

# 高炉内におけるコークスガス化反応挙動におよぼす コークス反応性、反応温度の影響

渡壁 史朗\*・武田 幹治\*

Effects of Coke Reactivity and Reaction Temperature on Coke Gasification Behavior in the Blast Furnace

Shiro WATAKABE and Kanji TAKEDA

**Synopsis :** Coke degradation has a great influence on the blast furnace operation. Coke gasification behavior with  $\text{CO}_2$  gas was investigated by coke gasification experiments and the mathematical model calculation. Cylindrically shaped coke was exposed to the  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$  atmosphere, at the temperature of 1473K or 1773K, then it was filed layer by layer to measure the gasification behavior. Coke gasification occurred preferentially at the surface of the coke with higher temperature or higher coke reactivity. Mathematical model of coke gasification clarified that the specific surface area of fine pores and the temperature had a great influence on the coke gasification behavior, which was expressed as  $\alpha$ , the gasification ratio gradient inside the coke lump.

**Key words :** coke; degradation; gasification; CRI; specific surface; blast furnace.

## 1. 緒言

今後の高炉操業を展望すると、高炉基数やコークス炉稼働数の低減にともなう高出銑比操業、低燃料比操業、あるいは高微粉炭比操業の割合がさらに増加していくと予想される。このような高炉操業に適したコークス品質について従来からさまざまな検討がなされてきたが、高炉内で発生するコークス粉が高炉操業に与える影響がとくに重要である。

千葉第1高炉の解体調査において、炉内でのコークス粒径低下機構がタンブラー試験、あるいはドラム試験による機械的損耗との対応関係から調査された。その結果、塊状帯、融着帯および滴下帯では主にソリューションロスによるガス化反応（以下、ガス化反応）による劣化を受けながら体積的な破壊を起こすのに対し、レースウェイ近傍では主として旋回運動時に発生する表面摩耗が粒径低下を起こしていることが判明した<sup>1)</sup>。吹卸し前の操業条件をもとに二次元高炉操業シミュレーションモデルを用いて計算した結果では、レースウェイ近傍での粒径低下を説明するためには、体積破壊を示す塊状帯、滴下帯を降下する際に受ける荷重の20倍以上の機械的な衝撃力を必要とすることが指摘されている<sup>2)</sup>。レースウェイ内でのガス化反応や衝撃力によって劣化したコークスから発生した粉は、炉芯などに飛散して、高炉の通気性、通液性に悪影響を及ぼす<sup>3,4)</sup>。

高炉内での反応劣化を想定したコークス品質の評価方法

として、小粒のコークスを $\text{CO}_2$ ガスと一定時間反応させたガス化量 (Coke Reaction Index, CRI) と、その後の回転強度 (Coke Strength after Reaction, CSR) が用いられるようになり、高炉操業の安定化に寄与するとの報告がなされている<sup>5,6)</sup>。しかしながら、高炉内でのコークスの劣化挙動とこれらのコークス品質指標との関係には不明な点も多い。

Grant らが Inland Steel 第7高炉でCSRの異なるコークスを使用した操業試験を行った結果、高CSR時の操業が顕著に改善されたが、羽口前で採取したコークスの粒径および強度の低下が見られた<sup>7)</sup>。また奥山らはコークスCSRを大幅に変更して高炉操業試験を行った結果、高炉炉況へのCSRの影響は不明瞭で、熱的劣化が大きい（1773K熱間ドラム回転強度が低い）コークスによって高炉内の粒径低下が大きくなって通液性が阻害され<sup>8)</sup>、また一定のCRI以上のコークスではCRIの上昇とともに粉化が促進されるとしている<sup>9)</sup>。

これらの高炉操業に対するコークス反応性の影響の調査に加え、コークスのガス化反応に関する基礎的な検討もこれまで数多くなされている。西らは1373Kでのコークスの $\text{CO}_2$ ガス化に関して詳細な解析を行い、コークス組織や気孔率、基質強度がコークス反応性や反応後強度に影響を与えることなどを見出している<sup>10)</sup>。さらに原口らはこの研究を1373~1773Kの温度域まで拡張し、1573Kを境界として反応挙動が変化すること、1673K以上で反応させた場合には反応量が増加しても反応後強度の変化がほとんどないこ

となどを見出している<sup>11)</sup>。

また岩切らは、1573Kでの反応量が通常の高炉操業でのソリューションロスカーボン量(約20mass%)に相当し、この場合のコークス粒子内には、表面から無次元半径0.8程度まで反応した層が見られたとしている<sup>12)</sup>。この温度域ではガス化反応はコークス中のガスの拡散律速であり、高反応性、高強度コークスによってコークスの反応劣化による粉発生が抑制できることを示している。

山口らは粒径0.02mのコークスを1273~1673Kの温度域でCO<sub>2</sub>ガスと反応させた後、I型ドラム試験機で衝撃を与える実験を行った<sup>13)</sup>。その結果、コークスの反応劣化はCRIではなく粒径 $4 \times 10^{-4}$ m以下の気孔量と微細気孔比率(粒径 $1 \times 10^{-5}$ m以下の気孔体積と粒径 $1 \times 10^{-5}$ m以上の気孔体積との比)、および基質強度(I型ドラム試験、600回転、 $1 \times 10^{-3}$ m篩上)とに支配され、粒径 $4 \times 10^{-4}$ m以下の気孔量か微細気孔比率のいずれかが小さいコークスほど、あるいは高強度コークスほど粉の発生が少ないとしている。

これらの研究により、高温領域においてコークスのガス化反応はトポケミカルに進行しており、高反応性のコークスではガス化反応が表面近傍で優先的に起こるために芯部の劣化が抑制される可能性が示唆されている。しかし、コークスの反応劣化とレースウェイでの粉発生に関して定量的に検討された例はほとんどない。

Fig. 1, 2に、当社の水島製鉄所における1991年から1996年にかけてのコークスCSR, CRI, タンブラー強度(タンブラー試験400回転、篩目 $6 \times 10^{-3}$ m以上の比率、以下TI<sub>6</sub><sup>400</sup>)の月間平均値の相互の関係を示す。CSRとCRIの間には非常に強い直線的な相関があるのに対して、強度がCSRに与える影響にはばらつきが大きい。

さらに、館が指摘しているように<sup>14)</sup>高炉内でのコークスのソリューションロス反応量が長期的にはほぼ一定に保たれることを考慮すると、同一のガス化量での反応形態においてコークスごとの反応性を反応条件の影響とともに評価する必要がある。すなわち、レースウェイでのコークスの粉化を抑制するためには、コークスの反応挙動と粉化挙動とを分離して考え、コークスの反応性と反応条件、およびコークス強度とレースウェイでの衝撃力が与える影響をそれぞれ検討する必要があると考えられる。

そこで、筆者らは本論文においてガス化反応挙動とコークス性状、反応温度との関係を明らかにし、別報<sup>15)</sup>においてレースウェイ中の機械的な衝撃力とコークス強度とを考慮した解析によってレースウェイでの粉発生を抑制するコークス性状、高炉操業条件を見いだすことを目的として研究を行った。

本報では、コークス反応性としてCRIを考え、同一のガス化量におけるコークスの反応形態にCRIと反応温度とが及ぼす影響を調べた。次に、コークス気孔構造とCRIとの

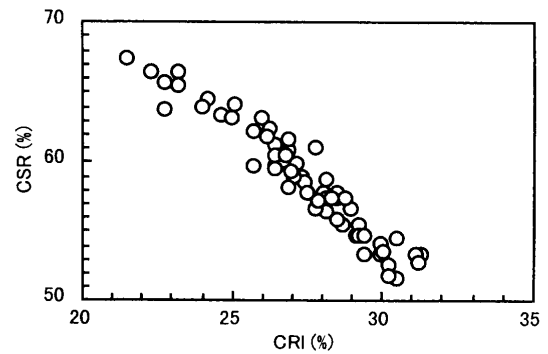


Fig. 1. Relationship between CSR and CRI of coke.

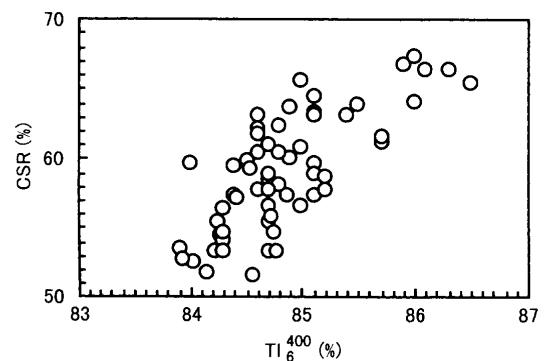


Fig. 2. Relationship between CSR and Tumbler Index of coke.

関係を数学モデルによって定量化することによって、コークス気孔構造と反応温度とがコークスのガス化反応挙動に与える影響を明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験方法

反応性の異なるコークスについて、ガス化反応によるコークス塊の劣化挙動を明らかにするために、円筒状のコークスとCO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスとのガス化反応実験を体積破壊を起こさない条件で行った。

実験に用いた装置の概略をFig. 3に示す。用いた炉は縦型の電気ヒーター加熱炉で、反応管の内径は0.08m、均熱帯の長さは0.2m、常用温度2073K、最高温度2173Kである。

塊状のコークスから直径0.025m、長さ0.05~0.06mのサンプルをコアボーリングにより採取し、マクロ亀裂を含んでいないことを確認し、外形寸法、重量を測定した後、実験に供した。

反応実験は、断熱レンガで作製したホルダー内にコークスサンプルを横置きにし、均熱帯の中央部にホルダーを設置して行った。CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスは炉の下部から入れ、サンプルの側面全体に均一に当たるようにした。サンプルは常温で炉内に装入し、N<sub>2</sub>ガスを流しながら0.083K/secで所定温度まで昇温した。サンプルの直上の雰囲気温度が所

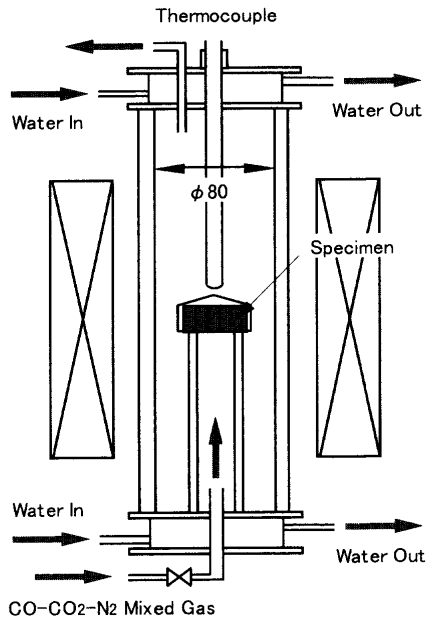


Fig. 3. Experimental apparatus of coke gasification.

Table 1. Experimental conditions of coke gasification experiments.

Furnace	Vertical Electric Heater (SiC)
Sample	Cylindrical Coke $\phi 0.025 \times (0.05 \sim 0.06) \text{ m}$
Inlet Gas	30% CO / 10% CO <sub>2</sub> / 60% N <sub>2</sub> $8.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{sec}$
Reaction Condition	1473K $\times$ 3600 sec 1773K $\times$ 1200 sec
Cooling	In Furnace (N <sub>2</sub> atm.)

定温度に達した時点で、流入ガスをN<sub>2</sub>からCO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスに切り替え、所定時間保持した。昇温速度0.083K/secにおいて、所定温度到達時にコークスサンプルの内部が均一な温度分布になっていることを、伝熱計算により確認した。その後、流入ガスを再びN<sub>2</sub>ガスに切り替え、サンプルを炉内に入れたまま常温まで0.083K/secで冷却した。

反応管内へ導入したガスは、高炉の融着帯下部から滴下帯を想定して、COガス：0.025 Nm<sup>3</sup>/sec (30 vol%)、CO<sub>2</sub>ガス：0.0083 Nm<sup>3</sup>/sec (10 vol%)、N<sub>2</sub>ガス：0.05 Nm<sup>3</sup>/sec (60 vol%)の混合ガスとした。反応温度は塊状帯下部から融着帯上部を想定した1473K、羽口の上領域を想定した1773Kとした。各温度での反応時間は、通常コークスを用いて予備実験を行い、サンプル全体のガス化量が約20 mass%<sup>6)</sup>となるように、1473Kでは3600 sec、1773Kでは1200 secとした。実験は各コークスについて2回ずつ行った。実験条件をTable 1に示す。

実験後、炉内から取り出したサンプルについて外形寸法、重量を測定した後、やすりで表面から $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ ピッチで3

Table 2. Coke properties used in the experiments.

Coke	Tl <sub>6</sub> <sup>400</sup> (%)	CSR (%)	CRI (%)	Pore Volume (m <sup>3</sup> /kg)	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /kg)
A	83.8	57.0	26.7	$3.18 \times 10^{-4}$	308
B	84.4	60.2	27.2	$3.23 \times 10^{-4}$	485
C	89.2	66.9	21.1	$2.46 \times 10^{-4}$	160
D	84.4	56.4	30.4	$3.98 \times 10^{-4}$	600
E	83.7	46.2	36.6	$3.77 \times 10^{-4}$	778
F	83.9	55.9	29.4	$3.19 \times 10^{-4}$	597

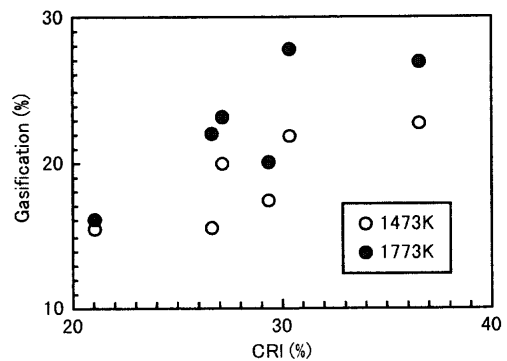


Fig. 4. Change in coke gasification with CRI of coke and reaction temperature.

層に研磨し、研磨粉を分析に供した。研磨粉中の灰分濃度および灰分中のTiO<sub>2</sub>濃度バランスからガス化率を求め、残った芯部は一括して粉碎し、化学分析、微細気孔率、真密度、見かけ密度を水銀圧入法により、また気孔比表面積をN<sub>2</sub>ガス吸着法 (BET法) により測定した。

水銀圧入法による気孔径分布の測定には、水銀ポロシメータを用いた。粉碎後 $2.83 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ に整粒したコークス約 $5.0 \times 10^{-4} \text{ kg}$ を、ステンレス製のパイプが付属したセル内に封入し、セルを測定容器にセットして水銀を $3.3 \times 10^3 \sim 4.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力で圧入して測定した。水銀のマスバランスから気孔径 $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{ m}$ の気孔体積を求めた。

BET法による気孔比表面積の測定には多点法表面積測定装置を用いた。 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ コークス約 $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ をガラス製の容器に入れ、約400Kで加熱、脱気し、約77KでN<sub>2</sub>ガスを封入した。N<sub>2</sub>ガスのマスバランスから気孔表面での吸着量を求め、比表面積を算出した。

実験で用いたコークスは、Table 2に示す冷間強度、反応性の異なる6種類のコークスである。

## 2.2 実験結果

1473Kで3600 sec反応させた場合と、1773Kで1200 sec反応させた場合のガス化率をコークス CRI に対してプロットした結果をFig. 4に示す。ここでのガス化率は、実験前のコークスサンプル重量に対する実験後の重量減少率

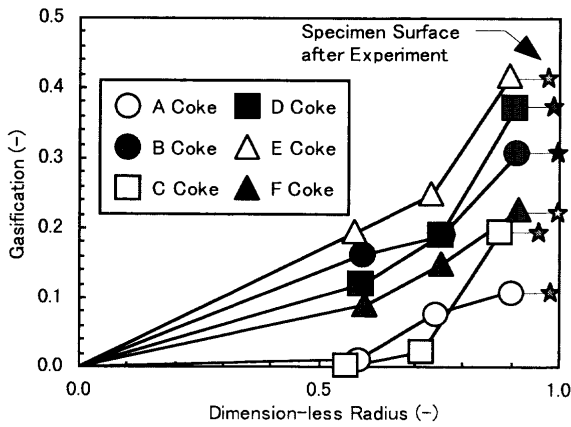


Fig. 5. Gasification distribution in coke specimen after experiments (temperature=1473K).

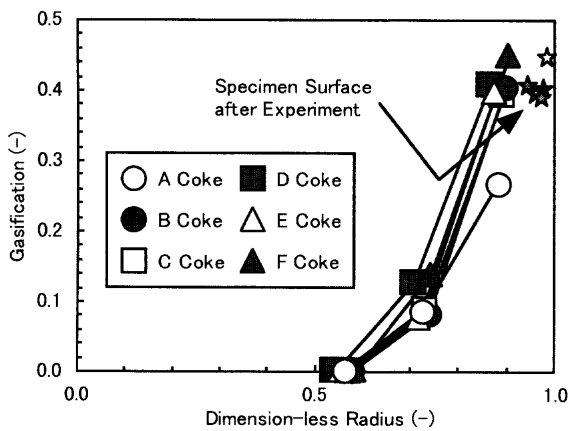


Fig. 6. Gasification distribution in coke specimen after experiments (temperature=1773K).

である。反応時間を一定とした場合、いずれの反応温度でも CRI が高いコークスほどガス化率が増加していることがわかる。

反応温度 1473K, 1773K の実験後サンプル中のガス化率の半径方向分布をそれぞれ Fig. 5, 6 に示す。横軸は反応前のサンプル半径を基準とした無次元半径で、図中の☆印は反応実験後のサンプル表面を表わしている。

これから、反応温度 1473K では B, D, E, F コークスでは無次元半径  $r/r_0=0.55$  の位置まで反応が進行しているのに対して、A, C コークスでは  $r/r_0=0.55$  の位置までは反応が進んでいないことがわかる。一方、1773K ではいずれのコークスでも無次元半径  $r/r_0=0.55$  の位置までは反応が進んでいないが、完全な表面反応になっているわけではなく、 $r/r_0=0.7$  までは反応が進行している。

これらの結果から各コークスサンプル内部のガス化率分布を比較するためには、サンプル全体のガス化量が CRI 等のコークス性状にしたがって変化している影響を除外する必要がある。そこで、サンプル全体の反応量を考慮したガス化率分布の勾配を以下のようにして求めた。

Fig. 7 のように、コークス表面から一定の半径方向ガス化率分布でガス化反応が内部へ進行すると仮定する。Fig.

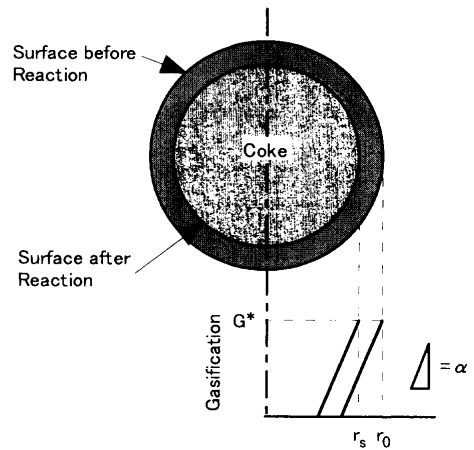


Fig. 7.  $\alpha$ : The gasification ratio gradient.

5, 6 の結果から、ガス化率分布の勾配は半径に対して 1 次であるとする。ガス化率の増加とともに気孔率が増加し、気孔率が一定値に達した時点で表面から破壊し、コークス塊から離脱すると考える。このとき、半径方向のガス化率勾配を  $\alpha$  ( $m^{-1}$ )、塊からガス化して劣化したコークスが粉として離脱するときのガス化率を  $G^*$  とすると、塊表面が半径  $r_s$  まで進行したときの任意の半径  $r$  でのガス化率は (1) 式で、コークス全体のガス化量  $G_t$  は (2) 式で与えられる。ただし、コークスの見かけ密度を  $\rho$  ( $kg/m^3$ ) とする。

$$G(r) = \alpha(r - r_s) + G^* \dots \dots \dots (1)$$

$$G_t = \rho \int_{r_s}^{r_0} 4\pi r^2 G^* dr + \rho \int_0^{r_s} 4\pi r^2 G dr \dots \dots \dots (2)$$

(1), (2) 式より  $\alpha$  が (3) 式で求められる。

$$\alpha = \frac{1}{r_s^4} \left( 4G^* r_0^3 - \frac{3G_t}{\pi\rho} \right) \dots \dots \dots (3)$$

$G^*$  は実測する手段がないため、ガス化率とコークス強度との関係から推定した。すなわち、高強度のコークスほど反応劣化層が塊から崩落するときのガス化量が大きくなると考えられるので、実験後の各コークスサンプルの最外層 (表面から  $2 \times 10^{-3} m$ ) におけるガス化量とコークス  $TI_6^{400}$  との関係を一続きで回帰して求めた。

$\alpha$  を反応温度とコークス CRI に対してプロットした結果を Fig. 8 に示す。いずれのコークスでも反応温度が高いほど  $\alpha$  が増加し、また高 CRI コークスほど  $\alpha$  が増加しており、表面近傍でのガス化が支配的になっていることがわかる。

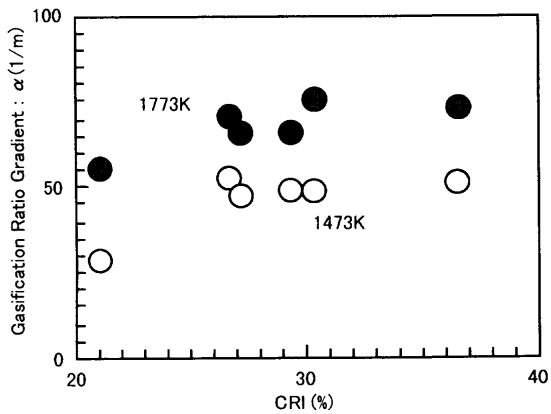


Fig. 8. Change in  $\alpha$  with CRI of coke and reaction temperature.

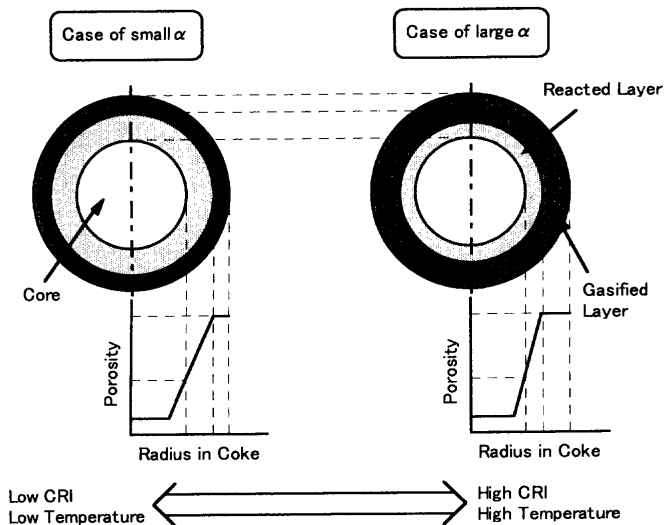


Fig. 9. Schematic illustration of coke degradation behavior during gasification.

### 3. コークスの反応性と反応温度がガス化反応挙動に与える影響

#### 3.1 コークスのガス化反応挙動

コークスのガス化反応挙動を、前節の塊コークス内のガス化率分布勾配 $\alpha$ を用いてFig. 9に模式的に示す。レースウェイや高炉下部でのガス化反応によってコークス気孔率が表面から逐次増加し、基質強度とコークス塊への衝撃力で決定される限界値以上の気孔率になるとこの部分が粉として塊から剥離、脱落する。この限界気孔率の境界から未反応層までの範囲を劣化層とすると、反応劣化時の $\alpha$ が小さいコークスでは表面近傍のガス化量が小さいために粒径の低下は大きくないが、反応劣化が塊の内部まで進行する(Fig. 9左)。それに対して同じガス化量で $\alpha$ が大きいコークスの場合では、表面に近い層ほどガス化反応による気孔率の増加が大きい、劣化層は小さい。そのため、 $\alpha$ が大きいコークスほどコークス粉の発生量は少なくなると考えられる(Fig. 9右)。

$\alpha$ はコークスの反応性(CRI)と温度の影響を受けており、高反応性コークスを用いるか、反応場を高温にすることによってコークス粉の発生を抑制できると考えられる。

#### 3.2 解析方法

前章の結果より、コークスの反応挙動にコークスCRIと反応温度とが影響を及ぼすことを見出した。しかし、CRIは1373Kでのガス化量であり、より高温域でのコークスの反応劣化機構を明らかにするため、コークスの反応性と反応温度がコークスのガス化反応挙動に与える影響について数学モデルを用いて解析した。

まず、各コークスのCRIと1373Kで7200sec反応させた場合の計算ガス化量とが一致するようにモデル内のパラメータを決定し、次に高炉内のガス化反応挙動に及ぼすコークスの反応性と反応温度の影響を検討した。

数学モデルは円筒状コークス内の半径方向について、CO、CO<sub>2</sub>ガスの相互拡散と気孔表面での化学反応からマスバランスを計算し、中心差分で解いた。コークスCRIの測定条件でのガス化反応速度は、塊表面でのガス境膜移動速度、コークス塊内のガスの相互拡散速度、コークス気孔表面での化学反応速度の混合律速であると考えられる。それぞれの反応速度を以下のように求め、総括反応速度を決定した。

ガス境膜内の移動速度 $D_{f,i-j}$ (m<sup>2</sup>/sec)は気体分子運動論に基づくChapman-Enskogの式<sup>16)</sup>を用いて計算した。

$$D_{f,i-j} = 5.80 \times 10^{12} T^{0.5} \frac{\sqrt{(M_i + M_j) / M_i M_j}}{P \sigma_{i-j}^2 \Omega_D} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $M_i$ は*i*の分子量(kg/mol)、 $P$ は圧力(MPa)、 $\sigma_{i-j}$ は分子間から計算される分子直径(m)、 $\Omega_D$ は拡散における衝突積分である。

コークス塊内のガスの相互拡散速度については、多孔質体についての次式で与えた<sup>17)</sup>。

$$D_{e,i} = \frac{1}{1/K_i + 1/C_2 D_{e,i-j}} \dots\dots\dots (5)$$

ここで分母の第1項はKnudsen拡散速度を、第2項は分子拡散速度を表わしている。Knudsen拡散係数 $K_i$ (m<sup>2</sup>/sec)は次式で与えられる<sup>18)</sup>。

$$K_i = 3.067 r_e (T/M_i)^{0.5} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $T$ は温度(K)、 $r_e$ は毛管半径(m)である。 $r_e$ はコークス気孔の比表面積 $B$ (m<sup>2</sup>/kg)と気孔体積 $V$ (m<sup>3</sup>/kg)を用いて(7)式で表わされ、各コークスの $r_e$ がCO<sub>2</sub>ガスの1473K、あるいは1773Kでの平均自由行程、 $2 \times 10^{-7}$ m程度<sup>19)</sup>とほぼ一致することから、Knudsen拡散係数は $\zeta$ を定数として(8)式で与えた。

$$r_e = 2V/B \dots\dots\dots (7)$$

$$K_i = \zeta V / B (T/M_i)^{0.5} \dots\dots\dots (8)$$

また、重野らの測定では、291Kでの  $C_2D_{CO-CO_2}$  は次式のようにコークスの気孔率で整理される<sup>20)</sup>。

$$C_2D_{CO-CO_2} = 4.58 \times 10^{-6} \epsilon - 0.0133 \dots\dots\dots (9)$$

分子拡散速度の温度依存性は重野らによって Wicke-Kallenbach 法を用いて測定されており、Ar-He 系において温度の約1.7乗に比例することがわかっている<sup>21)</sup>。Ar-He 系での拡散速度は、気孔表面での  $CO_2$  の反応を含まないコークス気孔構造と温度のみの影響を受けると考えられるから、分子拡散項を次式で与えた。

$$C_2D_{e,ij} = 1.96 \times 10^{-11} T^{1.7} + 4.58 \times 10^{-6} \epsilon - 1.63 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (10)$$

また、CRI はコークス種類による気孔表面での化学反応速度の差異の影響を受けている可能性がある。そこで、ガス組成と温度の依存性について宮坂の式<sup>22)</sup>を用い、気孔比表面積に比例する形で与えた。

$$R = \zeta B \frac{k_1 P_{CO_2} + k_4 P_{H_2O}}{1 + k_2 P_{CO_2} + k_3 P_{CO} + k_5 P_{H_2O}} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $\zeta$  は比例定数、 $k_1 \sim k_5$  は反応速度定数である。

### 3.3 考察

反応温度 1373K で 7200 sec 反応させた場合のガス化量が各コークスの CRI と一致するように  $\zeta, \xi$  を決定し、コークスの気孔比表面積と反応温度がコークスのガス化反応挙動に与える影響を計算した。計算結果を前述の実験結果とともに Fig.10 に示す。反応条件は 1473K×3600 sec、または 1773K×1200 sec とし、 $\epsilon = 0.318$ ,  $\zeta = 2.59 \times 10^{-4}$ ,  $\xi = 3.0$  として計算した。

これから、気孔比表面積の増大、あるいは反応温度の上昇にしたがって  $\alpha$  が増加して塊表面が優先的に反応する形態になり、高気孔比表面積になるほど  $\alpha$  の増加が鈍化することがわかる。この傾向は図中に併記した実験結果とほぼ一致している。これは気孔比表面積の増加とともに化学反応速度が増大し、拡散速度律速、あるいは拡散速度との混合律速に移行するためであると考えられる。また、高温ほど  $\alpha$  が増加するのも、化学反応速度が急激に増大して同様の変化が起こっているためであると考えられる。

Fig.11 に本研究で用いたコークスの CRI と気孔比表面積との関係を示す。気孔比表面積の増大とともに CRI が直線的に増大していることがわかる。

E. T. Turkdogan らは黒鉛からコークスまでの広い比表面積の範囲 ( $0.1 \sim 10 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) の炭素材料について、1373K での  $CO_2$  による反応速度の対数が比表面積の対数と直線的な関係にあること、ソリューションロス反応後のコークスでは、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}$  以下の大径の気孔の縁部に溶融した灰分が薄膜上に生成していることなどから、大径の気孔は反応

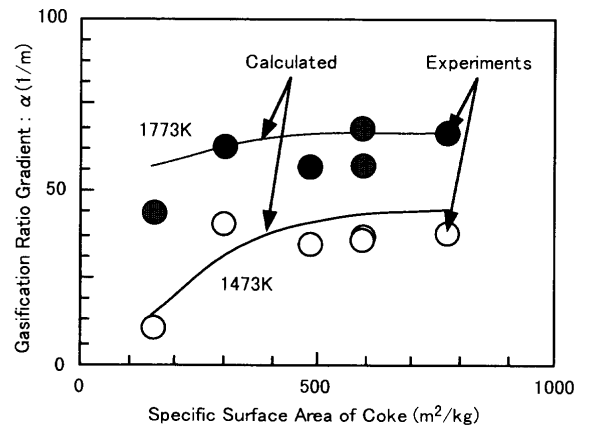


Fig. 10. Prediction of coke degradation behavior with the specific surface area of coke and reaction temperature.

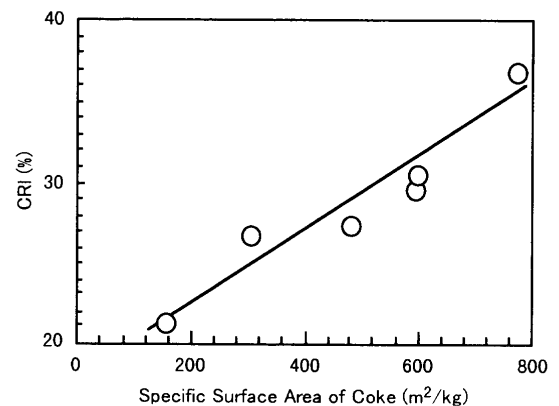


Fig. 11. Relationship between CRI and the specific surface area of coke.

率に寄与しないことなどを報告している<sup>23)</sup>。

また、有馬らは加熱条件を変えて製造したコークスの反応性を調査し、CRI は  $10^{-6} \text{ m}$  オーダーの気孔の比表面積に支配されるとしている<sup>24)</sup>。

以上から、1373K で測定されるコークスの CRI は気孔表面での化学反応速度に支配され、気孔比表面積に依存していると考えられる。高 CRI のコークスでは気孔表面積が大きいために、より高温の条件においても塊表面が優先的にガス化して、塊内部の劣化が抑制されることが考えられる。

また、化学反応速度とガス拡散速度の律速段階の移行温度は 1573K 程度であると従来考えられていたが、本研究の結果からは少なくとも 1773K 程度までは完全なガスの拡散律速にはなっていないと考えられる。

## 4. 結言

コークスの  $CO_2$  ガスとの反応挙動を明らかにするため、円筒状コークスの反応実験と、コークスのガス化反応を記述する数学モデルにより、以下の点を明らかにした。

- (1) ガス化反応中のコークス塊内半径方向のガス化率勾配  $\alpha$  は高 CRI コークスほど、また反応温度が高いほど大

きく、コークス塊表面近傍でのガス化が支配的になる。

(2) 化学反応律速領域の1373Kでのガス化量であるコークスCRIは気孔比表面積に強く支配される。

(3) コークスの反応性(CRIまたは気孔比表面積)、反応温度がコークス反応挙動に与える影響は化学反応速度とガスの拡散速度の律速段階が変化するためであると考えられる。

## 文 献

- 1) K.Takeda, M.Ikawa, S.Taguchi, M.Kiguchi, Y.Senoo and S.Tamura: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 10.
- 2) T.Sato, K.Takeda and H.Itaya: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 620.
- 3) H.Haraguchi, T.Nishi, Y.Miura, Y.Ushikubo and T.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2216.
- 4) M.Ichida, T.Nakayama, K.Tamura, H.Shiota, K.Araki and Y.Sugisaki: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1132.
- 5) K.Yamaguchi, Y.Hayashi, M.Sugata, K.Ono, T.Nishi and N.Nakogome: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), A157.
- 6) K.Yamaguchi, T.Uno, T.Yamamoto, H.Ueno, N.Kon-no and S.Matsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 641.
- 7) M.G.K.Grant: Ironmaking Conference Proceedings, ISS, U.S.A., (1992), 391.
- 8) Y.Okuyama, T.Miyazu and S.Kishimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), A161.
- 9) Y.Iwanaga: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 32.
- 10) T.Nishi, H.Haraguchi and Y.Miura: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 43.
- 11) H.Haraguchi, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S749.
- 12) H.Iwakiri, T.Kamijo, C.Nakamura and H.Tanaka: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40** (1990), 97.
- 13) K.Yamaguchi, T.Uno and K.Kunitomo: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 18.
- 14) M.Tachi: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2307.
- 15) S.Watakabe, K.Takeda and K.Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, submitted.
- 16) 大江修造: 設計者のための物性定数推算法, 日刊工業新聞社, 東京, (1985), 225.
- 17) Y.Shigeno and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1853.
- 18) 橋本健治: 反応工学, 培風館, 東京, (1979), 187.
- 19) 化学工学便覧, 化学工学会編, 丸善, 東京, (1999), 561.
- 20) Y.Shigeno and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1853.
- 21) Y.Shigeno, S.Kobayashi, K.Takeda, H.Goto and Y.Omori: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressin. Metall.*, **39** (1983) 1, 25.
- 22) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1427.
- 23) E.T.Turkdogan, R.G.Olsson and J.V.Vinters: *Carbon*, **8** (1970), 545.
- 24) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 28.