

高温域における球形コークスの反応にともなう 組織変化と粉発生挙動

柏谷 悦章*・高畑 雅博*²・石井 邦宜*・山口 一良*³
内藤 誠章*⁴・長谷川 博*⁴

Change of Coke Structure and Behavior of Fine Generation during Gasification of
Coke Sphere in High Temperature Region

Yoshiaki KASHIWAYA, Masahiro TAKAHATA, Kuniyoshi ISHII, Kazuyoshi YAMAGUCHI, Masaaki NAITO and Hiroshi HASEGAWA

Synopsis : According to the pulverized coal injection (PCI) into blast furnace (BF), the fine generation of coke in the lower part of BF especially around raceway has come to an important problem for stable operation.

In this study, three kind of spherical cokes were used for gasification experiment simulated to the lower part of BF (1500–1700°C). Each cokes before and after experiments were examined the fine generation using I type tumbler for single particle which was developed by authors. The behavior of fine generation in high temperature can not predict from the conventional industrial tests such as CSR, DI, CRI and JIS-RI, because the industrial tests are carried out around 1000°C and the apparent reaction rate of coke consist of not only a chemical reaction rate but also a diffusion of gas in pore, depending on the reaction temperature. Especially in higher temperature than 1500°C, graphitization behavior will affect significantly on the apparent reaction rate. Then, structure change of coke after experiment was investigated using fluorescent resin and the change of porosity from the surface was clarified. The reaction zone from the surface to the inside was determined by computer aided image analysis. It was found that the amount of coke remained in the reaction zone was in good agreement with that of fine generated from coke.

Key words: coke degradation; gasification of coke; fine generation; coke structure change; pore distribution; porosity of coke.

1. 緒言

高炉内におけるコークスの粉化は、炉内の通気・通液性に大きな影響を与えるため高炉操業上重要な問題であり、これまで多くの研究者らによって様々な観点から研究されてきた¹⁻¹⁰⁾。高炉の操業自身も各時代の社会的・経済的状況に対応して多様に変化してきている。近年においては、微粉炭多量吹込操業に伴い、高炉炉芯およびレースウェー周辺におけるコークス粉の蓄積が問題となっている。炉下部における粉の蓄積は、液流れやガス流れに大きな影響を与え、従来の知見からは予測しがたい現象をもたらしている¹¹⁻¹⁴⁾。これらは、装入物の降下速度の減少による、滞留時間の増加からくるコークスの反応量の増加が主因であるが、それに加えて、温度条件・ガス組成条件からもたらされる反応様式の変化も大きく関わっているものと思われる。つまり、そのときの温度履歴に加えて、コークスの燃焼反応 (O₂) およびガス化反応 (CO₂, H₂O) による反応様式の違いから生じているものと予想される。さらには、コー

クスの物理的性質 (気孔率, 黒鉛化度)・化学的性質 (反応性), が複雑にからみ合っており、見かけ上の反応様式を多様に変化させているため、発生粉量の定量的な評価には至っていない。

柏谷らは、1 mm~2 mmφの小粒コークスからなる固定層に強制的に反応ガスを流通させ、化学反応律速の条件下でコークスのガス化反応の機構と速度を研究した¹⁵⁻¹⁷⁾。その結果、コークスの速度は、従来のLangmuir-Hinshelwood型の速度式に、吸着サイトの割合 S_T をかけた形で表現できることを示した(Fig. 1(a))。また、 S_T は、炭素網目目平面的周辺に存在する不對結合を持った炭素の割合に対応するため、コークスの結晶化度の上昇に伴って、 S_T は減少する。つまり、温度の上昇に伴って結晶化が進みやすい炭素の場合には、その反応性の上昇割合は、減少することが明らかにされ、物理的な変化は、同時に化学的性質に影響する重要な因子であることを示した。

しかしながら、実際の高炉に使用されているコークスは、50 mm前後の比較的大きな塊状である。この場合、コーク

平成12年9月6日受付 平成12年11月7日受理 (Received on Sep. 6, 2000; Accepted on Nov. 7, 2000)

* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

*2 北海道大学大学院工学研究科 (現: 川崎製鉄(株)千葉製鉄所) (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, now Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

*3 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (現: (財)石炭利用総合センター) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Center for Coal Utilization, Japan)

*4 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

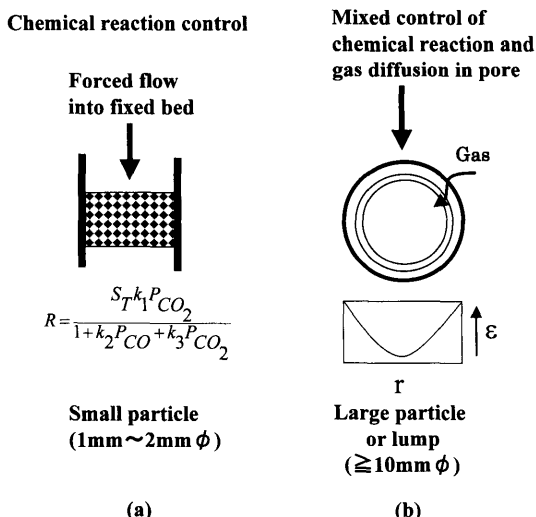


Fig. 1. Comparison of reaction mechanism between small and large particle.

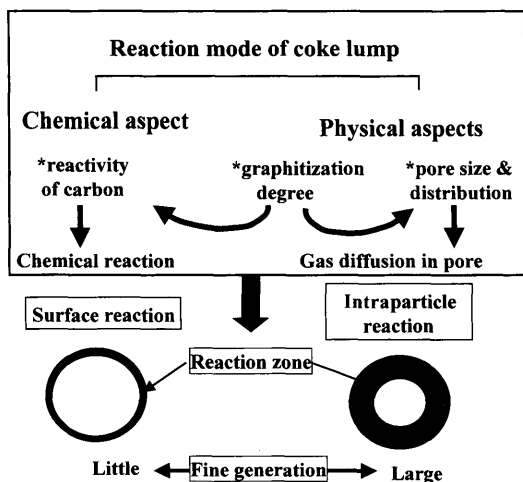


Fig. 2. Reaction mode and factors related to the coke gasification.

スの見かけの反応速度は、炭素そのものの反応性に加えて、コークス内部へのガスの拡散速度も重要となるものと思われる (Fig. 1(b))。コークスの化学反応速度に比較して、ガスの拡散速度の相対的な大きさが大きくなるほど、反応ガスはコークス内部に到達しやすくなり、内部の反応率は上昇する。反応率の上昇は、同時に気孔率 ϵ の増加につながるため、強度は減少し、その部分からの粉が発生しやすくなるものと考えられる。つまり、コークスからの粉の発生は、その反応様式に大きく左右され、一つのコークス塊において、表面反応的になれば粉の発生量は少なくなり、粒内反応的になれば粉の発生は多くなるものと思われる。したがって、コークスの粉の発生を明らかにするためには、その反応様式 (表面反応: Surface reaction or 粒内反応: Intraparticle reaction) を明らかにする必要がある (Fig. 2)。表面反応は、化学反応速度が相対的に大きくなることによってもたらされる。これには、コークス中炭素の反応性

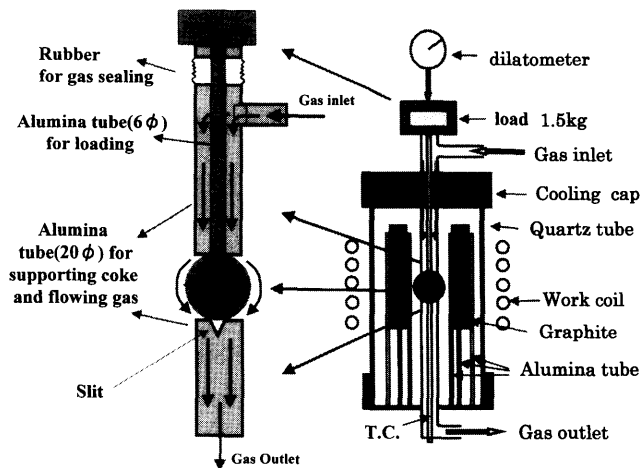


Fig. 3. Experimental apparatus.

そのものに加えて、上述したように、炭素の結晶化度も影響する。これに対して、粒内反応は、気孔内のガス拡散速度が相対的に大きくなる場合に顕著になる。ガスの拡散には、元々コークス中に存在する、気孔サイズとその分布が大きく影響する。同時に、温度とともに増加する結晶化度の変化は気孔率にも影響し、結晶化度の増加は、気孔率の低下をもたらす。結果としてガスの拡散速度を低下させる。このように、コークス塊の反応様式は、コークスの化学的な側面と物理的な側面が相互に関係して決定されるものであり、反応温度とコークス中の炭素の性質がそれらに大きく影響しているものと思われる。

これらのことから、コークスからの粉発生を解明するためには、コークスの反応様式がどのようなものであったかを特定しなければならない。それには、反応前後でコークス中の組織 (気孔率分布) が、反応条件に応じてどのように変化したかを明らかにすることが重要である。本研究では、球形の単一コークス粒子を荷重下で反応させ、反応前後におけるコークス粒内の気孔率分布の変化と粉の発生挙動との関係を調査した。

2. 実験

2.1 装置および方法

Fig. 3に、本研究に用いた実験装置の模式図を示す。実験温度は、高炉下部を想定して、1550~1650°Cとした。このため、高温まで短時間で急速に昇温できる高周波炉を用いた。コークスが試料の場合、直接コークスを高周波によって加熱可能であるが、試料の表面と内部で大きな温度勾配が生じる可能性があるため、発熱部には、円筒形のグラファイトを用いた。この場合、グラファイト発熱体を反応ガスから保護するため、内側と外側にアルミナ管を配置し、さらに上部の間隙には、アルミナ製のふたを置いて、反応ガスの浸入を防いだ。試料コークスは25φの球形に加工され、炉の均熱部に直径20φのアルミナ管で上下に挟ん

Table 1. Physical properties of cokes.

Name	Kind of coke	CSR	DI(150/15)	CRI	JIS-RI
A coke	Conventional metallurgical coke	57.6%	84.2%	30.3%	38.8%
B coke	High strength and low reactivity	66.2%	86.42%	26.2%	21.8%
C coke	Formed coke	55.8%	84.5%	34.2%	57.2%

Table 2. Chemical composition and content of ash and ultimate analysis of cokes (mass%).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ash	C	H	S
A coke	2.61	59.96	28.87	1.22	1.65	0.93	4.78	0.94	0.43	12.6	86.7	0.44	0.50
B coke	1.79	56.13	27.93	0.90	1.61	0.60	5.68	1.14	0.72	10.9	88.5	0.49	0.58
C coke	3.53	61.40	19.90	1.30	0.97	0.77	9.28	2.63	0.71	9.90	89.6	0.50	0.62

で保持した。このアルミナ管は、ガス導入・排出管を兼ねており、コークス接触部にはFig. 3に示すようにガス通過用のスリットが入っている。荷重は、6mmφの高純度アルミナ管を介して1.5kg (5kg-f/cm²) を試料上部にかけた。また、反応収縮に伴う粒径変化を精度良く検出できるように、上部をゴムチューブでガスシールしてスムーズに動けるようにした。荷重棒の変位は、電気式ダイヤルゲージで実験中連続的に記録した。

Table 1およびTable 2に、使用したコークスの物理的性質および化学組成を示す。通常冶金用コークス (A coke) の他に、試験的に作られた高熱間強度・低反応性のB cokeと成形コークス (C coke) を用いて実験を行った。反応後強度 (CSR) は、B cokeがいちばん高くA coke, C cokeの順に低くなるが、冷間強度 (ドラム強度, DI (150/15)) では、A cokeとC cokeは、ほぼ同じである。反応性試験, CRIとJIS-RIの結果は、その傾向は同じであるが、値そのものは大きく異なっている。これは試験条件に大きく依存しているため、JIS-RIは、2mm以下の粉に粉砕して用いるのに対して、CRIは、50mm前後の塊状のコークスを用いるため、炭素そのものの反応性に加えて、コークスの気孔構造が (反応ガスの拡散に) 影響して、このような異なる値を示すものと思われる。C cokeは、成形コークスであり、非・微粘結炭を比較的多量に使用しているため、炭素そのものの反応性は、他に比較してかなり高いものと思われる (JIS-RI; 57.8%)。しかし、成形時に加圧して作製するため気孔率は低くなり、塊としての反応性 (CRI) は、A cokeおよびB cokeの値に対して、比較的高いものの、JIS-RIの値に比較して、その差は縮まっている。しかしながらこれらの値は、1000°C前後の試験で得られたもので、炉下部におけるコークスの性質とは大きく異なる可能性があり、本研究の一つの目的は、これらの違いを明らかにすることでもある。

ガス化実験温度は1550°C, 1600°Cおよび1650°Cの三水準とし、ガス組成はAr-20%CO₂で、全流量は、2000 Ncc/min (17 cm/s)とした。実験時間は各温度で、30分とし、Ar中で急冷した。また、X線回折用試料は、Ar雰囲気中、1300~1700°Cで熱処理し、結晶子の大きさを調べた。

2.2 単一コークス粒子のためのI型タンブラー試験装置

本研究では、球形のコークスを使用して実験を行った。そのため、球形コークスからの粉発生量を評価するために、

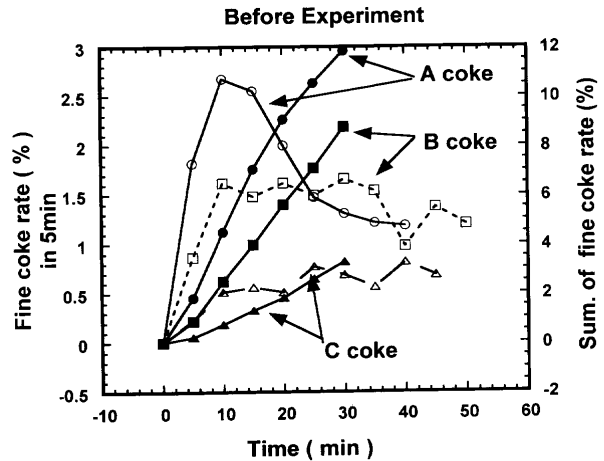


Fig. 4. Fine coke rate from cokes before experiment using I type tumbler for a single particle.

本実験試料専用にI型タンブラー試験装置を開発した。これはステンレス製の筒型容器で、内径40mm、長さ350mmである。回転速度を30rpm一定として、5分ごとに発生粉を採取し、質量を測定した。トータル30分900回転まで測定し、(5分間ごとの) 発生速度と30分の積算値が計測された。発生した粉は、ほとんど (99%以上) が、-1mmであったため、+300μm, 100-300μm, -100μmの3段階に篩で選別し、SEMで粉の形状を観察した。通常の工業的試験では、試料のバラツキによる誤差を低減すべく多量のコークス (約10kg) を使用して試験される。しかし、この場合、コークス塊の集団の外側に位置するコークスと内部に位置するコークスでは、受ける衝撃に大きな違いがあり、その衝撃の差を小さくしようとする、時間 (総回転数) を必要とする。そのため、逆に粉化が進んでしまう危険性がある。これに対して、単一コークス用のタンブラー試験では、試料間のバラツキを大きく反映する危険性はあるが、粉化時のコークスにかかる衝撃は常に一定に保つことができる利点がある。

Fig. 4は、反応前コークスのI型タンブラー試験の結果を示す。左側縦軸は、各5minにおける発生粉率 (白抜きマーク, ○: A coke, □: B coke, △: C coke) を表し、右側の縦軸は、各時間までの積算値 (黒塗りマーク, ●: A coke, ■: B coke, ▲: C coke) を表す。丸形に加工されたコークスは、初期には、粉の発生率が低く、試験時間とともに増加し、10~20分 (300~600回転) 経過するとほぼ一定の値に

落ち着く。また、加工しない角張ったコークスでは、逆に、初期に多量の粉を発生し、その後ほぼ一定の値に落ち着く。双方の場合において、時折、大きな割れが生じて粉率が大きく変わる場合はあると思われるが、本質的には10分以降の一定値（A coke では、20分以降）に落ち着くものと考えられ、それらの値は、それぞれのコークスの基質強度に対応するものと考えられる。コークスの種類で比較すると、C coke（成形コークス）が最も粉の発生量が少なく、CSR、DIの値と異なる挙動を示す（Table 1）。これは、単一粒子を使う場合の特性であるものと思われる。つまり、成形コークスの場合、全体的には亀裂や割れの多いコークスであるため、工業試験では比較的多くの粉を発生するものと思われるが、本研究のように球形に切り出す際には、その亀裂の無い場所を選択するため、結果的に粉の生成量が少ないものと思われ、また、A cokeは初期に比較的大きな値を示し、その後、B cokeと同様の値に落ち着く。その定常的な粉発生量は、1%前後であった。これらは、上述したように、通常の試験法に比較して、コークスが受ける衝撃が異なるためと、10kgと数gという試料量の違いからくる、マクロなコークス強度とマイクロな強度の違いを大きく反映しているものと思われる。本試験法の結果は、これらの要因によって、通常の試験法（CSR、DI）の結果（Table 1）と異なるものと考えられる。

3. 結果と考察

3.1 見かけのガス化率と粉発生挙動

30分後のガス化率（TCS）を反応温度に対してプロット

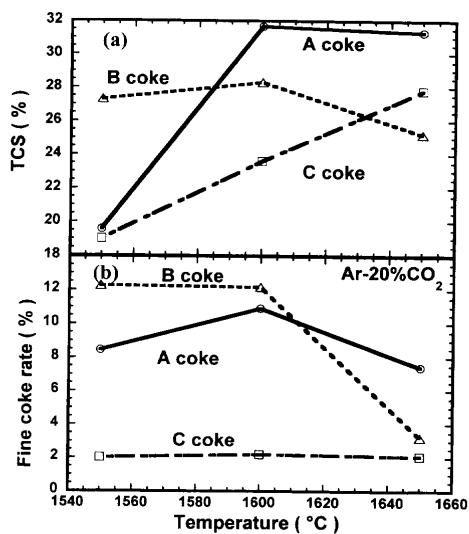


Fig. 5. TCS (total carbon solution loss in 30 min) and fine coke rate of each coke at respective temperature.

したものが、Fig. 5(a)である。また、Fig. 5(b)は、上述した、単粒子用I型タンブラー試験装置による、粉発生量（30 rmp, 5 min, -1 mm）である。C cokeは、発生粉量が2%と非常に少なく、温度が上がりガス化率が上昇しても大きな変化はなかった。B cokeは、本来低反応性コークスとして製造され、反応性試験温度（1000°C）では、確かに他のコークスに比較して低反応性を示している。しかし、1550°C以上の高温領域では、逆に最も反応性が高くなっており、粉発生量も、1550~1600°Cの範囲でA cokeよりも多い。さらに高温になると、B cokeは、A cokeより反応率が下がり、同時に粉発生量が低くなるという非常に複雑な挙動を示す。このように、コークスの見かけの反応率と、粉発生量は、一見何の関係もなくランダムに変化するように見える。

これらの粉発生挙動をさらに詳細に示したものが、Fig. 6である。縦軸（左側および右側）の意味は、Fig. 4と同じである。各5分ごとの粉発生率（白抜き四角：□）とその積算量（白抜き丸：○）の他に-100μm（黒四角：■）、100-300μm（黒丸：●）および+300μm（白抜き三角：△）の積算量を並記した。A cokeでは、+300μmの割合が多いが、B cokeでは、300-100μmのものが比較的多い。上述したように、B cokeでは、1650°Cで粉発生量が非常に少なくなっている。また、反応前コークスの粉量との差を各図の右側に、両矢印で示した。A cokeでは、その差が反応温度とともに大きくなっているが、B cokeでは、逆の傾向を示している。C cokeでは、どの反応温度においても、粉積算値は、5%以下と非常に少ない。

これらは、コークス内部における反応率分布が、温度、

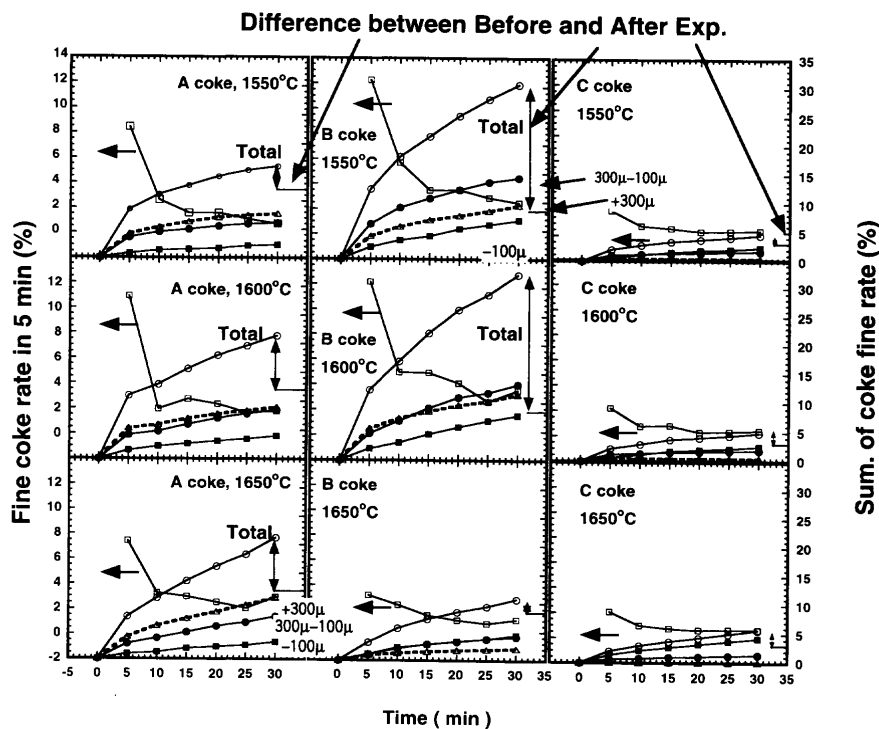


Fig. 6. Fine coke rate in 5 min and 30 min.

ガス組成などの反応条件によって変化するためであり、反応ガスの気孔内拡散と化学反応速度の相対的な大小関係が、見かけの反応速度を決定しているものと考えられる。また、C cokeは、炭素の反応性そのものは高い(Table 1, JIS-IR) が、塊として見た場合、加圧成形によって気孔率は低くおさえられ(後述)、その分、ガス拡散が抑制されるため、3種のコークスの中で最も見かけの反応率が低く、粉発生率も低いものと考えられる。

これらの結果は、定性的には上述したFig. 2の関係で説明される。コークス塊からの粉の発生は、反応様式が表面反応的(Surface reaction)になれば、粉発生量は少なくなり、逆に粒内反応(Intraparticle reaction)が顕著になれば、表面から内部へ向けて気孔率が増大し、その部分の炭素基質強度が弱くなるため粉発生量は増大する。

したがって、コークス内部の組織(気孔率分布)が反応条件によって、どのように変化するのか調査することが重要であり、本研究では、以下のような方法を用いて明らかにした。

3.2 反応前後におけるコークス内気孔率分布の変化

コークスの気孔を観察する場合、通常の樹脂を用いると、その境界を識別することが困難であり、反射型顕微鏡では、炭素そのものにも種々の組織があるため、得られる輝度の範囲が広くなり画像処理で気孔面積を求めると非常に困難になる。本研究では、反応前後のコークス内部の気孔構造変化を調査するために、樹脂中に蛍光塗料を添加し、真空中で樹脂を含浸させた。樹脂は、粘性などの条件によって、完全には中心部に浸透しないため、一度、中心から切断したのち、再度真空中で樹脂を浸透させた(Fig. 7)。この試料を紫外線照射下において観察することによって、気孔部分と炭素部分を明確に分けることができた。この手法によって、画像処理などによる、面積計算処理にも主観が入る余地を最小限にでき、小さな気孔(約10 μ)まで、観察できるようになった。

Fig. 8は、反応前のコークス中の気孔分布の観察結果を示している。上述したようにA cokeは、通常の製鉄用

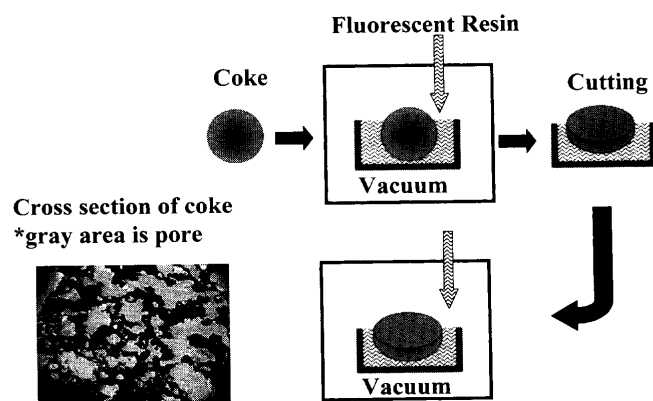


Fig. 7. Procedure to fill the pore of coke with fluorescent resin.

コークス、B cokeは、高熱間強度、低反応性コークスとして試験的に作られたコークスで、またC cokeは成形コークスである(Table 1)。それぞれ、画像処理によって得られた平均気孔率($\bar{\epsilon}$)は、50.4%, 49.2%, 27.2%である。比較のため、一般的に用いられている、水銀ポロシメータの結果を、Fig. 9に示す。使用したポロシメータは、400 μ 以上の気孔径を測定できない。しかしながら、Fig. 8からわかるように、A coke, B cokeでは、400 μ 以上の大きな気孔が多く、全気孔体積の約50%以上を占めている。また、明らかに、A cokeの方に大きな気孔が存在するにもかかわらず、Fig. 9では、B cokeよりも、小気孔径側に、大きな存在範囲(A coke:160-10 μ , B coke:210-20 μ)を持つ分布となっている。これは、水銀ポロシメータで測定出来ない範囲の気孔径が多く存在していたためであり、このようなコークスに対しては、水銀ポロシメータが不向きであることを示す。これ

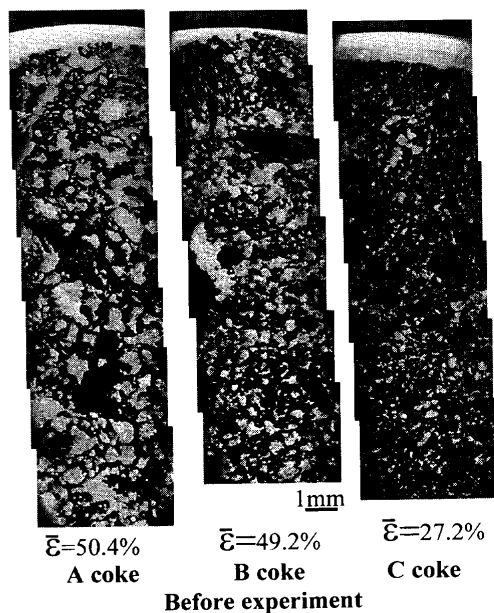


Fig. 8. Observation of pore distribution in three kinds of coke before experiment, which are filled with fluorescent resin. (gray parts: pore, black parts: carbon)

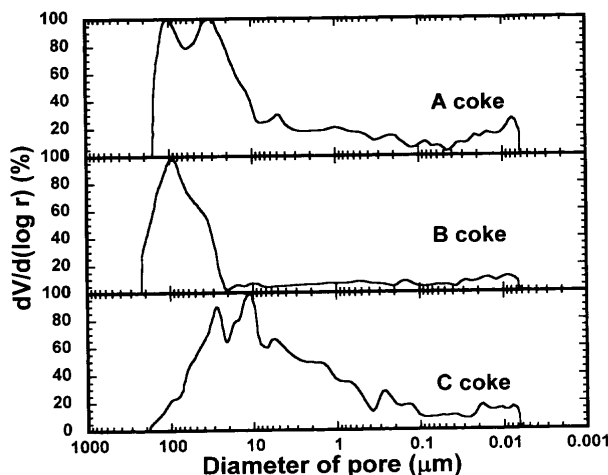


Fig. 9. Pore size distribution by mercury porosimeter.

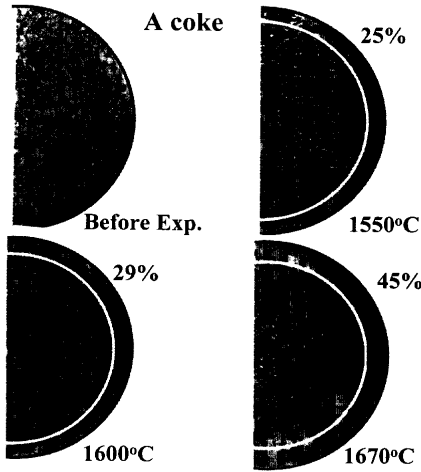


Fig. 10. Structure change of A coke before and after experiment. (gray parts: pore, black parts: carbon)

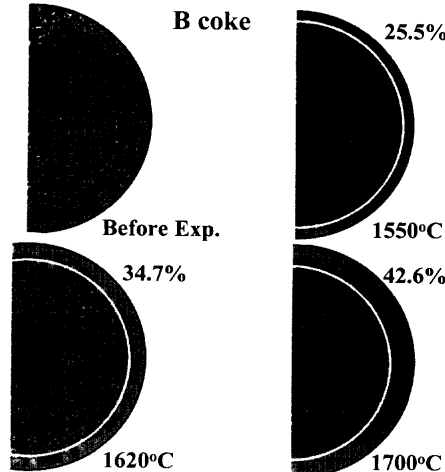


Fig. 11. Structure change of B coke before and after experiment. (gray parts: pore, black parts: carbon)

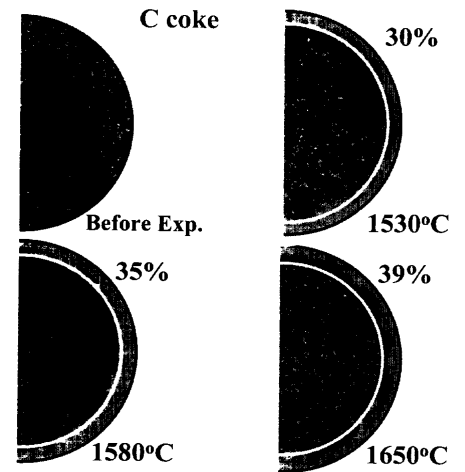


Fig. 12. Structure change of C coke before and after experiment. (gray parts: pore, black parts: carbon)

に対して、C cokeでは、ほとんどが 400μ 以下の気孔で (Fig. 8)、ポロシメータで、ほとんどすべての気孔を計測できているため、適正な分布を示しているものと思われる。塊コークスの反応の場合、反応ガスのコークス中への気孔拡散が大きな役割を果たす。この場合、ガス拡散にとっては、より大きい気孔径が有利であるのは当然であり、コークス内に存在するすべての気孔を正確に把握することがコークス粉化挙動を把握するのに重要であることを示している。

Fig.10, Fig.11, Fig.12は、各コークスの反応前後の気孔構造変化を比較したものである。外側の黒線は、反応前の表面の推定位置であり、白線は、重量変化により得られた反応率を完全に表面反応で生じたものと仮定した場合の位置である。しかし、これらの、位置は反応が理想的に、均等に進行した場合のものであり、実際にはガス流れの（半径方向の）アンバランスによって、反応前の表面位置と相似形にはならない場合がある。ここでは、一つの指標として図中に示した。反応が粒内で進行するほど実際の反応後表面位置は、白線の外側に存在することになるが、上述したように、試料断面を切る位置によっても多少のバラツキがあることが予想されるので、単に指標として示した。

通常、コークスは様々な性質の石炭を混合して作られる。したがって、それぞれの石炭が持っている性質が単独にコークス粒内に反映される部分と混合された形で発現する部分があると考えられる。Fig.10では黒鉛化しやすい石炭の部分と比較的大きく、反応温度が上がるにしたがってその部分が優先的に黒鉛化し、直方体の強固な組織(2~4mm)を作っていることがわかる (Fig.10, 1600°C)。この組織は、反応性も低い¹⁵⁾ため、高温下でも反応しにくく残留し、その周りの黒鉛化の低い領域が優先的に浸食されるため、ある時期、はがれ落ちることが予想される (Fig.10, 1670°C)。その結果、高温で反応が進んだ試料では、反応後表面が大きくへこんでいる部分が存在するでこぼこした

表面となっている。また、1670°Cの試料では、中心部の組織が緻密になっており、気孔率も低下している (定量的な評価は、後述する)。B cokeでも、高温で優先的に結晶化が進んでいる組織(1~3mm)が観察されるが、A cokeに比較していくぶん小さい組織となっている。C cokeは、さらに細かな組織で、反応温度が上がるにしたがって、結晶化する組織の大きさは、さらに細かく0.5~1mmである。加圧成形で作られているため、全体的に緻密であり、気孔径も小さい。

化学反応速度は、温度の増加とともに大きくなるため、観察する温度範囲で物理的性質が一定である場合には、単調増加である (Fig. 5(a)のC coke)。しかし、A cokeの場合は、1600°Cを越えると反応率が上がらず、粉化率も減少した (Fig. 5(a), (b))。これは、コークス中炭素の黒鉛化の進行によって、気孔径の縮小、炭素基質強度の増加となって現れた結果と考えられる。B cokeの場合、反応率、粉化率がA cokeと交差しているのは、黒鉛化の温度依存性がA cokeと異なるためと考えられる。

これらのことから、X線回折によって、コークス中炭素結晶サイズの温度変化を測定し、その結果をFig.13に示す。コークス中の炭素結晶子の成長様式は、3種類のコークスで大きく異なる (Laは炭素網目平面の広がりを表し、Laが大きくなるほど、反応性は低下する。また、Lcは炭素網目平面の積み重なりを表す)¹⁵⁾。特にB cokeのLaは、1500°Cを越えると、他のコークスに比較して、成長速度が速くなっているのがわかる。この性質のため、Fig. 5(a)で表されるような、途中で見かけの反応率が下がる現象を引き起こすものと考えられる。

Fig.14は、反応後の各コークスの気孔率の変化を画像処理によって求めた結果である。気孔率は、 $1\text{mm}\times 1.6\text{mm}$ の領域ごとに計算された。図中の ε_0 は、反応前のコークスの気孔率であり、 d_0 で示されている距離は、反応前コーク

ス球の直径である。反応後の気孔率は、表面から徐々に減少し、中心部で反応前の気孔率 ϵ_0 に近い値となっており、この領域が反応帯と考えられる。しかし、厳密に見ると、コークス中心部の気孔率は、反応前のものと異なっており、あるものは、反応前より低く、あるものは逆に高くなっている。これらの違いは、高温度域における、コークス中炭素の結晶化現象に伴う緻密化と反応による気孔率の増大、それぞれの速度の相対的な大小関係で決まるものと思われる。たとえば、A cokeは、すべての温度条件で、気孔率が低下しておりコークス中心部における反応より結晶化現象の方が優勢であると考えられる。これに対して、B cokeは、

1550°Cと1620°Cの温度では、コークス中心部の気孔率が上がっており反応が内部まで達していることを示している。しかし、1700°Cの高温になると中心部の気孔率は低下し、結晶化の影響が顕著になっている。これらの挙動は、前述の粉発生挙動と非常によく一致している(Fig. 5, Fig. 6)。C cokeの場合は、中心部の気孔率が、反応前の気孔率より上昇しており、ある程度反応が内部まで達していることを示しているが、表面から中心部への気孔率減少率は急激であり、そのため反応帯は狭く粉の発生量は低いことと良い一致を示している。したがって、これらの反応帯(斜線部)から優先的に粉が発生するものと思われ、次にそれぞれの反応帯からの発生粉量の推定を試みた。

3.3 反応帯からの粉発生量の計算

以上の結果から、本研究では、粉発生領域を、表面から内部の気孔率 ϵ_0 までの気孔率が減少している領域と仮定し、Fig.14の斜線部に存在するコークス量の推定を以下の方法で試みた。Fig.15は、反応後のコークス断面を模式的に表したものである。表面から内部へ向けて、反応により気孔率が減少している領域を微小領域に分け、それぞれ、中心からの距離 r_i における、気孔率を ϵ_i とする。各微小区間に残存するコークス量は式(1)で表される。積分は、 ϵ_i が ϵ_0 と一致するところまでとした。実際には、外部から加えられる衝撃エネルギーと各部分のコークスの強度とのかね合いで、どこまで積分するか(どこまで粉化するか)が決まる。

$$v_1 = \sum \left[(1 - \epsilon_{i-1}) \frac{4\pi}{3} r_{i-1}^3 - (1 - \epsilon_i) \frac{4\pi}{3} r_i^3 \right] \dots \dots \dots (1)$$

式(1)をコークスの初期の体積で割り、粉率、 F_p とした。

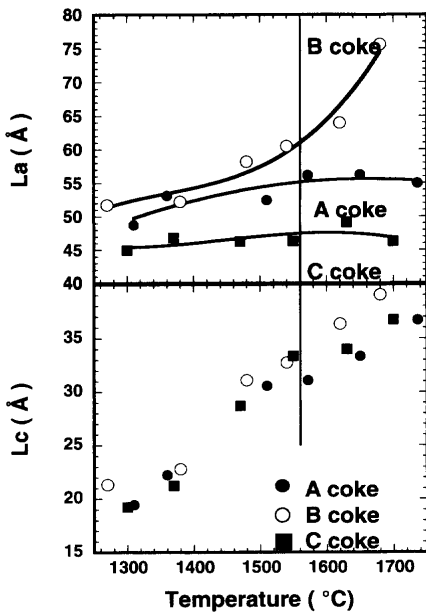


Fig. 13. Variation of crystal size (La, Lc) of coke with temperature.

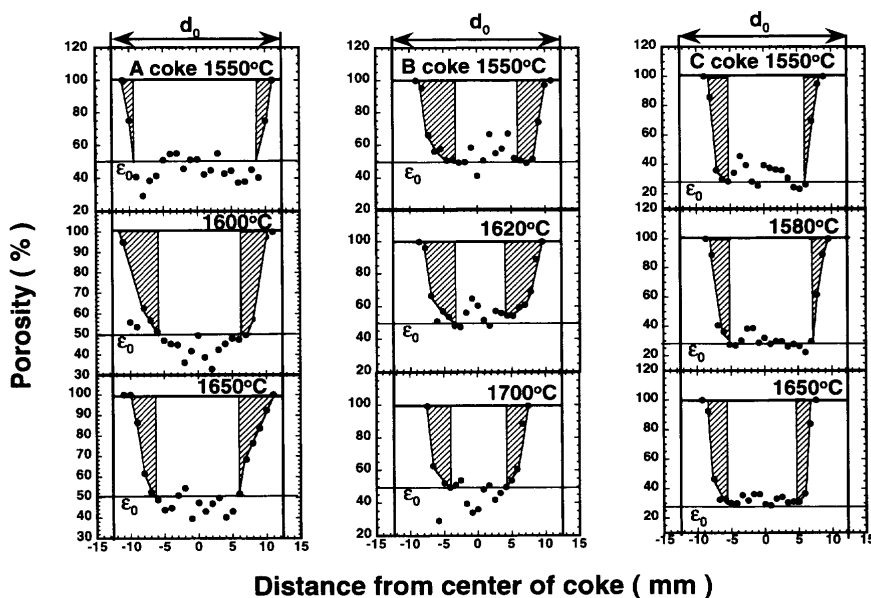


Fig. 14. Change of porosity in cokes after experiment.

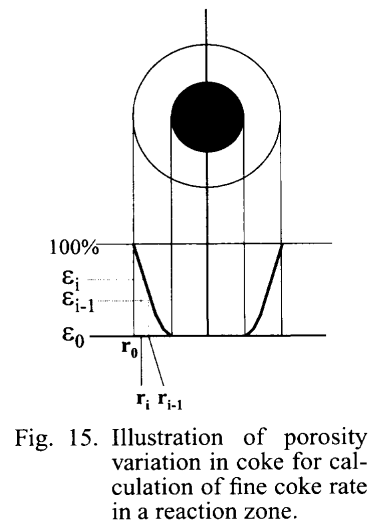


Fig. 15. Illustration of porosity variation in coke for calculation of fine coke rate in a reaction zone.

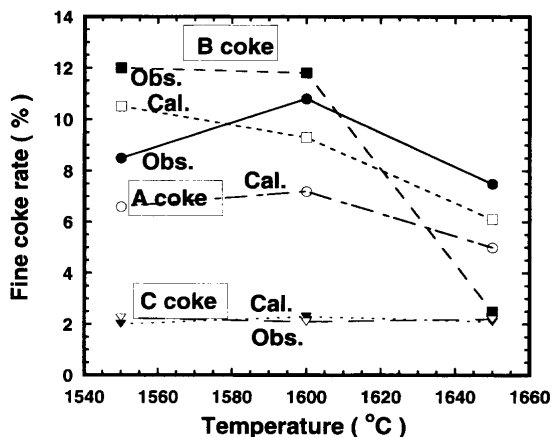


Fig. 16. Comparison of fine coke rate between calculation and observation.

$$F_p = \frac{\sum_i \left[(1-\varepsilon_{i-1}) \frac{4\pi}{3} r_{i-1}^3 \rho_{i-1} - (1-\varepsilon_i) \frac{4\pi}{3} r_i^3 \rho_i \right]}{\frac{4\pi}{3} r_0^3 \rho_0} \times 100 \dots (2)$$

式(2)において、 ρ は各領域のコークス密度を表す。温度や反応率などにより厳密には各領域の密度は異なるものと思われるが、本研究では、近似的に等しいと仮定する ($\rho_0 \approx \rho_i \approx \rho_{i-1}$)。

$$\approx \sum_i \left[(1-\varepsilon_{i-1}) R_{i-1}^3 - (1-\varepsilon_i) R_i^3 \right] \times 100 \dots (3)$$

無次元半径 $R_i = r_i/r_0$ を用いると、式(2)は、式(3)のように簡略化できる。式(3)をもちいて、Fig.14に示される斜線部を積分した結果が、実測値(Fig. 5)と比較してFig.16に示されている。C cokeからの粉量は、2%前後と非常に少なく、計算値もよく合っている。A cokeとB cokeでは、計算値が幾分少なくなっている (B coke, 1650°Cを除く)。これらは、どこまでを粉発生領域とするかによって変わってくる。上述したように、外部から加えられる衝撃エネルギーと各組織の強度とのかね合いで決まるものであり、あらかじめ予測することは非常に困難であると思われる。言い換えると、あるコークスが本来持っている強度を越える破壊エネルギーが加わった場合には、反応の有無に関係なくコークスは破壊されるからである。また、B cokeのように、1500°Cを越えると、急激に結晶化が進み強度が強くなると予想されるコークスでは、粉発生領域も狭められると予想される (同じ気孔率においても)。今回の計算では、一律に ε_0 まで積分したため、計算値も実測値と同様の傾向を示したものの、値そのものは、実測値よりも低くなった。もし、各コークスにおいて適切な粉発生領域を設定できたら計算値は、さらに増加し、実測値によく合ったものと考え

えられる。

4. 結言

3種類の球形コークスを高温下で反応させ、粉の発生量を測定した。また、反応前後のコークス組織変化を明らかにするため、蛍光塗料を樹脂に添加し、真空中でコークス中に浸透させ、紫外線照射下で、気孔率の変化を観察、計測した。これらの実験から以下のような結果を得た、

(1) 工業試験法で得られる、コークス強度、反応性などの指標は、高炉下部を想定した、1500°C以上の高温下の挙動推定には用いることができない。

(2) コークス中気孔の観察結果から、コークスの種類によっては、400 μm 以上の大きな気孔割合が高く、水銀ポロシメータなどで気孔率分布を測定する場合には注意を要する。

(3) 反応後の組織変化から、コークス内部の反応帯を粉発生領域と仮定して発生粉量を見積もった結果、実測値の粉発生挙動をよく表すことが示された。

本研究の一部は、日本鉄鋼協会の高炉下部機能強化研究会 (主査八木順一郎 東北大教授) による補助によって遂行された。また、研究会においては、多くの有益な議論を多くの方々から頂いた。この場をかりて関係の方々、心から感謝の意を表す。

文 献

- 1) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 2) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 675.
- 3) H.Haraguchi, T.Nishi, Y.Miura, M.Ushikubo and T.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2216.
- 4) Y.Iwanaga and K.Takatani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 624.
- 5) Y.Shigeno, M.Hong, S.Kabayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 787.
- 6) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 7) Y.Okuyama, T.Shioda, S.Sato and A.Kurumada: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1877.
- 8) M.Isobe, K.Suzuki, M.Tate and H.Kitagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 307.
- 9) T.Chang and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 479.
- 10) T.Chang and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 488.
- 11) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Maki, A.Shimomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 717.
- 12) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 578.
- 13) A.Kasai, J.Kiguchi, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 14) A.Kasai, K.Miyakawa, T.Kamijo, J.Kiguchi and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 239.
- 15) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 16) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1305.
- 17) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1311.