

//////////
論文
 //////////

ガス化反応下での衝撃によるコークスの粉化挙動

岩永祐治*・高谷幸司*²

Disintegration of Coke by Mechanical Impact under Gasification Reaction

Yuji IWANAGA and Kouji TAKATANI

Synopsis:

In order to clarify the behavior of fines in blast furnace, fundamental experiments were performed on the disintegration of coke during gasification reaction accompanied by mechanical impact.

The following results were obtained:

- (1) Coke fines of high ash content are generated with the progress of gasification, which suggests the close correlation between generation of coke fines and gasification.
- (2) Generation of coke fines increases remarkably when the mechanical impact strength is beyond a critical value.
- (3) Reaction temperature, gas composition and coke size also affect the generation of coke fines by varying the rate of gasification.

A mathematical model is made using the rate equation of coke fine generation deduced from the experimental results. The calculated results agree well with the experimental results. The model, therefore, can be applied for the investigation of the behavior of coke fines in blast furnace.

Key words: quality control; coke; gasification; blast furnace disintegration.

1. 緒 言

実炉内採取コークスの性状調査から、同一採取位置における粉コークスと塊コークスの履歴温度（黒鉛化度 L_c より推定）の比較をおこない、炉下部からの粉コークスの浮遊、移動、蓄積という新しい事実が観察されている¹⁾²⁾。これらの研究によれば、レースウェイ部で発生した粉コークスの一部は炉外に排出されるが、残りはガス流速の低い領域に集積し、蓄積された粉コークスは荷下がりにともないしだいに羽口部へ降下することを推察している。

一方、固気二相流実験結果³⁾によると、粉体の存在下ではガス流速を低下させた場合、粉が蓄積しやすく圧損も上昇する。さらに蓄積した粉により炉内の通気性偏差が助長されることが指摘されている。

このように、最近では高炉内におけるコークスの品質評価には粉の挙動説明が不可欠となり、粉の発生および消滅過程を定量化することが重要な課題となつてきてい

る。

さて、高炉内でのコークスの粉化は反応と荷下がり、あるいはレースウェイ内での急速旋回⁴⁾過程での衝撃に応じたコークス粒子同士の摩擦⁵⁾の影響をうけて生じているものと考えられる。原らは⁶⁾、これを同時に与えたものとして、噴流層を使った実験装置により燃焼時の粉化性を測定している。しかしながら、物理的衝撃を流動化により与えており、この大きさを任意にコントロールできない欠点があり、衝撃力との関係で解析することができていない。このことが高炉内での粉発生挙動を定量的に把握することを困難にしていた。

本研究では、衝撃下での反応劣化実験装置を開発し、各種コークスを試料として実験を行い、温度、ガス組成、初期粒径等の諸要因が粉発生挙動にどのように影響するかについて調べた。また導出した粉化速度式を用いて粉化モデルを構築し粉発生挙動の定量化を試みるとともに、実験結果と対比することによりモデルの妥当性を検証した。

昭和61年10月本会講演大会にて発表 昭和62年4月24日受付 (Received Apr. 24, 1987)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. コークスの衝撃反応粉化実験

2.1 実験試料

Table 1 に基礎性状を示す 6 種類のコークスを用いて実験した。コークス A は低灰分で反応性が低く、コークス B～コークス E は高炉用コークス、そしてコークス F は反応性が高くドラム強度の低いフェロアロイ用コークスである。

2.2 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。試料層の高さは均熱帯 (約 150 mm) および振動時の振幅を考慮して 100 mm とし、試料粒度は粒子径を意図的に変えた場合を除いて 15～20 mm 一定とした。また、ロストル下部にアルミナボールの充填層を設けたが、これはガスの上方向への円滑で均一な流れと所定の均熱帯の幅を確保するためのものである。

実験は次の要領でおこなった。反応管内に試料を充填し炉内に設置する。反応管下部から N₂ ガスを導入し所定温度まで昇温する。炉温が安定したことを確認後、所定のガス組成に調整した反応ガス (50 Nl/min) に切り換える。反応管は振動装置により一定の振動数でストローク 50 mm の上下振動を与えられる。CO₂ あるいは H₂O はコークスと反応して CO あるいは H₂ を伴ったガスに変化し、コークスは粒子表面から反応して消失し

Table 1. Characteristics of sample coke.

Kind	Ash (%)	R ₁₀ (%)	MSI ₈₅ ⁸⁰⁰ (%)	DI ₁₀ ¹⁰ (—)	CRI (%)	CSR (%)	Porosity (%)
Coke A	0.84	16.7	54.5	92.0	17.8	70.4	25.9
Coke B	10.86	22.5	49.5	96.1	30.6	56.4	46.4
Coke C	11.23	19.9	46.5	95.9	31.7	52.8	46.9
Coke D	10.61	24.3	49.3	95.4	34.0	51.7	52.7
Coke E	10.79	27.2	47.8	95.6	39.4	45.2	50.0
Coke F	10.12	30.6	46.7	86.3	46.0	37.0	50.7

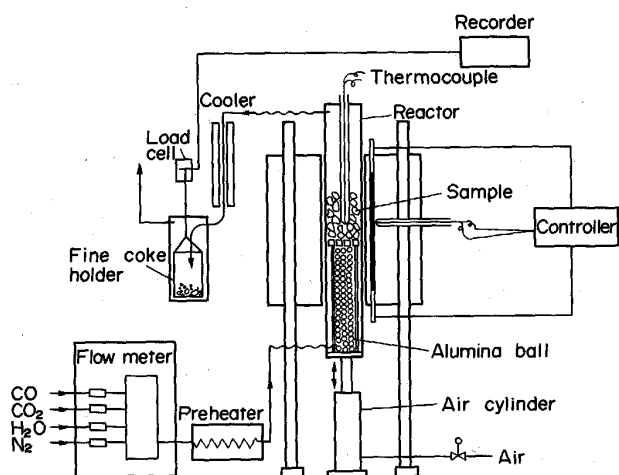


Fig. 1. Experimental apparatus.

ていくが、強度低下にともない振動によりコークス層に粉化現象がおこる。したがって、発生した粉コークスはガスに随伴して系外に飛び出す。これを 2 個のサイクロンで一定時間間隔 (10 min) で交互に切り換え捕集してその重量を測定した。また実験時間は 90 min とし、捕集した粉は粒度分布測定後微粉碎して灰分量および化学組成分析に供した。サイクロンで捕集された粉を発生粉と定義し、発生粉率は次式によつて計算した。なお、発生粉の粒度は後述するように 1 mm 以下であつた。

$$R_s = W_s / W_0 \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、R_s は発生粉率 (%), W_s は発生粉コークス重量 (g), W₀ は初期重量 (g) である。

実験中排ガスに随伴する粉コークスの代表的な粒度構成を、鹿島 No. 1 高炉熱間強度変更試験時^{7,8)} に炉頂ガスから採取されたダストの粒度構成と比較したところ、両者は類似した分布パターンを示し、本実験における粉化挙動は実炉内における粉発生状況に比較的良好に対応していることを示唆する。

2.3 実験結果

2.3.1 振動数の影響

Fig. 2-(a) は発生粉率におよぼす振動数の影響を示したものである。振動数が約 190 回以下では粉の発生がほとんどないのに対して、190 回以上になると振動数の増大とともに発生粉率は急激に増加する。

また、振動数が増加すると Fig. 3 に示すように、発生粉コークス中の 150～60 メッシュの粒度範囲の割合はほとんど変化しないのに対して、60 メッシュ以上の割合が減少し、200 メッシュ以下の割合が増加する傾向が著しい。高炉内を想定した場合、衝撃の大きい場所では粉化が進行し、微粉の蓄積挙動に対する影響が大きいことを示唆している。

なお、Fig. 4 に示すように、発生粉コークスの灰分量は振動数が大きくなるほど減少する。振動数が大きくなるほど反応率が低い段階で粉化が進行するためと考えられる。

2.3.2 反応温度の影響

反応温度を 1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C の 5 水準に変化させた結果を Fig. 2-(b) に示す。温度が高くなるにしたがい、実験開始直後から急速に粉が発生するようになる。1400°C の場合には 40 min 後、1500°C の場合には 30 min 後から粉の発生がなくなり、発生粉率は一定値を示すようになる。実験終了後反応管内にコークスの残留は認められず、反応管内から全量飛び出したかあるいはガス化反応によりコークスが消滅したために、以後の発生粉率の変化がなくなつたものと解

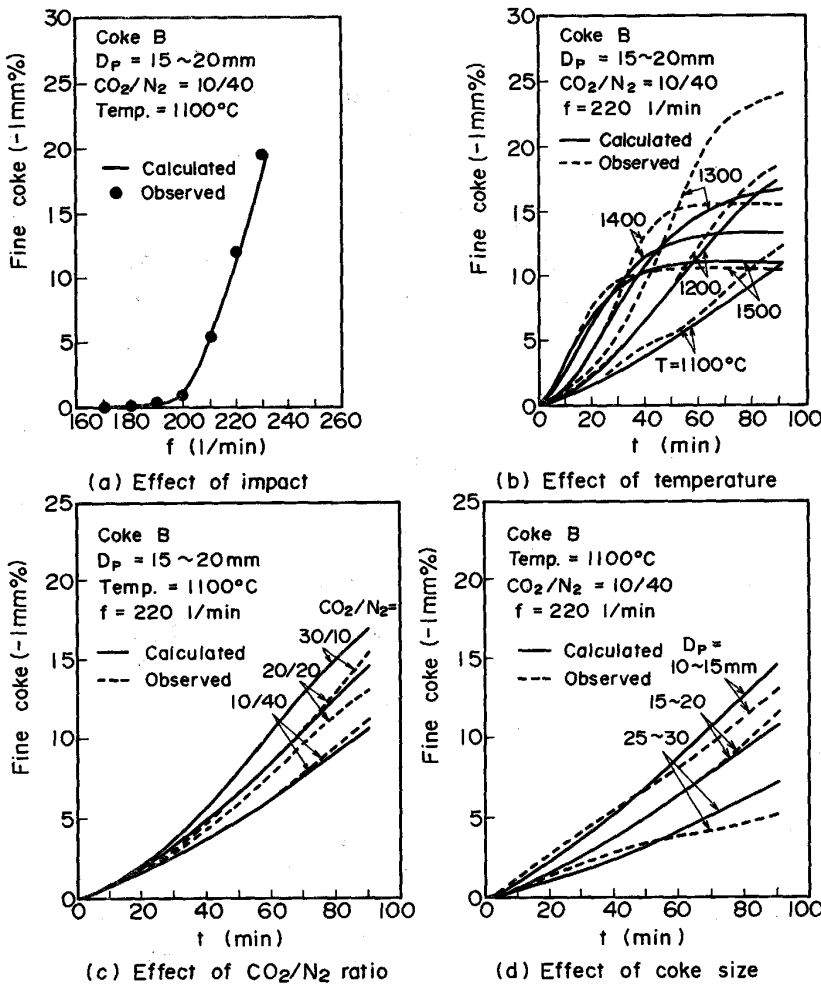
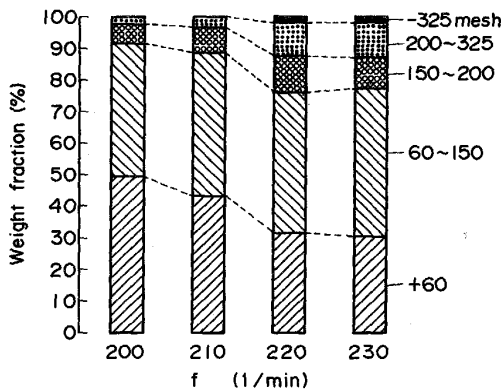


Fig. 2. Comparison of calculated and experimental fine coke generation curves.



(Coke B, $D_p = 15 \sim 20$ mm, $CO_2/N_2 = 10/40$, $Temp. = 1100^\circ C$)
 Fig. 3. Effect of mechanical impact on size distribution of fine coke.

積される。

2.3.3 CO_2 分圧の影響

CO_2 分圧の影響を Fig. 2-(c) に示す。 CO_2 分圧が高くなるほど発生粉率は多くなる。

2.3.4 初期粒径の影響

10~30 mm の間で 3 水準選び、発生粉率におよぼす

初期粒径の影響を調査した。発生粉率と初期粒径の関係を Fig. 2-(d) に示す。粒径が小さくなるほど粉発生は顕著になることがわかる。

2.3.5 反応ガス種の影響

CO_2 を水蒸気 (以下 H_2O という) で置換して粉発生挙動におよぼす H_2O の影響を調査した。 H_2O はヒーター加熱したアルミナ球充填層に精製水を微量定量ポンプで送り発生させた。

Fig. 5 に H_2O 分圧をパラメーターとして粉発生曲線を示す。反応温度が $1100^\circ C$ 、 $1300^\circ C$ の場合には、 H_2O 分圧の上昇とともに同一時間における発生粉率は増加し、反応ガス種類の違いによって粉化挙動が異なることがわかる。これに対して、反応温度が $1500^\circ C$ の場合には、 CO_2 を H_2O で置換しても粉発生曲線にはほとんど変化が認められない。

ガス化反応速度の温度依存性を H_2O とコークス、 CO_2 とコークスについて比較すると、 $1300^\circ C$ 以下の低温では CO_2 との反応より H_2O との反応の方が反応速度は約 10 倍大きい⁹⁾¹⁰⁾。したがって、 H_2O の置換率が高くなると、粒子表面で反応が急速に進みガスは粒子表

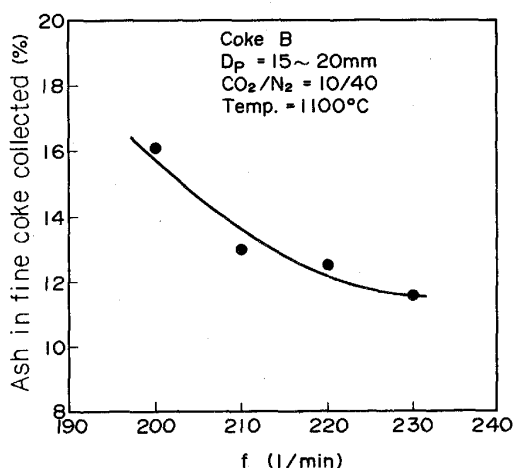


Fig. 4. Effect of mechanical impact on fine coke generation.

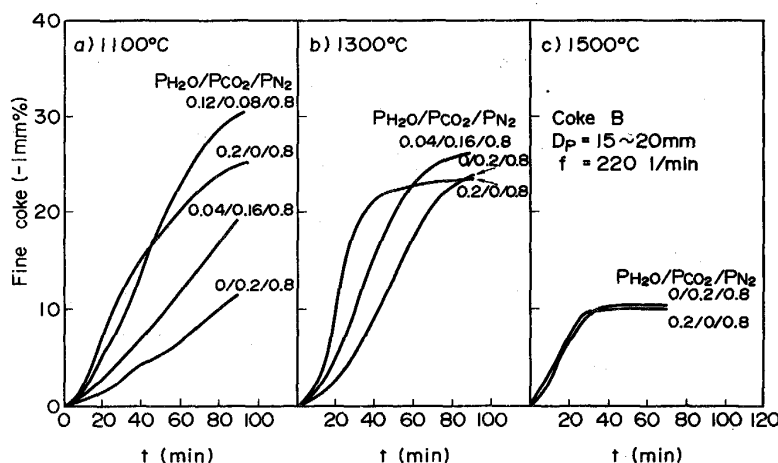


Fig. 5. Effect of reaction gas kind on fine coke generation.

面層で消費されるようになり、粒子表面の崩壊が促進される結果、発生粉率は急増するものと考えられる。

3. 考 察

3.1 粉発生挙動の理論解析

3.1.1 粉発生機構の模式化

Fig. 6 は発生粉コークスの灰分量の時間変化の一例を示したものである。時間の経過とともにしだいに灰分量の高い粉が発生し、粉発生とガス化反応が密接な関係にあることを示唆している。

Fig. 7 はソリュションロス反応を進行させながら粉化させた時と N_2 ガス中で無反応の状態では粉化させた時の両条件下における発生粉コークスの粒度構成を比較して示したものである。 N_2 ガス下では微粉が多いのに対して、 CO_2 ガスが入ると粗粒部分が多くなる。 CO_2 ガスとの反応により気孔壁の強度が低下したためと考えられる。

以上より、本実験における粉化過程を Fig. 8 のように推察する。エアシリンダーの上下振動によりコークスの粒子同士が衝突、接触することによつて、ガス化反応により生成した脆化層の薄くなった気孔壁に容易にき裂が発生する。つづいて連続的に衝撃が加えられると、最初に生成したき裂の付近に新しいき裂ができてこれらが成長連結し、き裂に囲まれた気孔を内包するブロック(粉体工学¹¹⁾では摩耗子と称せられるが、ここでは区別して脆化子と呼ぶ)の集合体ができる。そして、しだいに破壊直前の状態に近づき、ついには限界強度以下の脆化子が表面からはく離することによつて粉が発生する。このようにして、脆化層が消滅した後再び新しい脆化層が形成され、これらを繰り返すことによつて連続的に粉が

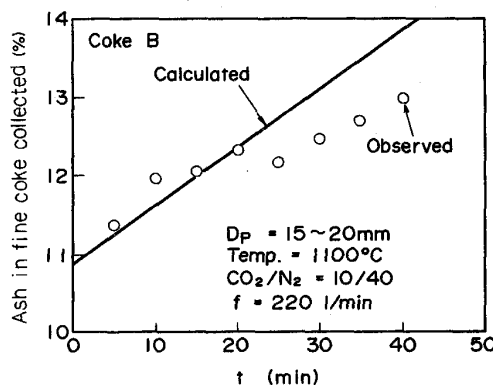


Fig. 6. Change in ash content with time.

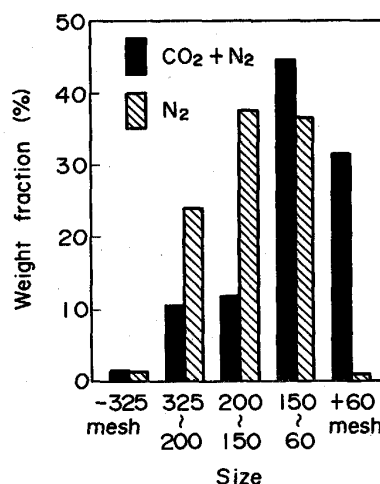


Fig. 7. Change in size distribution of fine coke in case of CO_2 addition.

発生するものと考えられる。

3.1.2 粉発生速度式

Fig. 8 に示した粉化過程に基づき粉化速度式を導出

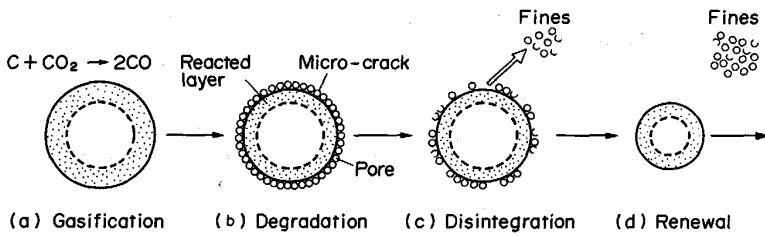


Fig. 8. Schematic flow of fine coke generation.

する。脆化子の大きさは一定したものではなく分布を持つてはいるが、簡単のため以下の解析では平均容積で代表させる。いま脆化子の平均容積を v 、コークス粒子径を D_p とすると、脆化子の数 Q_1 は

$$Q_1 = (4\pi/3 \cdot (D_p/2)^3)/v \dots\dots\dots (2)$$

であり、1 振動する間に脆化子がコークス表面よりはく離して粉となる全容積を W とすると、その中にある脆化子の数 Q_2 は、

$$Q_2 = W/v \dots\dots\dots (3)$$

となる。

Q_2/Q_1 は粉体工学では、はく離確率と称せられ次式によつて定義される⁹⁾。

$$Q_2/Q_1 = K_s/\sigma \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 K_s は脆化子をはく離させようとする因子で次式で与えられる¹¹⁾。

$$K_s = \eta \phi H_p \dots\dots\dots (5)$$

ここで、(5)式中の η は一定振動数で粉化を左右する定数、 ϕ は形状係数、 H_p はコークスに加わる力で実験の場合には以下に述べるように振動数 f に関係させる。

コークスに衝撃が加えられるとコークス粒子内部にき裂が発生し、しだいに破壊直前の状態に励起される。そして、ある大きさ以上の衝撃が連続的に加えられることにより脆弱部分が崩壊し、粉が発生するものと考えられる。すなわち、衝撃力の小さい場合には、き裂が生成するのみで粉化までには進展しない。さらに大きな衝撃力を加えるとき裂が活性化されて崩壊しやすくなるとともに、コークス粒子同士で衝突する回数も増加し粉の発生が急激に進行する。したがつて、振動数がある値(臨界振動数 f_c)を超えると発生粉率が急増するものと推察される。

そこで、 H_p は f と f_c の差に比例するものと仮定し比例定数を α として(6)式で表すことにする。

$$H_p = \alpha(f - f_c) \dots\dots\dots (6)$$

なお、本実験の場合には、Fig. 2-(a) に示したように振動数が 190/min 以下になると発生粉率が極端に少なくなるので、 f_c は 190 近傍に存在するものと推察される。

一方、 σ は脆化子をはく離させまいとする因子、すな

わち脆化子同士の結合力で、コークスの引張強度 σ_t に相当させる。 β は定数である。

$$\sigma = \beta \sigma_t \dots\dots\dots (7)$$

(2), (3), (5)~(7)式を(4)式に代入し、 $k_f = \eta \phi \alpha$ として係数を K でまとめると、

$$W (= dW_v/dV) = K D_p^3 \dots\dots\dots (8)$$

$$K = (\pi/6) \cdot k_f (f - f_c) / \beta \sigma_t \dots\dots\dots (9)$$

を得る。 W_v は発生する粉の全容積である。

ここで、コークスの重量減少量 ($= -d\omega_c/dV$) と粉発生量を一致させると、

$$\rho (dW_v/dV) = -d\omega_c/dV \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 ρ はコークスの比重、 V は全振動回数であり後述(13)式で表される。したがつて、

$$d\omega_c/dV = -\rho K D_p^3 \dots\dots\dots (11)$$

が成立する。

つぎに、

$$\omega_c = \rho (\pi/6) D_p^3 \dots\dots\dots (12)$$

$$V = ft \dots\dots\dots (13)$$

の関係を(11)式に代入して整理すると、

$$dD_p/dt = -K' D_p \dots\dots\dots (14)$$

$$K' = k_f (f - f_c) f / 3\beta \sigma_t \dots\dots\dots (15)$$

が得られる。

ところで、 σ_t 決定に際しては、本実験後のコークス試料はガス化反応を受けていることから、試料調整の際に破壊のおそれがあることおよび粒子径が小さく実測は困難なので、西岡ら¹²⁾の提案した次式を採用して算出する。

$$\sigma_t = (11.4 MSI - 114) \exp(-4.2Y) \dots\dots (16)$$

ここで、 MSI はマイクロストレングス (+65 mesh%)、 Y は気孔率で著者ら¹³⁾の実験結果に基づき、ガス化反応率 \bar{X} (後述(21)式で定義) およびガス化反応前の気孔率 Y_0 の関数として(17)式で表す。

$$Y = Y_0 + 0.725\bar{X} - 0.261\bar{X}^2 \dots\dots\dots (17)$$

このように粉発生速度は脆化層の機械的な破壊に対する抵抗に関係するつぎの二つの因子によつて強く左右される。

i) 脆化子同士の結合力で脆化子をはく離させまいとする因子: σ_t

ii) コークスに作用する衝撃力に影響し脆化子をはく離させようとする因子: f

なお、ガス化反応は脆化子の結合力を低下させる働きを、衝撃力の大きさはき裂の発生速度を規定しているものと考えられる。

3.2 コークス充填層の粉発生モデル

3.2.1 モデルの概要

既報⁹⁾¹⁰⁾のコークス反応モデルに3.1.2で導出した粉発生速度式を組み込みコークスがガス化反応をうけながら粉を発生していく様子を表現するモデルを作成した。モデルではガス化反応によるコークス構造変化(気孔率)を記述することができ、ガス化反応はこの気孔率を介して粉発生速度式に必要な引張強度 σ_t に関係づけた。

固体側の物質収支を(18)式、ガス側の物質収支を(19)式であらわし、これら(18)、(19)式を解くことによりコークス粒子内の炭素濃度およびガス濃度分布の経時変化を計算した。

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = -k_1 P (X_{CO_2} - X_{CO_2}^e) C_c / (1 + P X_{CO} / k_2) = R_{CO_2} = -1/2 \cdot R_{CO} \dots\dots (18)$$

$$D_{e_i} (d^2 X_i / dr^2) + (dD_{e_i} / dr + 2 / r \cdot D_{e_i}) \cdot (dX_i / dr) + (RT / P) R_i = 0 \dots\dots (19)$$

ここで、 C_c は炭素濃度 (mol/cm³)、 k_1 、 k_2 は反応速度定数 ((l/atm·s), (atm)), R_i は i 成分の生成速度 (mol/cm³·s)、 D_{e_i} は有効拡散定数 (cm²/s)、 P は圧力 (atm)、 T は温度 (K)、 R はガス定数 (cm³·atm/K·mol)、 r は粒子半径 (cm)、 X_i は i 成分のモル分率 (—)、 i はガス種で CO、CO₂、H₂、H₂O、N₂ を示す。

一方、局所反応率 X は粒内各位置の炭素のガス化率を示し、粒内の炭素濃度 C_c から(20)式、ガス化反応率 \bar{X} は(21)式より、また局所気孔率 ε_p は X に比例すると仮定して(22)式より算出した。

$$X = (C_0 - C_c) / C_0 \dots\dots (20)$$

$$\bar{X} = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 X dr / \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \dots\dots (21)$$

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{p0} + (\varepsilon_{pe} - \varepsilon_{p0}) X \dots\dots (22)$$

ここで、 C_0 は初期炭素濃度 (mol/cm³)、 ε_{p0} は $X=0$ のときの気孔率、 ε_{pe} は $X=1$ のときの気孔率 (—)、 r_0 は初期粒子半径 (cm) である。

さらに、粒内有効拡散係数 D_e については、拡散に寄与しない閉気孔を考慮して粒内の気孔率 ε_p の関数として(23)式で表した。

$$D_e / D = (\varepsilon_p - \varepsilon_c)^2 \dots\dots (23)$$

ここで、 D は分子拡散定数 (cm²/s)、 ε_c は閉気孔率 (—) である。

このように、(18)式により算出される炭素濃度は(19)

式中の有効拡散係数に反映される。したがって、ガス化によつて気孔率が大きくなった部分はガスの拡散が容易になり、いつそうガス化されやすい状況に進展していく。得られたコークス粒内の反応率分布を用いて気孔率および σ_t を算出し(14)式で示される粉発生速度式を移動境界問題として解けば、粒径変化、粉の発生量等の経時変化を求めることができる。このとき、ガス化反応の進行にともない粒子表面における気孔率の増加は(16)式で表される引張強度 σ_t を低下させ、粉発生速度を増加させる。

3.2.2 モデル計算結果

モデル計算に際しては、(15)式中の k_f を未知パラメータとし、N₂ ガスのみによる実験における粒発生曲線から、実測値と計算値とが一致するよう 9.09×10^{-6} と決定した。

Fig. 2-(a)~(d) に実験条件を変えたときの粉発生曲線の実験結果と計算結果を比較して示す。温度あるいはCO₂濃度の上昇とともに反応速度が上昇し発生粉率は増大する。ところで、I-型強度試験では高温ほど強度低下率が小さくなり¹⁴⁾、本結果とは逆の傾向を示す。ここで、I-型強度試験は高温で反応させ、いつたん冷却した後に強度試験をおこなったものであるということに注意する必要がある。このような場合、高温になるほど粒子内拡散律速となり反応帯が粒子の表層に限定され、劣化が粒子内部におよばないようにするために高温ほど強度が高くなるものと解釈される。これに対して、本実験では粉化が連続的に進行するために、反応帯ははく離して次々に更新される。I-型強度試験に比べると粒子内深部にまで反応が進行するようになり、高温になるほど反応速度が速く反応帯更新の程度も著しくなる。したがって、高温ほど発生粉率が多くなり、劣化緩和現象はあらわれないものと考えられる。高炉においても、コークスは低温帯から高温帯へと連続的に降下して反応劣化が進行していることから、劣化挙動は本実験と類似しているものと推察される。

粒子径を変更させた場合には、Fig. 2-(d) に示すように粒子径が小さいほど、発生粉率は高くなる。単位体積あたりの表面積は粒子径が小さくなるほど増大し、反応速度が上昇する。一方、一定振動条件下では、粒子径が小さくなるほどコークス一個の受ける衝撃力が小さくなり、反応層をはく離させようとする力が低下して発生粉率を低下させる方向に働く。このように、発生粉率はコークス粒子内の強度分布およびコークスの受ける衝撃力と密接な関係をもっているものと考えられるが、前者の効果が優勢にあらわれるために、粒子径が小さいほど

反応劣化が著しく発生粉率が高くなったものと推察される。

なお、Fig. 6 に示す発生粉中の灰分量の経時変化において、ガス化反応が表面から進行し、発生粉中の灰分量がしだいに増加していく傾向が計算でも表現できている。

3.3 熱間性状試験値 (CRI, CSR) のコークス品質指標としての有効性

最近の高炉操業では熱間性状が重視され、管理指標として反応後強度、反応量(それぞれ CSR および CRI で表示)が使用されている。この試験は 1100°C でなされ、温度的にはシャフト部ソリューションロス反応帯を対象としたものであるが、炉下部高温域における性状とも対応関係が認められている¹⁾²⁾。しかしながら、CO₂ との反応に対するコークスの感受性を表すにすぎない CRI や CSR を高温域における安定性あるいは耐劣化性の完全な指標とみる根拠が薄弱であるとの指摘もある¹⁵⁾。事実、反応処理後に所定の負荷を加えて求められる CSR には、反応性によって異なる反応進行度(過程)の影響が含まれ、反応の過程における劣化を評価できていないという欠点を有している。

そこで、本実験結果から粉化と熱間性状試験値との関連性について検討する。Fig. 9 は総括ガス化率をパラメーターに発生粉率と CRI との関係を示したものである。CRI が 40 以下の場合には、ガス化率がほぼ一定であれば CRI が上昇しても発生粉率の変化は小さいが、CRI が 40 を超すと発生粉率が急上昇する。

一方、Fig. 10 に示すように発生粉および実験後反応管中残留コークスの累積粒度分布には、コークス種類に

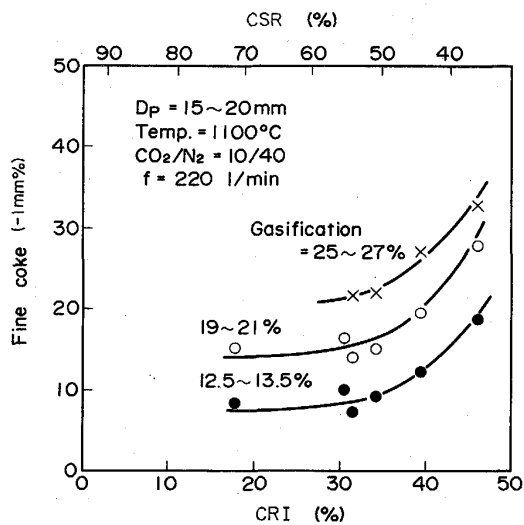


Fig. 9. Relation between fine coke generation and weight loss fraction by the small reactor method of reactivity (CRI).

より違いが認められる。コークス A の場合には微粉の発生量が多く、反応性が高くなるにしたがって粗粒粉の割合が上昇する。また、残留コークスでは反応性が高くなるほど 3~10 mm の中間粒度の割合が増加し、粉化状況の異なることを示唆している。なお CSR は基質強度を介して粉化に関係し、鹿島 No. 1 高炉熱間強度変更試験時⁷⁾⁸⁾においても、熱間強度 (CSR) が 52.9 から 45 に低下した場合の炉内採取コークスの粒度分布調査結果では、3~15 mm の粒度割合が増加しており、本実験結果と定性的傾向は一致している。

このように、CRI および CSR はコークスの粉発生挙動と関係し品質指標として有効であるものと考えられ

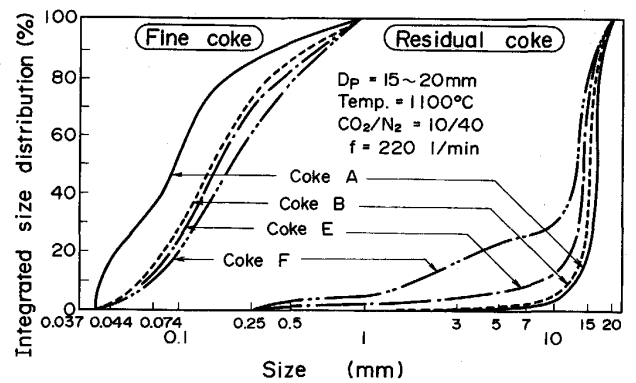


Fig. 10. Comparison of size degradation of coke samples.

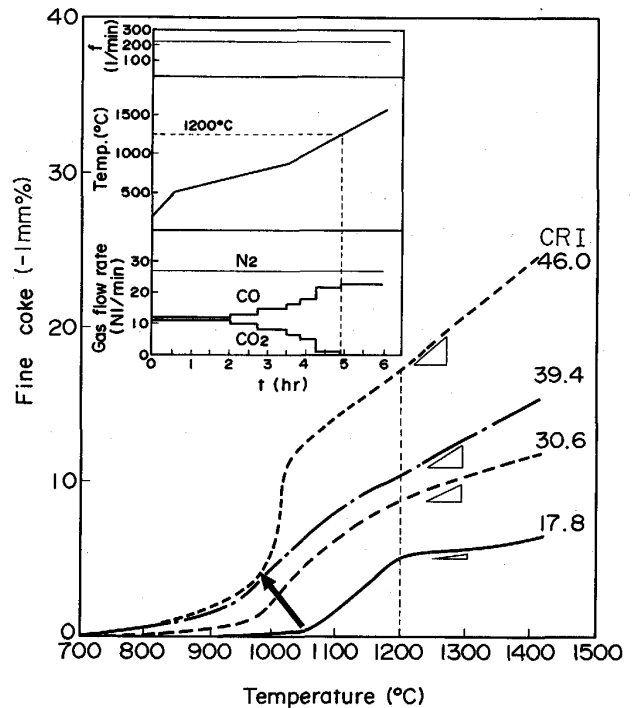


Fig. 11. Fine coke generation under the simulated conditions of temperature and gas composition in a real blast furnace.

る。

3.4 高炉内におけるコークスの粉発生挙動

コークスは高炉内で炉下部に降下するにしがたい、温度とガス組成を同時に変化させた条件下でソリューションロス反応が進み、粉化していく。高炉内での粉化条件にできるだけ近づけるべく、温度、ガス組成については垂直ゾンデを用いた実炉計測結果⁷⁾⁸⁾を参考に、振動条件については実炉サンプリング調査⁷⁾⁸⁾による実測粉率にだいたい合うように Fig. 11 に示すような条件に設定して、発生粉率の経時変化を測定した。

結果を Fig. 11 に示す。発生粉率は 900°C まではほぼ直線的に増加するが量的にはわずかである。900°C を過ぎたところで発生粉率が大きくなり、1000°C を超すと急激な発生粉率の上昇が認められる。温度上昇とともに顕著となる粉発生はつぎのような理由によるものと考えられる。コークスと CO₂ ガスとの反応によりコークス表面の強度が低下する。衝撃力に耐えられないほどに強度が低下すると粉化が始まり発生した粉は飛散する。高反応性コークスほど発生粉率が高いのは、ソリューションロス反応開始温度が引き下げられたりあるいは同反応が促進されたためと解釈される。モデル計算より求められる総括反応率も 1000°C を超えると急激に上昇し、前記仮説と一致している。

CO₂ ガスを停止した 1200°C 以上でも引き続き粉が発生し、高反応性コークスほど発生粉率の高いのは注目される。ガス化反応率の粒子内分布計算結果によると、粒子内部（無次元半径 0.6 以内）の反応率は 0.13 (CRI = 46.0), 0.08 (CRI = 39.4), 0.05 (CRI = 30.6), 0.02 (CRI = 17.8) であり高反応性コークスほど高い。高反応性コークスは低反応性コークスに比較して、ソリューションロス反応帯において粒子内部のマクロ気孔が拡大して気孔壁が薄くなり、高温域での摩擦や衝撃に対する抵抗力を小さくするものと考えられる。

現在の高炉操業では、熱バランスを制約条件としながら直接還元率を最適範囲におさめて安定操業につとめている。したがって、高反応性コークス使用の際の炉熱低下¹⁾に対しては、高炉側では炉熱を回復させるために Ore/Coke 低下のアクションをとり、結果的にはコークスのガス化が抑えられる。しかしながら、極端に反応性が高くなったような場合には、コークスのガス化反応率が一定に抑えられたとしても、Fig. 9 に示したようにコークスの粉化が進むものと考えられる。なお、熱補償しない場合には、実質的にガス化率が上昇してコークスの粉化がいつそう進むものと考えられる。

4. 結 言

コークス充填層をエアシリンダーで衝撃を与え、ガス化反応させながら発生する粉コークスを連続捕集する実験装置を開発して、コークスの粉化特性を調べた。

それによると、

(1) 衝撃力がある値以上になると急激に粉発生が進行するようになる。

(2) 反応温度、ガス組成および粒子径はガス化反応を介して粉化性に関係する。

(3) CO₂ を H₂O で置換すると発生粉率は高くなるが、高温になるとほとんど変わらないようになる。

(4) 発生粉量の多寡は CO₂ との反応性を示す指数 (CRI) に関係し、CRI が 40 を超すと発生粉率が急上昇することが判明し、CRI の品質指標としての有効性が示された。

つぎに、粉発生速度式を導き数式モデルを構築して実験結果を解析したところ、実験結果と計算結果はおおむね一致しモデルは粉発生挙動をかなりよく表現し得るのであることがわかった。

今後は、高炉内における粉発生、移動、消滅の総合シミュレーションが課題である。

文 献

- 1) 清水英男, 佐藤憲一, 小島正光, 網永洋一, 中村文夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 195
- 2) Y. ISHIKAWA, M. KASE, Y. ABE, K. ONO, M. SUGATA and T. NISHI: Ironmaking Proc. of AIME, **42** (1983), p. 357
- 3) 山岡秀行: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 403, p. 2194
- 4) 田村健二, 一田守政, 斧 勝也, 林 洋一: 鉄と鋼, **71** (1985), S894
- 5) 洪 明 在, 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **72** (1986), S43
- 6) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1810
- 7) 野見山寛, 小島正光, 網永洋一, 中村文夫, 岩永祐治, 南沢 勇: 鉄と鋼, **70** (1984), S73
- 8) 野見山寛, 小島正光, 網永洋一, 中村文夫, 栗田興一, 岩永祐治: 鉄と鋼, **70** (1984), S792
- 9) 岩永祐治, 高谷幸司, 宮崎富夫, 下田輝久: 学振 54 委-No. 1654 (昭和 58 年 11 月)
- 10) 高谷幸司, 岩永祐治: 学振 54 委-No. 1804 (昭和 61 年 11 月)
- 11) 橋本建次: 潤滑, **15** (1970), p. 739
- 12) 西岡邦彦, 吉田周平: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 343
- 13) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 住友金属, **32** (1980), p. 1
- 14) 西 徹, 原口 博, 美浦義明: 鉄と鋼, **69** (1983), A173
- 15) 館 充: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 2307