

# コークス炉の炉頂空間への水吹き込みによる カーボン付着抑制

中川 朝之\*・工藤 達也\*<sup>2</sup>・鎌田 芳晶\*<sup>2</sup>・鈴木 隆城\*<sup>3</sup>  
鈴木 豊\*<sup>2</sup>・古牧 育男\*<sup>4</sup>

Control of Carbon Deposition in the Free Space of Coke Oven Chamber by Injecting Atomized Water

Tomoyuki NAKAGAWA, Tatsuya KUDO, Yoshiaki KAMADA, Takaki SUZUKI, Yutaka SUZUKI and Ikuo KOMAKI

**Synopsis** : The method of the atomized water injection into the free space of coke oven chamber was studied to decrease the carbon deposits by controlling the atmospheric temperature. After the preliminary examinations, three injection lances were installed among four charging holes of an actual coke oven chamber. When the 1.7 kmol/h of water per lance was injected into the free space, the temperature decreased from 1210 to 1160 K and the carbon formation rate was decreased by 70 % (average in an oven length direction, respectively). A long-term (about two months) injection test showed that the remarkable decreases of the frequency of the manual de-carbonization operation held on the oven top and the incidence of the blockage of the standpipe. It was estimated that the decrease of the carbon deposits was brought not only by the depression of the pyrolysis reaction, but also by the dilution of the carbonization gas and the reduction of the carry-over of fines.

**Key words** : coal; coke oven; coking; carbon deposit; water injection.

## 1. 緒言

コークス炉で石炭を乾留すると、炭化室の炉壁面、天井面（炉頂空間）、上昇管内壁面に付着カーボンが生成する。炉壁面や天井面のカーボンは、炭化室の内容積を減少させてコークス炉の生産性を低下させるだけでなく、コークスの押し出し抵抗を増加させて、押し詰まりの原因となりやすい。また、カーボンが付着して上昇管が閉塞すると、炉蓋や装入口から乾留生成ガスが漏洩する原因にもなる。

このような付着カーボンの対策としては、コークス排出後、装入口からランスを挿入して炭化室内に高速で空気を導入<sup>1)</sup>したり、押し出し機のラムヘッド部に設置したノズルから炉壁面あるいは天井に向けて空気を噴射して燃焼除去する方法<sup>2,3)</sup>が適用されている。また最近では、稼働中の炭化室炉壁面に熱間で珪酸ソーダ系の薬剤を塗布し、ガラス状の被膜を形成させてカーボンの生成を防止する方法<sup>4)</sup>も行われている。上昇管内壁面の付着カーボンに対しては、トップカバーを解放した状態で基部から上方へ高速の空気を導入し、衝風力と燃焼反応で除去する方法<sup>5)</sup>が適用されている。しかし、高稼働率操業時にはサイクルタイムが短くなる上に、炉温が上昇して付着カーボン量が増加するため、前述した方法では十分に除去できないことが多

い。このような場合には、人力による除去作業に頼らざるを得ないが、FA化が進む中では作業負荷の増大につながるため、前述した方法以外の対策が求められている。

付着カーボンの生成速度が温度の上昇とともに増加することはよく知られている<sup>3,6-9)</sup>。したがって、炉頂空間の温度を低下させることでカーボンの付着を抑制することが可能である。炉頂空間温度を制御する方法としては、燃料ガスのカロリーを上げてフリューの燃焼点を下げる方法や、炉頂空間への冷却媒体の導入が考えられる。前者の方法では、火炎の長さが短くなるために炉上部の熱レベルが低下し、炉頂空間の温度が確実に低下する。しかし、燃焼温度が上昇することでサーマルNO<sub>x</sub>の発生量が増加するため、大気環境保全の観点から採用には制約がともなう。

一方、後者の方法としてはジャンパーパイプを利用して低温の乾留生成ガスを導入する方法<sup>10)</sup>や、蒸気を導入する方法が考えられる。しかし、既設コークス炉へジャンパーパイプを設置することは、炉上の移動機との干渉を避けるために既存設備の改造が必要であり、また、蒸気の導入については、希釈効果は期待できるが空間温度の低下効果は小さいと考えられる。そこで本研究では、冷却媒体として水を利用することを検討した。水は気化する際に周囲から大きな熱を奪い、空間温度を低下させることが期待できる。

平成14年1月7日受付 平成14年4月15日受理 (Received on Jan. 7, 2002; Accepted on Apr. 15, 2002)

\* 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

\* 2 北海製鐵(株) 製造部 (Production Division, Hokkai Iron & Coke Co., Ltd.)

\* 3 新日鐵化学(株) 君津製造所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)

\* 4 北九州市立大学国際環境工学部 (Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu)

また、水蒸気になって付着カーボン源である乾留生成ガスを希釈する効果も期待できる。さらに、導入した水は最終的に安水として回収されるため、コークス炉ガスのカロリーを低下させることもない。

本論文では、炭化室の炉頂空間や上昇管内壁面における過度の付着カーボン対策として、炉頂空間に冷却媒体として微粒化した水を導入することにより炉頂空間の温度を制御し、カーボンの付着を抑制する方法について検討した結果を述べる。

## 2. 事前検討

### 2.1 制御温度範囲

著者ら<sup>9)</sup>の検討結果によると、コークス炉の炉頂空間のように微粒体（キャリアオーバー）が存在する条件では、Fig. 1に示すように付着カーボン生成速度はある温度域で最小となり、さらに温度を低下させると逆にカーボン量が増加してしまう。これは、温度の低下にともなって付着カーボン生成量は少なくなるが、タール等の重質成分の凝縮が起るためと考えられる。また、炉頂空間の温度を必要以上に低下させると、コークス表層の乾留進行に悪い影響を与えることも予想される。これらの条件を考慮して、目標温度範囲を1000~1100Kに設定した。

### 2.2 水吹き込み条件の検討

#### 2.2.1 吹き込み水量の算定

炉頂空間へ吹き込む水量について熱バランス式で検討した。ここでは、簡単のために空間部に導入した水は炉頂空間の乾留生成ガスとの熱交換のみで加熱されると仮定し、炉壁からの輻射による影響は考慮しなかった。その結果、次式が得られた。

$$Q_{aq} \cdot \lambda_{aq}(373 - T_{aqi}) + Q_{aq} \cdot H_{aq} + Q_{aq} \cdot \lambda_{st}(T_{stf} - 373) = Q_{cg} \cdot \lambda_{cg}(T_{cgi} - T_{cgf}) \dots \dots \dots (1)$$

(1)式において、左辺は温度  $T_{aqi}$  で吹き込んだ水が373Kまで昇温、気化、さらに昇温して温度  $T_{stf}$  となるまでに吸

収した熱量、右辺は乾留生成ガスの温度が  $T_{cgi}$  から  $T_{cgf}$  まで低下する際に奪われた熱量である。

炉頂空間部に  $Q_{aq}$  なる水を吹き込んだことで空間温度が低下し、乾留生成ガスと水蒸気の温度が等しくなるとすると、次式が得られる。

$$T_{cgi} = T_{stf} = \{Q_{cg} \cdot \lambda_{cg} \cdot T_{cgi} - Q_{aq} \cdot \lambda_{aq}(373 - T_{aqi}) - Q_{aq} \cdot H_{aq} + 373 Q_{aq} \cdot \lambda_{st}\} / (Q_{aq} \cdot \lambda_{st} + Q_{cg} \cdot \lambda_{cg}) \dots \dots \dots (2)$$

(2)式を計算するのに必要な物性値のうち  $\lambda_{aq}$ ,  $\lambda_{st}$ ,  $\lambda_{cg}$ ,  $H_{aq}$  の値を Table 1 に示す。ただし、 $\lambda_{cg}$  は  $CH_4$  ガスの値を適用した。

#### 2.2.2 乾留生成ガス量と水分濃度

##### (1) 測定方法

JIS Z8808法<sup>11)</sup>に準拠して、上昇管に設置されている火落ち判定口にウエスタン型のピトー管を挿入し、動圧と静圧を測定して発生ガス流速を求めた。併せて同一箇所に熱電対を挿入して温度測定を行った。

また、火落ち判定口より他端を排気ポンプに接続した配管を挿入し、吸引した乾留生成ガスをキノリンを充填したガス洗浄瓶内を通過させてタールと水分を吸収させた。吸引したガス量はガスメーターで測定し、発生ガス中の水分濃度は蒸留法で吸収液から水を分離して求めた。

##### (2) 測定結果

測定は両上昇管から発生ガスを排出するダブルメーンの期間（乾留前期）と、PS上昇管のみで吸引するシングルメーンの期間（乾留後期）で行った。PS上昇管の火落ち判定口で測定した結果を Table 2 に示すが、乾留の前半では両上昇管からガスを排出するため、全発生ガス量は表に示した値の約2倍となる。また、 $Q_{cg} = 0.0446 G_{cg}$  で求めた。

##### (3) 吹き込み水量の推算

Table 1 と Table 2 に示した値を(2)式に適用して  $Q_{aq}$  と  $T_{cgf}$

Table 1. Parameters for evaluating injection rate of water.<sup>21)</sup>

Parameters	Temperature
$\lambda_{aq}$ (J/K·mol)	75.6    273~373 (K)
$\lambda_{st}$ (J/K·mol)	39.4    850 (K)
$\lambda_{cg}^*)$ (J/K·mol)	72.0    1000 (K)
$H_{aq}$ (kJ/mol)	40.7    373 (K)

\*) as methane

Table 2. Flow rate of coking gas and steam in free space of coke oven chamber.

	during double main system	during single main system
$G_{cg}^*)$ (m <sup>3</sup> /h)	1530	1860
$G_{moi}$ (m <sup>3</sup> /h)	474	276

\*) dry basis

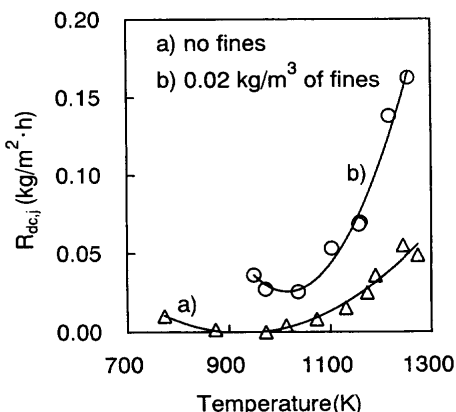


Fig. 1. Relationship between carbon deposition rate and temperature.<sup>9)</sup>

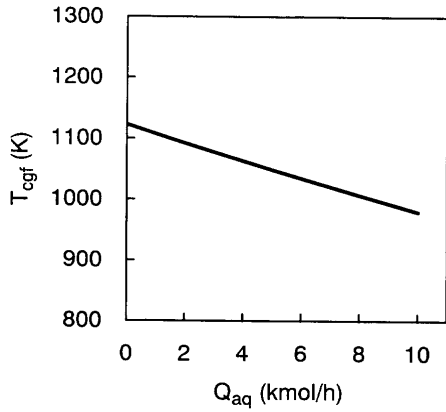


Fig. 2. Relationship between atmospheric temperature and amount of water injected into free space evaluated by Eq. (2).

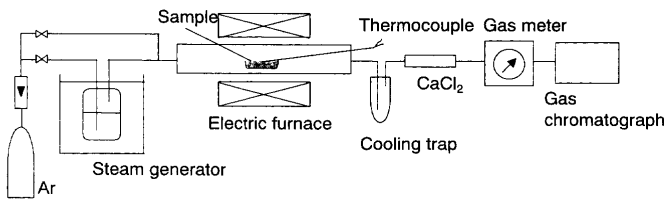


Fig. 3. Experimental apparatus for steam gasification of carbon deposits.

の関係を求めたところ、Fig. 2に示す結果が得られた。ただし、 $T_{aqi}=298K$ とした。 $T_{cgf}$ を前述した目標温度(1000~1100K)にするためには、毎時1.67~8.33 kmolの水を供給する必要があると推算される。

2.3 水蒸気による付着カーボンのガス化

コークスや石炭チャーは水蒸気と反応してガス化することが報告<sup>12-16)</sup>されている。著者ら<sup>17)</sup>は、同様の炭素質である付着カーボンの水蒸気ガス化反応について報告しているが、さらに検討を加えた結果を以下に述べる。

2.3.1 実験方法

(1) 測定試料

炉頂空間から採取した付着カーボンを使用した。工業分析を行ったところ、揮発分は0.5 mass% (dry)、灰分は1.26 mass% (dry)であった。

(2) 実験装置と方法

実験装置の概略をFig. 3に示す。試料を充填したアルミナボートを反応管に装着後、系内にArガスを流しながら試料を加熱する。試料が所定温度に到達したときArガスを水蒸気発生器(蒸留水を入れたフラスコを恒温槽中に浸漬)に通し、恒温槽温度での飽和蒸気圧分の水蒸気を含んだArガスを反応管に導入した。反応管出口ガスは、水冷トラップおよび塩化カルシウム管により未反応水を完全に除去し、ガスクロマトグラフィーにより組成分析を行った。実験条件をTable 3に示す。Arガスの流量はすべての実験において一定とした。また、実験に使用した試料量は約1.5gとした。

Table 3. Experimental conditions for steam gasification.

Reaction temperature (K)	1073~1273
Partial pressure of steam (-)	0.1~0.3
Ar gas flow rate (m <sup>3</sup> /h)	$3.0 \times 10^{-5}$
Particle diameter (m)	$8.5 \times 10^{-2} \sim 1.7 \times 10^{-3}$

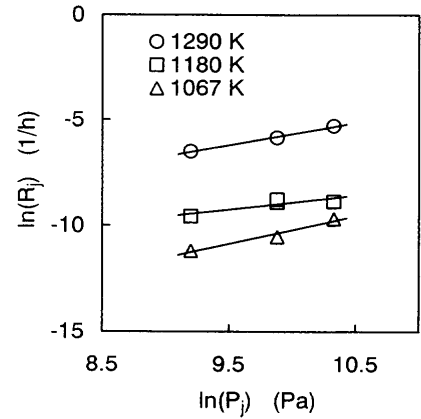
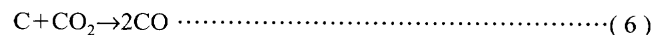
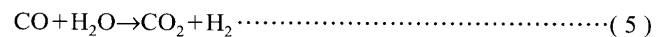
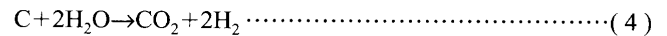
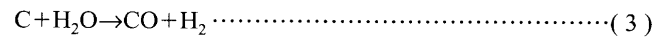


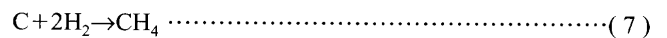
Fig. 4. Relationship between steam gasification rate of carbon deposits and partial pressure of steam.

(3) ガス化反応速度式の定義

水蒸気による炭材のガス化反応は、以下の反応の組合せによると考えられる<sup>16)</sup>。



ただし、本実験では反応生成ガス中にCH<sub>4</sub>が認められたことから、以下の反応も関与していると考えた。



そこで、本実験では付着カーボンの反応量をCO、CO<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>の生成量から把握した。

宝田ら<sup>14)</sup>は石炭チャーの水蒸気ガス化反応速度を温度と水蒸気分圧で定式化している。本論文においても、付着カーボンの水蒸気ガス化反応に対して次のArrhenius型の反応速度を仮定した。

$$R_j = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot T_j) \cdot P_j^n \dots\dots\dots (8)$$

2.3.2 実験結果と定式化

Fig. 4にR<sub>j</sub>とP<sub>j</sub>の関係を示すが、石炭チャーの水蒸気によるガス化反応<sup>14)</sup>と同様に、反応速度は水蒸気分圧により変化している。図の直線の傾きから水蒸気分圧に対する次数nを求めたところ、平均で1.0が得られた。

Fig. 5に水蒸気ガス化反応速度と温度の逆数の関係を示

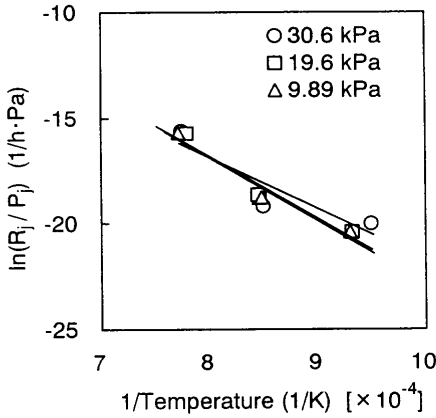
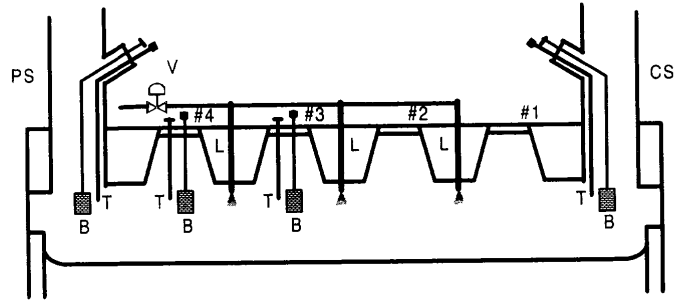


Fig. 5. Arrhenius plots for steam gasification of carbon deposits.



B; Brick piece, L; Lance, T; Thermocouple, V; Control valve, PS; Pusher machine side, CS; Coke guide car side, #1,#2,#3,#4; Number of charging holes

Fig. 7. Schematic section showing side view of water injection lances, thermocouples and brick pieces along with oven length direction.

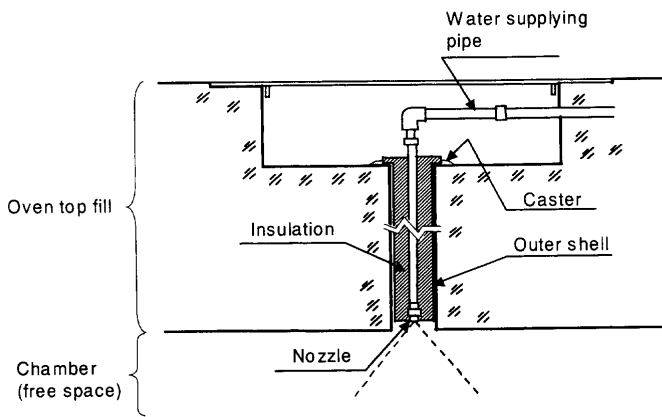


Fig. 6. Schematic illustration for water injection devices into free space of coke oven chamber.

Table 4. Conditions for one cycle test in actual coke oven.

	no injection	injection
Oven operation		
Oven temperature (K)	1384	1390
Productivity (%)	119	119
Coal properties		
Volatile matter (mass%(dry))	29.1	29.8
Ash content (mass%(dry))	8.9	8.8
Moisture content (mass%)	0	0
Water Injection		
$Q_{aq}$ *) (kmol/h)	0	1.67

\*) per injection lance

Table 5. Conditions for long-term test in actual coke oven.

Oven operation	
Oven temperature (K)	1363
Productivity (%)	125
Coal properties	
Volatile matter (mass%(dry))	29.4
Ash content (mass%(dry))	7.8
Moisture content (mass%)	0
Water Injection	
$Q_{aq}$ *) (kmol/h)	1.67

\*) per injection lance

す。直線の傾きより  $E_a$  の値として 201~249 kJ/mol が得られた。

水蒸気分圧の次数として 1.0,  $E_a$  の平均値として 232 kJ/mol を用いて頻度因子  $A$  を求めたところ、平均値として 238 が得られた。これらの結果から付着カーボンの水蒸気ガス化反応速度の実験式として次式が得られた。

$$R_j = 238 \exp(-232000/R \cdot T_j) \cdot P_j \dots\dots\dots (9)$$

### 3. 実炉試験の方法

実コークス炉試験は北海製鉄第6コークス炉 (炉長 14.8 m, 炉高 6.0 m, 平均炉幅 0.43 m) で実施した。この炉は予熱炭を装入しており、装入口は4箇所両炉端部に上昇管を有するダブルメーン方式である。石炭の装入から7時間は両上昇管を作動させ、それ以降は押し出し機側 (PS) の上昇管のみを作動させて発生ガスを炉外へ排出する

#### 3.1 炉頂空間への水の供給方法

水吹き込みに用いたランスの概略を Fig. 6 に示す。炉頂煉瓦部分を通過する間に水が沸騰するのを防ぐため、供給配管の周囲に断熱材を配置した。さらに、炉熱によるランス

外筒の損傷を防止するため、外筒と炉頂煉瓦の間に炭化珪素製の保護管を配置した。

炭化室内に水を導入することは、炉壁煉瓦やコークス表層の乾留進行に悪い影響を与えることが懸念されるため、水は微粒化して吹き込んだ。すなわち、ランス先端部に微粒化が可能なノズルを装着し、昇圧ポンプを用いてノズル出口の突出圧が 0.2 MPa 以上になるように調整した。また、噴射形状が扇形となるフラットノズル (噴射角 73°, 市販品) を使用し、噴射水の扇面を炉壁面と平行になるように配置した。

水を吹き込む位置は、炉頂空間のガス流れ挙動と移動機との干渉を考慮して、Fig. 7 に示すように装入口間の3箇所とした。水は石炭の装入完了から火落ちまでの間、ラン

ス1本あたり1.67kmol/hを一定流量で供給した。

### 3.2 操業条件

試験は乾留1サイクルと、約2ヶ月間の長期連続試験を実施した。各試験における主な炉の操業条件と石炭性状をTable 4とTable 5に示す。

### 3.3 水吹込み効果の評価方法

水吹込みの効果は空間温度と付着カーボン量で評価した。それぞれの測定は、Fig. 7に示すように、両上昇管基部と装入口2カ所で行った。カーボン付着量の測定は、石炭の装入完了後、ただちに試験片（シャモット煉瓦、2×2×4cm）を懸垂し、火落ちが検出された時点で試験片を回収した。懸垂前後の重量変化と、懸垂した時間から付着カーボン生成速度を求めた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 乾留1サイクルにおける試験<sup>18)</sup>

乾留1サイクルで行った試験結果をFig. 8に示すが、いずれの測定点においても、水を導入すると空間温度と付着カーボン生成速度の低下が認められた。温度の低下量はPSに近いほど大きい、これは乾留経過7時後にシングルメインに切り替わり、導入した水がすべてPS上昇管に向かって流れるためと考えられる。また、Fig. 2に示したように、 $Q_{aq}=5.0$  kmol/hのときの温度低下は77Kと推定されたが、本試験では1210Kから1160K（いずれも炉長方向の平均値）まで50K低下しており、ほぼ予想通りの結果が得られた。付着カーボン生成速度は全体的に大きく低下したが、PSに近いほど増加する傾向にあり、温度分布と対応していない。これは、ガス流れの下流に位置するほど乾留生成ガスとの接触が多くなるためと考えられる。

### 4.2 カーボン付着抑制のメカニズム

炉頂空間に水を導入した場合に付着カーボン量が低減する原因として、以下の4つの項目が考えられる。

- i) 温度低下による熱分解反応速度の低下

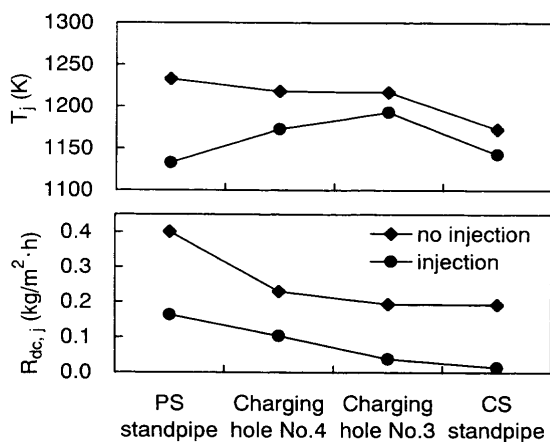


Fig. 8. Effects of water injection in free space on temperature and carbon deposition rate.

- ii) カーボン源となる乾留生成ガスの希釈
- iii) 水蒸気ガス化反応による消失
- iv) 微粉（キャリアオーバー）濃度の低下

これらの4項目が付着カーボンの低減にどの程度寄与しているかを、PS上昇管基部の測定結果を基に解析した。

#### (1) 空間温度低下の効果

石炭乾留ガスの熱分解反応による付着カーボンの生成速度として、城本ら<sup>6)</sup>は次式を報告している。

$$D_j = 2.69 \times 10^{-3} \exp(-7950/T_j) VM_j (1 - 0.0476 W_j) \dots \dots \dots (10)$$

この式は生成速度を付着カーボンの厚みで表記しているため、本論文で扱っている質量表記の速度と対応させるため、次式の関係が成立すると仮定した。

$$R_{dc,1}/R_{dc,2} = D_1/D_2 \dots \dots \dots (11)$$

Fig. 8に示したPS上昇管基部での測定結果より、 $T_1=1233$ K,  $T_2=1133$ K,  $R_{dc,1}=0.40$  kg/m<sup>2</sup>·h, Table 4より、 $VM_1=29.1$  mass% (dry),  $VM_2=29.8$  mass% (dry),  $W_1=W_2=0$  mass%である。これらの値を(10)式と(11)式に適用すると、 $R_{dc,2}=0.23$  kg/m<sup>2</sup>·hとなる。水を導入したときの付着カーボン生成速度の実測値は0.16 kg/m<sup>2</sup>·hであるから、熱分解反応の抑制効果は100 (0.40-0.23)/(0.40-0.16)=71%になると推定した。

#### (2) 乾留生成ガス希釈の効果

流量 $Q_{aq}$ で炉頂空間に導入した水が水蒸気となった場合、乾留生成ガス中の水蒸気濃度は次式で与えられる。

$$V_{st} = 100(G_{moi} + G_{st}) / (Q_{cg} + G_{moi} + G_{st}) \dots \dots \dots (12)$$

$$G_{st} = 149.7 R \cdot Q_{aq} \text{ (標準状態)}$$

前述したように、炉頂空間の温度を目標温度まで低下させるのに必要な推定水量は、 $Q_{aq}=1.67\sim 8.33$  kmol/hである。この値とTable 2に示した各値を(12)式に適用して $Q_{aq}$ と $V_{st}$ の関係を求めた結果をFig. 9に示す。本試験では $Q_{aq}=5.0$  kmol/hで水を導入したことから、 $V_{st}$ は乾留前期で27.7%、

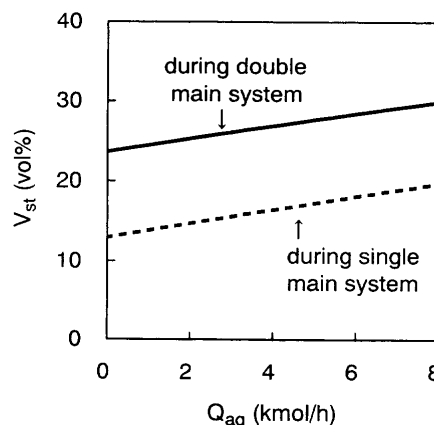


Fig. 9. Change of steam concentration in carbonization gas by water injection into free space evaluated by Eq. (12).

乾留後期で17.3%になると推定される。

付着カーボン生成速度に対する乾留生成ガスの希釈効果を、(10)式を用いて評価した。すなわち、炉頂空間に水を導入しない場合の乾留生成ガス中の水分濃度は、(12)式で  $G_{st}=0$  とすると、乾留前期で23.7%、乾留後期で12.9%になる。炉頂空間を流れる乾留生成ガスの希釈は、装入炭の揮発分低下と同等であるとする、(10)式より、付着カーボン生成速度は  $VM_1$  の一次に比例するから、水を導入する場合としない場合の付着カーボン生成速度に対する影響は、相対値で  $D_4/D_3$  (乾留前期)  $= (23.7/27.7)VM_3/VM_3 = 0.86$ 、乾留後期で  $D_4/D_3 = 12.9/17.3 = 0.75$  となる。

希釈による付着抑制効果が空間温度の低下効果に次いで発現すると考え、 $R_{dc,2}=R_{dc,3}=0.23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  とすると、 $R_{dc,4}$  (乾留前期)  $= 0.23 \times 0.86 = 0.20 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $R_{dc,4}$  (乾留後期)  $= 0.23 \times 0.75 = 0.17 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  となる。水を導入したときの付着カーボン生成速度の実測値は、前述したように  $0.16 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  であるから、希釈による抑制効果は乾留前期で  $100(0.23-0.20)/(0.40-0.16) \approx 13\%$ 、乾留後期で  $100(0.23-0.17)/(0.40-0.16) \approx 25\%$  と推定した。

(3) 水蒸気ガス化反応の効果

前述の  $V_{st}$  から水蒸気分圧を求めると  $P_1$  (乾留前期)  $= 24.0 \text{ kPa}$ 、 $P_2$  (乾留前期)  $= 28.1 \text{ kPa}$ 、 $P_1$  (乾留後期)  $= 17.5 \text{ kPa}$ 、 $P_2$  (乾留後期)  $= 13.1 \text{ kPa}$  となる。Fig. 8に示した空間温度の実測値  $T_1=1233\text{K}$ 、 $T_2=1133\text{K}$  と、水蒸気分圧の高い乾留前期の  $P_1$  値を(9)式に適用すると、 $R_1=8.5 \times 10^{-4} \text{ 1/h}$ 、 $R_2=1.3 \times 10^{-4} \text{ 1/h}$  となり、水を導入した場合の方が反応による除去量が少なくなる。これは、水を導入することによる水蒸気分圧の上昇よりも、空間温度低下の影響が大きいと考えられる。

空間温度の低下と乾留生成ガスの希釈による付着カーボンの生成抑制に次いで、水蒸気による除去効果が発現すると考えると、付着カーボンの除去量は  $D_4$  (乾留前期)  $\cdot R_2 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  となる。全体の付着抑制に対する寄与は  $100 \times 2.6 \times 10^{-5} / (0.40 - 0.16) = 0.01$  となり、ほとんど無視できる。

(4) 微粉体濃度低下の効果

炉頂空間のカーボン付着には、装入時の発塵で発生するキャリアオーバー (微粉体) の影響が無視できない<sup>9,19)</sup>。水を導入することで微粉体の濃度が低下すれば、付着カーボン量も減少することが期待できる。この効果は、全付着抑制量から前述した熱分解反応、希釈、水蒸気ガス化反応の各寄与を差し引いた残りであると考えた。すなわち、乾留前期では  $16\%$  ( $=100-71-13$ )、乾留後期では  $4\%$  ( $=100-71-25$ ) と推定した。

なお、水を導入したことによる乾留遅れが認められなかったことから、この場合の発塵抑制は炉頂空間へ導入した水が石炭表層に浸入して水分を高めたためではなく、微粒化した水が微粉体と接触して粒子表層を濡らし、微粉体

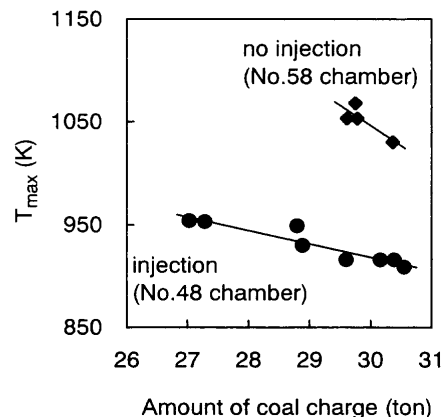


Fig. 10. Relationship between  $T_{max}$  at gooseneck of stand-pipe and amount of coal charge.

同士が液体架橋によってくっつき合い、大粒子化してコークス表層に降下したためと考えた。

4.3 長期間の試験<sup>18)</sup>

乾留1サイクル試験において水吹き込みで空間温度が制御でき、カーボン付着を抑制できることを確認した。そこで、次ステップとして約2ヶ月の長期試験を実施した。この期間のコークス炉の炉温は  $1363\text{K}$ 、稼働率は  $125\%$  あった。長期間の試験において装入口に温度計や試験片を配置することは、操業を阻害するので現実的ではない。そこで、空間温度は上昇管の曲管部入り口で測定した温度 ( $T_{max}$ ) を指標とした。

$T_{max}$  を石炭の装入量に対してプロットした結果を Fig. 10 に示す。この図において、48番窯は水吹き込みを実施した窯であり、58番窯は試験期間中に48番窯と同程度の熱レベルで推移したとみなされる参照窯である。両者を比較すると、水吹き込みによって  $T_{max}$  は約  $100\text{K}$  低下している。また、一般的に、石炭装入量が減少して空間容積が拡大すると空間温度が上昇する<sup>20)</sup>。両窯ともにこの傾向を示しているが、空間容積の拡大にともなう温度の上昇率は、水を吹き込んだ48番窯の方が水を吹き込まない58番窯に比べて抑制されている。実際、58番窯では石炭装入量が  $29 \text{ ton}$  以下になると炉頂空間の付着カーボン量が増加し、操業に支障をきたすと判断された。これに対して48番窯では、石炭装入量を通常より約  $4 \text{ ton}$  減少させても操業が可能であり、カーボン付着が抑制されていたことを示唆している。

第6コークス炉の燃焼室は三段バーナー方式のため、炉の上部に熱が付きやすい。通常操業では、炉上で作業者がおおむね3日に1回の割合で炉頂空間の付着カーボンの除去作業を実施する。しかし、水吹き込み期間中はこの作業頻度が12日に1回程度まで低減した。また、予熱炭装入なので装入後の発塵が多く、乾留中に上昇管が閉塞するケースが多い。48番窯ではその発生率は通常で約  $85\%$  (100回装入して85回は乾留中に閉塞する) であったが、水を吹き込むことにより、この閉塞発生割合は約  $5\%$  まで低下した。

## 5. 結言

炭化室の炉頂空間温度を制御してカーボン付着を抑制することを目的に、空間部に微粒化した水を導入する方法について検討し、以下の結論を得た。

(1) 本方法により、炉頂空間の付着カーボン生成を抑制できることを実炉試験で実証した。

(2) その結果、装入口から行うカーボン除去作業の頻度と、上昇管の閉塞率が大幅に低下する効果が得られることが明らかとなった。

(3) 付着抑制効果の発現メカニズムは、単に乾留生成ガスの熱分解反応の抑制だけでなく、付着カーボン源となる乾留生成ガスの希釈や、微粉体濃度の低下も関与していると推察された。

## 記号

$A$	: 頻度因子
$D_j$	: 付着カーボンの生成速度 (厚み表記) (m/h)
$E_a$	: 活性化エネルギー (kJ/mol)
$G_{cg}$	: 炉頂空間における乾留生成ガス流量 (m <sup>3</sup> (normal)/h)
$G_{st}$	: 吹込み水由来の水蒸気流量 (m <sup>3</sup> (normal)/h)
$G_{mol}$	: 石炭由来の水蒸気流量 (m <sup>3</sup> (normal)/h)
$H_{aq}$	: 水の気化熱 (kJ/mol)
$n$	: 水蒸気分圧の次数 (-)
$P_j$	: 水蒸気ガス化反応の水蒸気分圧 (Pa)
$Q_{aq}$	: 炉頂空間へ導入する水の流量 (kmol/h)
$Q_{cg}$	: 炉頂空間における乾留生成ガス流量 (kmol/h)
$R$	: 気体定数 (J/K·mol)
$R_j$	: 付着カーボンの水蒸気ガス化反応速度 (1/h)
$R_{dc,j}$	: 付着カーボンの生成速度 (質量表記) (kg/m <sup>2</sup> ·h)
$T_j$	: 水蒸気ガス化反応の温度 (K)
$T_{cgf}$	: 水吹込み後の炉頂空間における乾留生成ガスの温度 (K)
$T_{cgi}$	: 水吹込み前の炉頂空間における乾留生成ガスの温度 (K)
$T_{stf}$	: 炉頂空間における水蒸気の温度 (K)
$T_{aqi}$	: 炉頂空間へ導入する水の温度 (K)
$V_{st}$	: 炉頂空間における乾留生成ガス中の水分濃度 (vol%)
$VM_j$	: 石炭の揮発分 (mass%)
$W_j$	: 石炭の水分 (mass%)
$\lambda_{aq}$	: 水の比熱 (J/K·mol)

$\lambda_{cg}$	: 乾留生成ガスの比熱 (J/K·mol)
$\lambda_{st}$	: 水蒸気の比熱 (J/K·mol)
$\rho_{aq}$	: 水の密度 (kg/m <sup>3</sup> )
添字	
$j$	: 炉頂空間への水吹込みの有無を示す
	$j=1, 3$ 水吹込みなし
	$j=2, 4$ 水吹込みあり

## 文 献

- 1) A.Nakazaki, T.Matsuo, Y.Nakagawa and K.Asai: *Proc. Ironmaking Conf. AIME*, **46** (1987), 261.
- 2) H.Tomiyama, S.Yoshida, M.Watanabe and K.Yabuuchi: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1112.
- 3) S.Yoshida, H.Tomiyama, K.Yagyū and K.Nishioka: *Sumitomo Met.*, **45** (1993), 42.
- 4) T.Takahira, T.Ando, S.Kasaoka and Y.Yamauchi: *Proc. Ironmaking Conf. AIME*, **56** (1997), 127.
- 5) K.Furuta, Y.Ishiharaguchi, A.Nakazaki, N.Isomura and H.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 945.
- 6) Y.Jomoto, H.Matsuoka and S.Ota: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **48** (1969), 732.
- 7) M.Nagata, K.Nishioka and S.Yoshida: *Proc. Ironmaking Conf. AIME*, **44** (1985), 355.
- 8) T.Nakagawa, T.Suzuki and I.Komaki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 643.
- 9) T.Nakagawa, T.Suzuki, A.Furusawa, Y.Maeno, I.Komaki and K.Nishikawa: *Fuel*, **77** (1998), 1141.
- 10) P.D.Medved and H.Thomas: *Iron Steel Eng.*, **73** (1996), 49.
- 11) JIS Z 8808: 排ガス中のダスト濃度の測定方法, 日本規格協会, 東京, (1995).
- 12) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1427.
- 13) G.Hermann and K.Huttinger: *Carbon*, **24** (1986), 705.
- 14) T.Takarada, N.Ida, A.Hioki, S.Kanbara, M.Yamamoto and K.Kato: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **67** (1988), 1061.
- 15) K.Takatani and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 594.
- 16) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1311.
- 17) T.Suzuki, T.Nakagawa, I.Komaki, T.Kudo and Y.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 155.
- 18) T.Nakagawa, I.Komaki, T.Kudo, Y.Kamada, Y.Suzuki and T.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 102.
- 19) A.Furusawa, T.Nakagawa, Y.Maino and I.Komaki: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1320.
- 20) T.Aramaki, T.Edakuni, T.Mizuno and H.Katahira: *Aromatics*, **41** (1989), 76.
- 21) 改訂2版化学便覧基礎編II, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1975), 892.