度と固相平均温度との相違を考慮しておらず、しかも P type の反応速度が大きいため、この影響が顕著に表れたものと考えられる。しかしながら、実際の焼結ベッドの温度パターンにおいて昇温中に層内温度が 700°C~900°C である時間は極めて短いため、この不一致は無視できる範囲であると思われる。したがって、(1)、(2)式は、使用する擬似粒子の (ϵ/τ) を測定あるいは推定することによつて焼結プロセスの数学的モデルに各賦存状態におけるコークス燃焼速度式として直接適用することが可能であると考えられる。

6. 考 察

賦存状態の異なるコークス粒子の充填層内焼結速度についての研究例は少なく、これまで肥田ら²⁾による層高 50 mm のアルミナ球との混合層における測定結果の報告があるのみである。肥田らの実験と本実験とは、試料の大きさや付着粉層の厚さ等で若干相違があり、結果の直接比較はできないものの、S type が S' あるいは P type に比較して燃焼速度が小さいこと等の結果は一致している。また、鞭ら⁷⁾は P type のコークスについて、単一球における燃焼実験を行い Fig. 12 に点線で示した見掛けの化学反応速度定数を報告している。同図には、本研究の解析に用いた見掛けの化学反応速度定数 ($K_c \cdot Y_c$) の値も比較して示した。両者は、その傾きが異なっており、低いコークス燃焼温度範囲 (1300°C 以下) においては鞭らの値が大きくなっている。この相違は鞭らの実験においてその性格上、熱収支をとることが困難であり、燃焼に伴う粒子温度変化の考慮ができないために粒子温度が一定であるという条件で解析していることに起因していると考えられる。

本実験においても燃焼中のコークス粒子の温度測定は困難であり、その推定に対しても現時点ではさらに多くのパラメーターの導入が必要となると考えられるため固相温度と同一として解析を行つている。通常、コークス

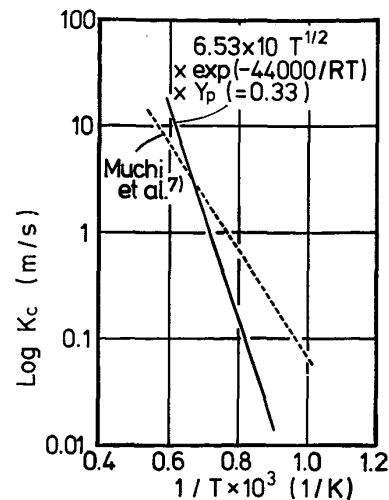
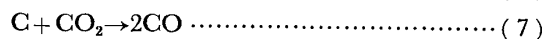
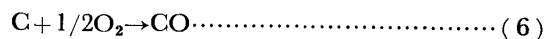
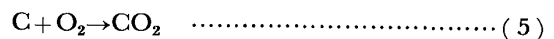
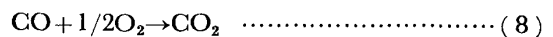


Fig. 12. Relation between rate constant of chemical reaction for P type coke and temperature.

の燃焼時に粒子の表面では



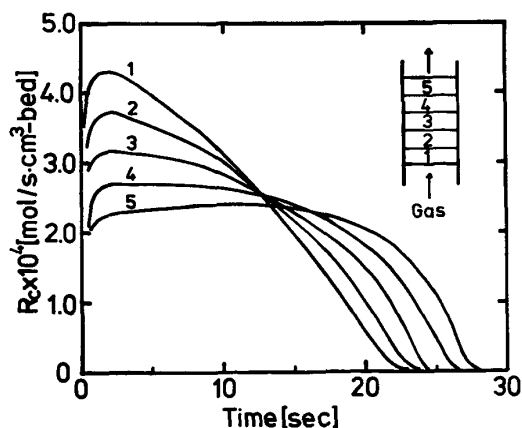
の三つの反応が起こり得ると考えられるが、いずれが優先的に起こるかについてはいまだ検討の余地が残されている。これについて AYLING と SMITH⁸⁾ は微粉炭の燃焼について粒子の温度測定結果をもとに(6)の反応が起こると報告している。また、WYNNYCKYJ と BATTERHAM⁹⁾ は気相中に分散させた炭材において 1000°C 以下では(5)の反応が起こり 1100°C 以上では(7)の反応が優先するとしている。S および P type のコークスでは、上記炭材に比べて反応ガスの拡散が支配的になるため、高温においてはコークス表面に到達する O₂ 濃度が低くなり(7)の反応がより進行しやすくなることも考えられる。さらに、気相では反応(6)、(7)より生じた CO について、



の反応が起こる。この反応は、本実験で用いた S および P type のコークスにおいてはそれぞれコークスの外周、燃焼完了層のアルミナ粉層にても進行すると考えられる。燃焼時のコークス表面温度は、(5)~(8)で示される反応の速度およびそれに伴う発・吸熱とガス・コークス表面間の熱伝達、粒子内の熱伝導、輻射等複雑な要因により決定されるため、その推定は極めて困難である。しかし、低温においては比較的大きな発熱を伴う(5)、(6)の反応が起こり、(8)の反応もこれに加わることを考えれば、擬似粒子温度が燃焼に伴い他の非燃焼粒子と比較して上昇することは明らかと考えられる。本解析の結果得られた、反応速度定数 K_c に乗ずるパラメーター

の値は S' type において 10.3³⁾, S type において 2.6, P type において 1 であり, この値から燃焼初期におけるコークス表面温度と固相平均温度との差は S' が最も大きく次いで S, P の順であることが推察される. これは S' type が燃焼速度が大きく (5), (6) の反応がコークス表面にて進行するため蓄熱も進むのたいてして, P type ではコークス粒子が小さく 1 粒子あたりの燃焼継続時間が短いことと, 燃焼熱が周囲のアルミナ微粉に移行してしまふことによつてコークス自体の温度が上昇しにくいと考えられる. 一方, S type はコークス粒子の周囲にあるアルミナ粉層によつて他の type より粒子外部への伝熱抵抗が大きいために, 燃焼速度が最も小さいにもかかわらず S' と P の中間の値となると考えられる.

焼結層の圧損, すなわち層内通過ガス流量を決定する主要因として, 層内温度パターン他に層高方向における高温帯の幅が考えられ, これらは, コークスの燃焼速度の影響を強く受ける. そこで試料層 (10 mm) を層高方向に 5 分割し, それぞれにおけるコークス燃焼速度を比較した. Fig. 13 は, 既報³⁾にて報告した S' type の場合であり, Fig. 14 は本実験における S type の場合である. S' type では燃焼速度が大きいため下流側の各層におけるガス中の酸素濃度が減少し, 上下層で燃焼速度の大きな差を生じる. しかし, S type では相対的に上下層での酸素濃度差は小さく, 燃焼速度はほぼ一致している. これを焼結層内に当てはめて考えると, S type のコークスを使用することによつて燃焼帯の幅が広がることになる. もちろん, 焼結プロセスは, 高温帯の幅が広がると圧損が上昇し通過ガス量が減少するため供給酸素量が減少するという自己制御機能を持つと考えられ,



Coke : 1.0-2.0mm (S'type)
Preheating temp. : 1010°C

Fig. 13. Calculated combustion rates of coke in five position of sample bed³⁾.

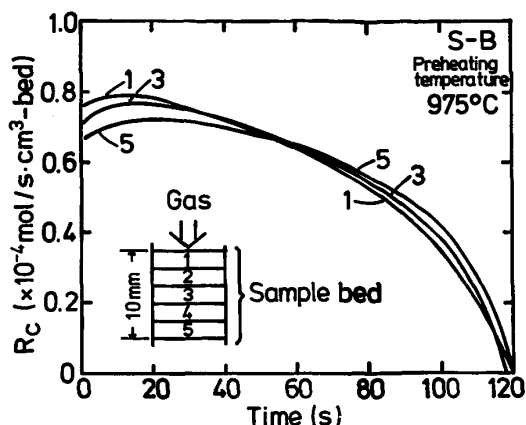


Fig. 14. Computed combustion rates of coke in three positions of sample bed.

詳細に検討するためには総合的なシミュレーションを行うことが必要である.

7. 結 言

アルミナ粉で作製した賦存形態の異なるコークスのモデル擬似粒子 (S および P type) を使用して, アルミナ球との混合充填層内における燃焼速度を測定した. また, それぞれの擬似粒子の燃焼反応に未反応核モデルを適用し, 燃焼反応およびガスと固体の熱伝達を考慮した数学的モデルを展開して計算結果と測定結果と比較した. 得られた結果を次に述べる.

(1) 賦存状態は, 充填層内のコークスの燃焼速度に対し大きな影響を与える. とくに S type の燃焼速度は S' type に比べて極めて遅い.

(2) 付着粉の溶融がない場合, 燃焼速度は P, S type 共に未反応核モデルにより推定が可能である.

(3) S type の燃焼においては, (1) に伴つて, 層通過ガス流量, コークス粒度, 配合量一定の条件下では, S' type の場合より燃焼帯の幅が層高方向へ広がる. これは, 焼結層内において高温領域が拡大することを意味し, コークスの賦存状態が焼結ベッドの圧損にも影響を与えることを示唆する.

終わりに, 焼結シミュレーターの子熟炉の設計に御協力を賜つた西村工業株式会社向井勇司氏に感謝いたします. また, 本研究は昭和 58 年度科学研究費試験研究

(1) (59850108) により行われたものであることを付記し, 補助金の交付を賜つた文部省に感謝いたします.

記 号

- C_{O_2} : 気相中の O_2 濃度 (mol/cm^3)
 D_g, D_s : 気相中のガス分子拡散係数, アルミナ粉層内のガス分子有効拡散係数 (cm^2/s)
 d_c : コークスの初期粒径 {S type}, 反応界面の直径

$\{P \text{ type}\}$ (cm)
 $d_{C'}$: 未反応コークスの粒径 (cm)
 d_P : 擬似粒子の平均粒径 (cm)
 K_C : 化学反応速度定数 (cm/s)
 K_C^P, K_C^S : P および S type における総括反応速度定数 (cm/s)
 K_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
 n_C : 充填層中のコークス粒子数 ($1/\text{cm}^3\text{-bed}$)
 R_C : コークス燃焼の総括反応速度 ($\text{mol/s}\cdot\text{cm}^3\text{-bed}$)
 Y_C : 反応界面におけるコークスの存在割合 (-)
 Z : パラメーター
 $\varepsilon_P, \varepsilon_S$: P および S type のアルミナ粉層内空隙率 (-)
 τ_P, τ_S : P および S type のアルミナ粉層内迷宮度 (-)

文 献

1) 例えば樋口充蔵, 鞭 巖: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1171

- 2) 肥田行博, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 梅津善徳, 飯田孝司, 宇野成紀: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 400
- 3) 葛西栄輝, 武富洋文, 大森康男: 東北大学選研彙報, 40 (1984), p. 61
- 4) 葛西栄輝, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1567
- 5) S. ERGUN: Chem. Eng. Progress, 48 (1952), p. 89
- 6) A. PARKER and H. C. HOTTEL: Indust. Eng. Chem., 28 (1936), p. 1334
- 7) 鞭 巖, 堀尾正毅, 桑原 守: 高品質焼結鉍製造のための実時間ヒートパターン制御法の開発, 昭和 58 年度科学研究費研究成果報告書 (1984 年 3 月)
- 8) A. B. AYLING and J. W. SMITH: Combustion and Flame, 18 (1972), p. 173
- 9) J. R. WYNNYCKYJ and R. J. BATTERHAM: 4th Int. Symp. Agglomeration, Tronto, Canada (1985), p. 957