

## 機械的衝撃による塊コークスの粉化機構

有馬 孝\*・西 徹<sup>\*2</sup>・奥原 捷晃\*

## Mechanism of Coke Size Degradation by Mechanical Impact

Takashi ARIMA, Tetsu NISHI and Toshiaki OKUHARA

## Synopsis:

The rates of the volume breakage and surface breakage of lump coke and the particle size distribution of the resultant products were investigated using a shatter tester and a drum tester. It was found that the change in the probability of the volume breakage of coke could be expressed by the Weibull function and that the surface breakage rate of coke was basically proportional to the weight of the particles.

Based on the experimental results and applying the concept of the theory of comminution kinetics, the size degradation process of coke was analyzed. It was found that the size degradation process of coke could be described by the above two mechanisms and the effect of the volume breakage on the apparent surface breakage rate and that parameters of the volume breakage and the intrinsic surface breakage could be estimated from data on the size degradation behavior.

**Key words :** coke; size degradation; coke strength; volume breakage; surface breakage.

## 1. 緒 言

高炉の安定操業や塊コークス歩留向上のため、コークスは機械的衝撃による粉化が少ないことが要求される。コークスの耐粉化性の評価には、試験機で実際にコークスを粉化させることにより求められるドラム強度指数等の回転強度指数が用いられている。

しかし、回転強度指数は、特定の粉化条件での特性にしか過ぎずその物理的な意味が明確にされていないため、これを用いてコークス輸送工程や高炉内など異なる条件下での粉化を推定するには統計的手法に頼らざるを得ない。また、回転強度指数をコークスの構造や物性と直接に関係づけることも困難である。近年、引張強度などの物理的な意味の明確な強度の測定も試みられているが、コークスの持つ不均質性のゆえに数多くの測定を必要とすることだけでなく、コークスの粉化挙動との関係が明確にされていないため、実用には至っていない。

従って、コークスの製造および使用に関する技術をさらに発展させていくためには、コークスの物性や構造および粉化条件と粉化挙動との関係を明らかにすることが重要な課題である。そのためには、まず、コークスの粉化がどのような破壊機構により起こっているかを解明する必要がある。

それにより粉化挙動から破壊のパラメーターが推定できれば、異なる条件下での粉化を推定することや、粉化挙動をコークスの構造や物性と関係づけていくことが可能になる。

粉碎生成物の粒度分布は、十分広い範囲について求めると、二成分性を示す。コークスの場合も、粉化後の粒度分布は二成分性を持つことが知られており、遷移成分（粗粒側の成分）は体積破壊により生成し、固有成分（細粒側の成分）は表面破壊により生成すると考えられる<sup>1)</sup>。粉碎の分野では、遷移成分が実用上問題となるので体積破壊のみを考慮することで十分である。コークス

平成3年11月6日受付 平成4年4月10日受理 (Received on Nov. 6, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

\*2 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 工博 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

の場合は、問題にしている粒度域に両成分が含まれているので、粉化挙動と二つの破壊機構との関係を明らかにすることにより粉化機構(細粒化機構)を解明することがまず必要である。

そのためには、二つの破壊機構について、それぞれの速度と生成物粒度分布に関する情報が必要である。体積破壊については Peirce ら<sup>2)</sup>による破壊確率の研究があるが、破壊生成物の粒度分布が調べられていない。表面破壊については Lister ら<sup>3)</sup>による破壊速度の研究があるが、十分スタビライズされたコークスについてのものであり、実際の粉化過程の解析にはコークスがスタビライズする過程での破壊速度が必要である。

そこで、本研究では、まず、コークスの二つの破壊機構について、それぞれの速度と生成物粒度分布を調べた。次に、それに基づいて粉化過程を速度論的に解析し、粉化機構を検討した。

## 2. コークスの破壊挙動の実験的検討

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 コークスの破壊挙動

試験コークス炉を用いて、乾留条件の異なる2種類のコークス A と B を製造した。コークス A は炉温 1350°C、コークス B は炉温 900°C で乾留した。原料石炭は、新日本製鉄(株)八幡製鉄所の装入炭を用いた。その性状は、灰分 9.0% (無水ベース)、揮発分 27.5% (無水ベース)、全膨張率 55%，最高流動度 125 DDPM である。試験コークス炉は、炉幅 400 mm、有効内容積 0.11 m<sup>3</sup>で、加熱壁には珪石煉瓦を用いたものである。

コークスの破壊挙動は、粒度により変化すると考えられる。そこで、製造したコークスをふるい分けし、各粒度区分ごとに破壊試験を行った。破壊試験は落下強度試験機(JIS K 2151)を用いて行った。落下高さは 2 m である。全試料を 1 度には落下させず、落下強度試験機の試料箱に 1 段に並べられる量を 1 度に落下させ、全粒子が直接落下台に衝突するようにした。

各粒度区分の破壊試験において、1 回の落下ごとにふるい分けを行って破壊生成物を除き、残った破壊前の粒度範囲内の粒子を非破壊粒子(体積破壊していない粒子)とみなして、それのみを次の破壊試験の供試試料とした。このような破壊試験を 20 回繰返し、破壊生成物の粒度分布を測定した。

一部の粒度区分については、非破壊粒子の数も測定し、かつ破壊試験を最大 100 回まで繰返し、非破壊率(体積破壊していない粒子の比率)の落下回数による変化を求めた。

### 2.1.2 コークスの表面破壊速度の粒度依存性

コークスの表面破壊速度式の検討のため、以下のような実験を行った。

表面破壊速度は、被破壊粒子の表面積または重量に比例することが知られている<sup>4)</sup>。表面破壊速度が表面積に比例する場合は粉の生成量は(粒径)<sup>-1</sup>に比例し、表面破壊速度が重量に比例する場合は粉の生成量は粒径に依存しないことになる。したがって、表面破壊速度の粒度依存性を調べることにより表面破壊速度式を決定できる。

コークスの場合、一般に、小粒の方が粉化量が少ないことが知られているが<sup>5)6)</sup>、これには粒度により性状が異なっていることの影響が含まれていると考えられる。

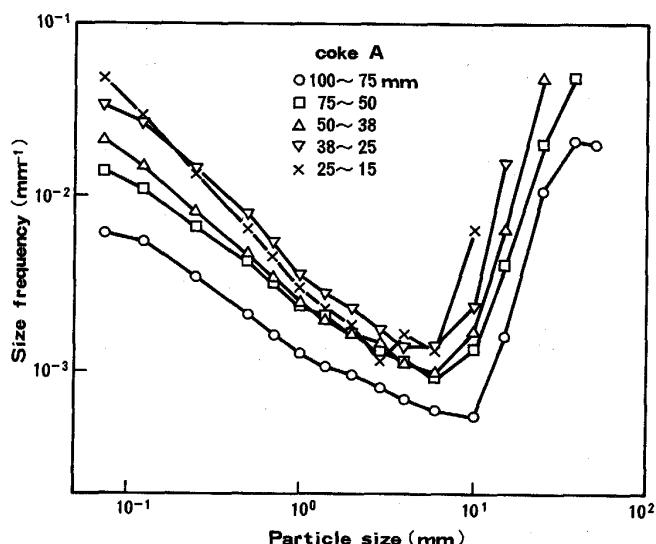


Fig. 1. Particle size distributions of breakage product.

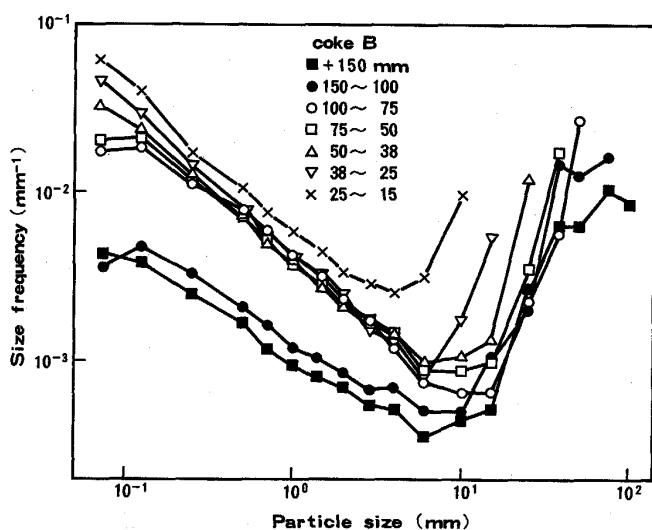


Fig. 2. Particle size distributions of breakage product.

そこで、同一ロットのコークスをドラム試験機で処理していくことにより粒度の異なるコークスを得て、その表面破壊速度を調べた。コークス試料としては、できるだけ均質なものという観点から、試験炉製コークスの38-75 mm のものを用いた。表面破壊速度は、ドラム試験機でコークス 10 kg を 100 回転処理する間の粉化量として求めた。この操作を繰返すことにより、粒径の異なるコークスの粉化速度を得た。繰返しの際には、10 mm 以下の粉を表面破壊生成物とみなして除き試料量が 10 kg となるように、この試料と同一量の衝撃をドラム試験機で与えたコークスを補給した。

## 2・2 実験結果と考察

### 2.2.1 破壊生成物の粒度分布

各粒度区分のコークスについて、落下 20 回までの全破壊生成物の粒度分布を、Fig. 1 と Fig. 2（横軸の値は各粒度区分の下限の値を示す）に示す。全てのケースで粒度分布は二成分性を示している（ただし、十分細かい粒度までふるい分けを行っていないため、細粒側のピークは現れていない）。すなわち、破壊生成物粒度分布は二つの分布を重ね合せたものになっており、極小値を示す点を境界として、それより粗粒側の量を体積破壊生成物の量と、また、細粒側の量を表面破壊生成物の量と、みなすことができる<sup>1)</sup>。このようにして破壊生成物を体積破壊生成物と表面破壊生成物とに分離して以後解析した。

被破壊粒子粒度が大きくなると破壊生成物の粒度分布は粗粒側にシフトし、その極小値を示す点の粒度は、Fig. 3 に示すように、被破壊粒子粒度（粒度区分の上限と下限の算術平均をとった）に比例して大きくなっている。すなわち、表面破壊生成物の最大粒度は、被破壊粒子粒度に比例している。

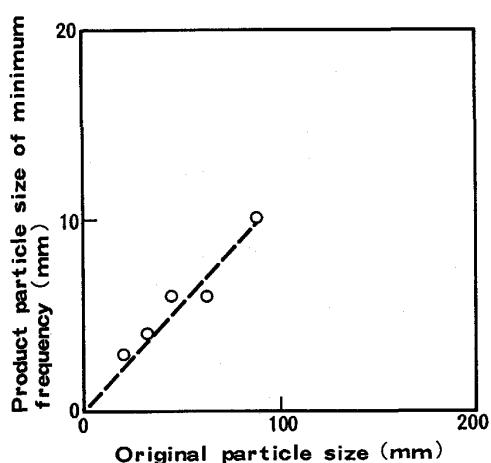


Fig. 3. Product particle size of minimum frequency (coke A).

### 2.2.2 体積破壊の速度と生成物粒度分布

各粒度区分コークスの非破壊率  $P$  の累積落下回数  $t$  による変化を Weibull 確率紙にプロットしたものを Fig. 4 と Fig. 5 に示す。 $t$  のごく小さい領域を除いてほぼ直線になっており、Peirce らの結果<sup>2)</sup>と一致した。この結果から、 $P$  は、 $K'$ 、 $m'$  を定数にして、

の形に表せる。

$m'$  の値は、コークスの種類や粒度によらず、ほぼ 0.7 となった。 $K'$  の値は、被破壊粒子粒度  $x$  により、Fig. 6 に示すように変化した。これより、 $P$  は、 $K''$ ,  $n$ ,  $m'$  を定数として、

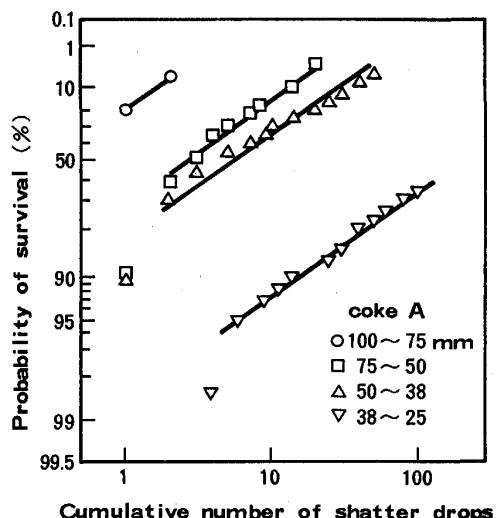


Fig. 4. Volume breakage characteristics of coke A.

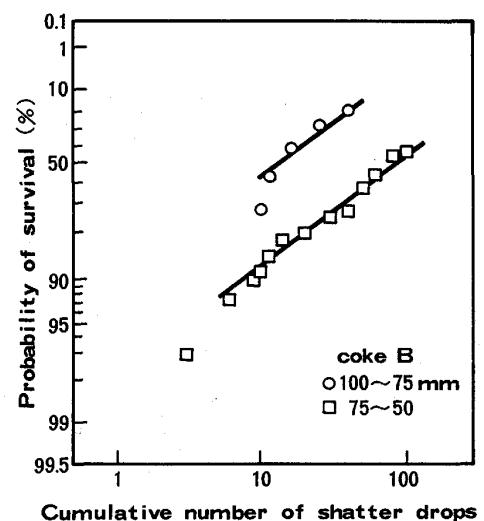


Fig. 5. Volume breakage characteristics of coke B.

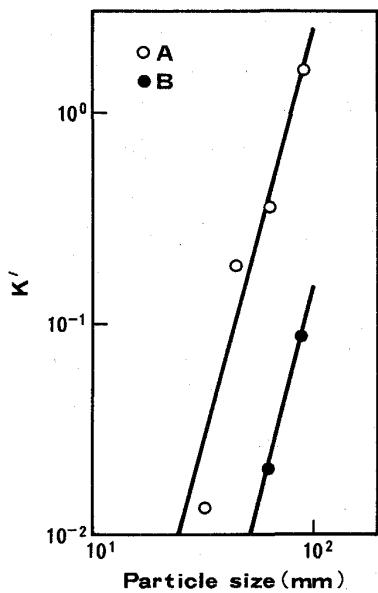


Fig. 6. Relationship between  $K'$  and particle size.

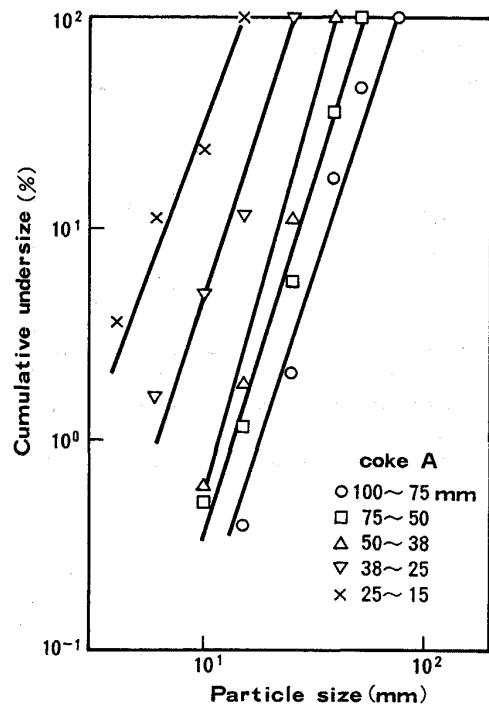


Fig. 7. Particle size distributions of volume breakage product.

の形に表せる。 $n$  の値は、ほぼ 3 となった。

体積破壊生成物の粒度分布の例として、各粒度区分コードから落下 20 回までに生成した体積破壊生成物の累積ふるい下分率を Fig. 7 に示す。これより、粒度  $x$  のコードの体積破壊生成物の粒度分布を、粒度  $y$  以下の累積ふるい下分率  $B(y, x)$  で表すと、 $B$  は、 $n'$  を定数として、

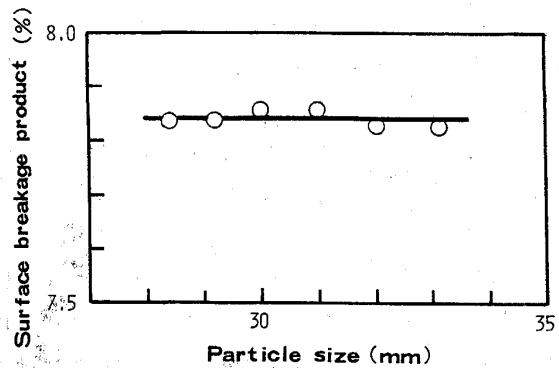


Fig. 8. Effect of particle size on quantity of surface breakage product by 100 revolutions treatment in the JIS drum.

の形に書ける。 $n'$  の値は、落下回数によらず、ほぼ 3 となった。

### 2・2・3 表面破壊の速度と生成物粒度分布

ドラム試験機で 100 回転処理したときの粉化量で表した表面破壊速度の粒度（算術平均粒度）依存性を Fig. 8 に示す。この図には、コークス粒子の角が取れ、また、体積破壊が殆ど起こらなくなつてから以降のデータのみを示した。この結果から、コークスの表面破壊速度は、粒度に依存せず、従つて、粒子重量に比例するといえる（もし、表面破壊速度が粒子の表面積に比例するとして、Fig. 8 の粒度最大の場合と最小の場合とで、粉化量が 1.4% 異なることになる）。

被破壊粒子速度が大きくなると比表面積が減少するにもかかわらず、一定衝撃量での表面破壊生成物の比率(粉化率)が変わらないということは、表面積当たりの粉化量が多いことを意味する。すなわち、被破壊粒子粒度が大きくなると落下エネルギーが大きくなる結果、表面からより深い部分まで破壊することが考えられる。このことは被破壊粒子粒度が大きくなると表面破壊生成物の粒度が大きくなつた(2・2・1項)ことと対応している。

以上から、コークスの表面破壊は、従来考えられていたようにコークス粒子同士の摩擦により起こるのではなく、コークス粒子と試験機の鉄板との衝突により起こっている可能性も考えられる。

Lister ら<sup>3)</sup>は、マイカム試験機で表面破壊速度の粒度依存性について調べている。その結果、表面破壊速度は、煉瓦の場合は粒度に依存しないが、コークスの場合は、同一ロットのコークスの粒度を変化させていって調べた場合でも、粒度の 0.33 乗に比例したと報告している。かれらの場合、実炉コークスの平均試料をスタビライズしたコークスを用いたため試料の均質性が低く、さらに、粒度を最初の 1/2 にまで (38.25 mm から 19.2 mm ま

で) 変化させている。そのため粒度を小さくしていく過程でのコークス中の脆弱部分減少の影響が大きかったため、粒度が小さくなると表面破壊速度が減少した結果、表面破壊速度の粒度依存性がみかけ上現れた可能性がある。

コークスの表面破壊速度は、初期には大きく、衝撃回数とともに減少していく。これは、コークス塊の角張った稜が破壊しやすいためと考えられる。そこで、重量  $M$  のコークス粒子の表面破壊速度がその重量に比例すると考えて、

と表したときの表面破壊速度定数  $a$  は、(5)式のように、固有の表面破壊速度定数  $a_0$  と稜の破壊速度定数  $a_1$  の和により表されると仮定した。

粒度区分コークスの落下強度試験機による破壊試験の結果を解析するため、試験後のコークスをさらに十分スタビライズした後表面破壊速度定数を求めて、これを  $a_0$  とみなした。得られた  $a_0$  の値は、コークス A, B について、それぞれ、 $8.3 \times 10^{-4}$ ,  $8.9 \times 10^{-4}$  であった。

これらの数値を用いて、粒度区分コードスの破壊試験の結果から  $a_1$  を算出した例を Fig. 9 に示す。これより、 $a_1$  は、 $k, p$  を定数として、

の形に表せる。今回の結果では、 $p$  の値はほぼ  $-0.7$  であり、また、 $k$  の値は  $a_0$  より  $0.8$  枝大きい。

表面破壊速度生成物の粒度分布の例として、コークス A の落下 20 回までに生成した表面破壊生成物の累積ふ

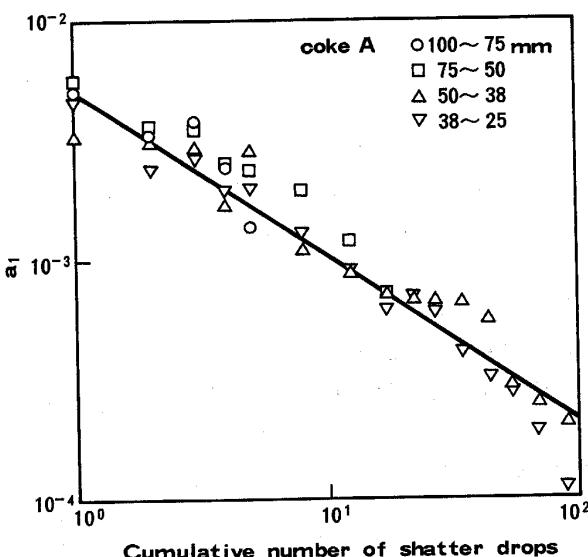


Fig. 9. Variation of  $a_1$  with cumulative number of shatter drops.

るい下分率を、Fig. 10 に示す。これより、粒度  $x$  のコーグスの表面破壊生成物の粒度分布を、粒度  $y$  以下の累積ふるい下分率  $F(y, x)$  で表すと、 $F$  は、粒度  $y$  が 1 mm 程度以上では、体積破壊生成物の場合と同様に、(7) 式の形に表せる。

定数  $a$  の値は、ほぼ 0.5 であった。

### 3. ヨークスの粉化過程の解析

以上の知見を用い、粉碎速度論の考え方を応用して、  
コークスの粉化過程の解析を行った。粉碎速度論では体  
積破壊のみ考慮しているが、表面破壊も並行して独立に  
起こると仮定して解析した。

### 3.1 基礎式

累積落下回数  $t$  における粒度  $x$  以上の塊コークスの累積ふるい上分率を  $R(x, t)$  とすると、 $x \sim x + dx$  間の粒子量  $-(\partial R / \partial x) dx$  の  $t \sim t + dt$  間の表面破壊による変化量  $[\partial \{ -(\partial R / \partial x) dx \} / \partial t] dt$  は、 $x \sim x + dx$  間のマスバランスをとることにより、粒径の減少速度を  $T(x, t)$  とすると次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial} \left( -\frac{\partial R}{\partial x} dx \right) dt &= - \left( -\frac{\partial R}{\partial x} \right) T dt \\ &+ \left| \left( -\frac{\partial R}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{\partial R}{\partial x} \right) dx \right| \left( T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) dt \\ &- \left( -\frac{\partial R}{\partial x} dx \right) \left| x^3 - \left( x + Tdt \right)^3 \right| / x^3 \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

(8)式右辺の第一項は粒子径の減少により  $x \sim x + dx$  間から  $x$  以下に移っていく粒子量(減少)を、第二項は粒子径の減少により  $x + dx$  以上から  $x \sim x + dx$  間に移ってくる粒子量(増加)を、第三項は  $x \sim x + dx$  間の粒子から表面破壊により取れていく微粉の量(減少)を、それぞれ表す。ここで、粒子重量  $M$  は、粒度  $x$  の

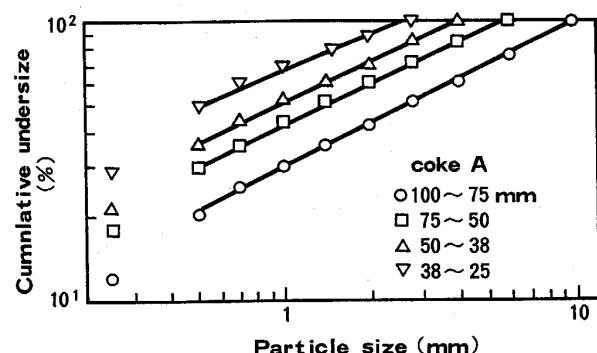


Fig. 10. Particle size distributions of surface breakage product.



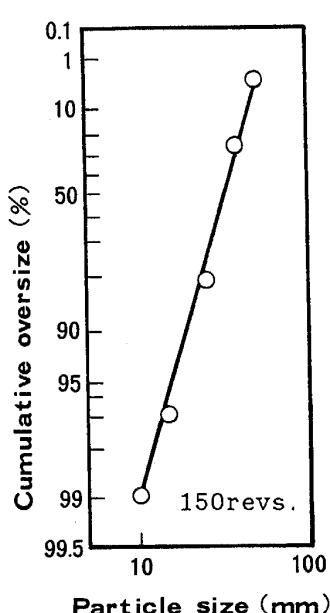


Fig. 11. Particle size distribution after drum test (Rosin-Rammler plot).

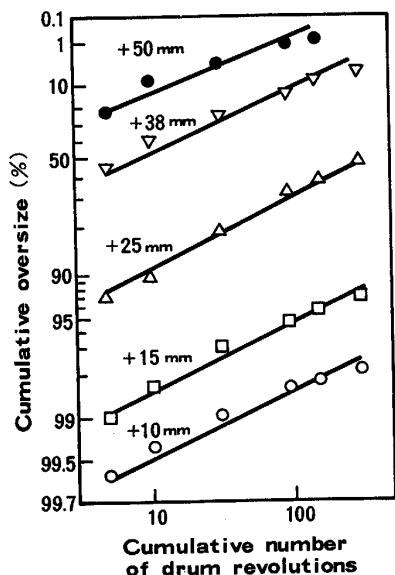


Fig. 12. Particle size distributions after drum test (Weibull plot).

られる  $n$  とから  $m$  と  $K$  が得られる。

Fig. 11 と Fig. 12 は、試験炉製コークスの JIS ドラム強度試験後の粒度分布から 6 mm 以下を表面破壊生成物として  $R'$  を算出し、それぞれ、Rosin-Rammler 線図と Weibull 確率紙に、プロットしたものである。いずれも、ほぼ直線に乗っており、これから破壊のパラメーターを求めるとき、 $n = 3$ ,  $m = -0.5$ ,  $K = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-3}$  となった。この場合、 $m$  の値が、落下強度試験の場合の  $-0.3$  と比較して、小さくなっている。この傾向は、Peirce ら<sup>10)</sup>の結果と一致しており、1 回

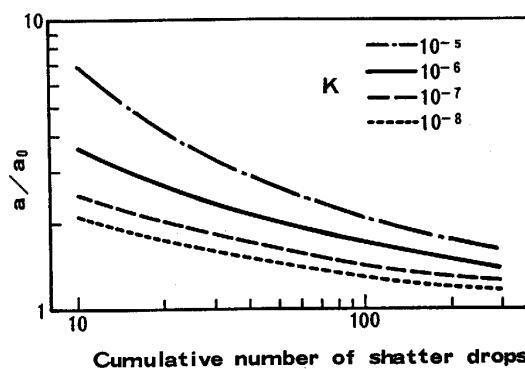


Fig. 13. Effect of  $K$  on surface breakage ( $n = 3$ ,  $m = -0.3$ ).

当たりの落下高さの相違がその原因と考えられるが、今後の検討課題である。

### 3・3 数値計算による検討

表面破壊については、粒子ごとの破壊量を求める必要があり、数値計算により検討した。

体積破壊により新たに生成した粒子は、平均 12 個の稜のうち 4 個の  $t = 0$  における  $a_1$  をもつ新しい角張った稜ができると仮定し、粒子全体の  $a_1$  は全 12 稲の  $a_1$  の平均になると想え(14)式に基づいて、 $n$ ,  $m$ ,  $K$  および  $a_0$  を与えて数値計算を行った結果を整理した例を Fig. 13 に示す。この図の縦軸は、ある  $t$  における全粒子の平均表面破壊速度定数  $a$  の、固有の表面破壊速度定数  $a_0$  に対する比をとったものである。 $K$  が大きいと、体積破壊量が多いため、 $a_0$  は同一でも表面破壊速度が大きくなることが分かる。

この結果を用い、コークス A について、 $K$  の実測値 ( $1.7 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-3}$ ) を用いて、みかけの表面破壊速度定数  $a$  の実測値から  $a_0$  を推定すると  $8.1 \times 10^{-4}$  となり、実測値とほぼ一致した。

以上のように、回転強度試験などについて、複数の累積落下回数での粒度分布を測定すれば、 $K$ ,  $m$ ,  $n$  の推定ができ、得られた  $K$ ,  $m$ ,  $n$  の値を用いた表面破壊速度の計算結果とみかけの表面破壊速度の測定値との比較から  $a_0$  を推定することができる。

回転強度指数などのコークス強度指数は粉化試験後の特定の粒度以上または以下の歩留を表すものであって、通常、体積破壊生成物と表面破壊生成物の両方を含んでおり、指数の物理的意味は明確でない。また、表面破壊生成物のみの量でコークス強度を表示したとしても、今回の結果から、表面破壊生成物の量には体積破壊が影響を及ぼしているといえる。強度をコークスの構造や物性と関連づけ、また、高炉内などの粉化を推定するには、体積破壊確率パラメーター  $K$  と固有の表面破壊速度定

数  $a_0$ による強度表示がより有効である。

#### 4. 結 論

コークスの破壊速度と生成物粒度分布を検討し、それに基づいて表面破壊をも考慮した粉碎速度論を展開し、以下の結果を得た。

(1) コークスの破壊生成物は、体積破壊生成物と表面破壊生成物とからなっており、両生成物の境界の粒度は、被破壊粒子の粒度に比例している。

(2) コークスの体積破壊確率の変化は、Weibull 関数により表せる。コークスの表面破壊速度は、基本的には、粒子重量に比例する。体積破壊は、角張った稜を生成させるので、表面破壊速度を増大させる。

(3) コークスの粉化挙動は、体積破壊と表面破壊および体積破壊の表面破壊への影響を考えることにより記述できる。また、粉化挙動のデータから破壊のパラメーターを推定できることが示唆された。これにより、回転

強度指数をコークスの構造や物性と関係づけることや、異なる条件下での粉化を推算することが可能になると考えられる。

#### 文 献

- 1) R. V. Wallach and H. S. Sichel: J. Inst. Fuel, **36** (1963), p. 421
- 2) T. J. Peirce, A. E. Horton and J. Tucker: J. Phys. D Appl. Phys., **13** (1980), p. 953
- 3) J. D. Lister, A. G. Waters and S. K. Nicol: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 7; **27** (1987), p. 3
- 4) 神保元二: 化学工学, **29** (1965), p. 660
- 5) 井田四郎, 城 博: 製鉄研究 (1968) 262, p. 8087
- 6) 吉見克英, 堀江利雄: コークスサーキュラー, **17** (1968), p. 65
- 7) 中島耀二, 田中達雄: 粉碎 (1974) 29, p. 2
- 8) 荒川正文: 粉体—理論と応用 (久保輝一郎編) (1979), p. 449 [丸善]
- 9) 岡村弘之, 岡垣 弘: 強度の統計的取扱い (1979), p. 38 [培風館]
- 10) T. J. Peirce, J. Tucker and D. Johnson: Proc. 4 th Int. Carbon Graphite Conf., London (1974), p. 644