

# 中低温乾留コークスの再加熱挙動

上坊 和弥\*

Further Heating of Medium Temperature Carbonization Coke

Kazuya UEBO

**Synopsis :** Medium temperature carbonization is one of the technologies to increase productivity of a coke oven. However, strength of lower temperature coke is lower than that of high temperature coke. Then technology covering the decrease of coke strength will be necessary for accompanying the medium temperature carbonization. Heating medium temperature coke further to the high temperature carbonization level after pushed off the oven is one of the methods to modify coke quality.

Medium temperature coke was made in a test coke oven and then heated further in a vessel by an electric heater passing model heating gas. The effect of heating conditions and of reactions with reactive gas on coke strength was investigated. It took coke less than one hour to be fully modified at the heating temperature. Carbonized coke below 750°C in a coke oven at oven center did not sufficiently recover its strength even in the non-reactive gas. Coke strength decreased in proportion to the weight loss by the reaction with carbon dioxide or steam similarly. However, coke strength slightly decreased in a reaction with oxygen.

Change in gas composition along with flow was measured in a coke bed of more than 1.0 m. From the behavior of reactions between coke and reactive gas, their reaction rates were analyzed. Following these results, further heating situation in coke dry quencher (CDQ) by air injection was simulated and it is confirmed that medium temperature coke can be modified in its strength to that of high temperature coke in spite of the weakening of the coke strength by the reaction loss.

**Key words:** cokemaking; medium temperature carbonization; further heating; coke strength; reaction rate.

## 1. 緒言

日本のコークス炉は建設されてから平均で30年近くが経っており、今後10~20年で多くの炉が寿命を迎えると予想される。コークスの生産を維持するためには、新しくコークス炉を巻き替える必要がでてくる。しかし、コークス炉の建設費は非常に高額になるため、新しいコークス炉ではできる限り生産性を上げた操業が望まれる。

SCOPE21<sup>1,2)</sup>では非微粘結炭の大幅使用増加と生産性の大幅向上を目標に開発が進められてきた。生産性の大幅な向上をもたらす技術は、予熱炭装入、高熱伝導煉瓦の薄壁炉壁による高速乾留および中低温乾留である。中低温乾留は、従来の操業のように焼成のために長い時間をかけて炉幅方向中心(炭中)コークス温度が1000°C前後あるいはそれ以上になる高温乾留に対して、炭中部が十分固化できる800~900°C程度まで乾留した段階で押出しするもので、コークス炉内の乾留時間を短くできる長所がある。

一方、コークス強度はその乾留温度が低くなるほど低下することが知られている<sup>3)</sup>ため、中低温乾留ではその強度低下を補填することが必要となる。低下する強度を補填する最も簡単な方法のひとつは、コークス乾式消火設備

(CDQ)等で中低温コークスを再加熱する方法である。

中低温コークスを再加熱する方法には空気を供給して未乾留ガス等を燃焼させる空気吹き込み法<sup>3)</sup>や、燃料と空気を共に吹き込み高温の燃焼ガスにより加熱したり、あるいは、CDQ外で燃焼後に高温燃焼ガスを吹き込んだりする熱風加熱が考えられる。

空気吹き込みや熱風加熱の再加熱では、コークスの加熱による品質改善だけでなく、燃焼ガス中の水蒸気や二酸化炭素によりコークスが反応消費されて強度劣化する点も考慮する必要がある。空気吹き込み法でも未乾留ガスの燃焼後にはこれらの反応性ガスが生じると考えられる。

本報告では中低温コークスの再加熱における品質改善とその後の反応による強度劣化およびその反応挙動について検討した。

## 2. 実験方法

250 kg試験コークス炉を用い、実炉と同じ配合炭を乾留して中低温乾留コークスを製造した。試験炉は電気加熱式で加熱室温度を1150°Cに設定し、配合炭の水分は6 wt%に調整した。乾留は炭中温度が所定温度になった時点で終

平成16年1月8日受付 平成16年5月8日受理 (Received on Jan. 8, 2004; Accepted on May 8, 2004)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)

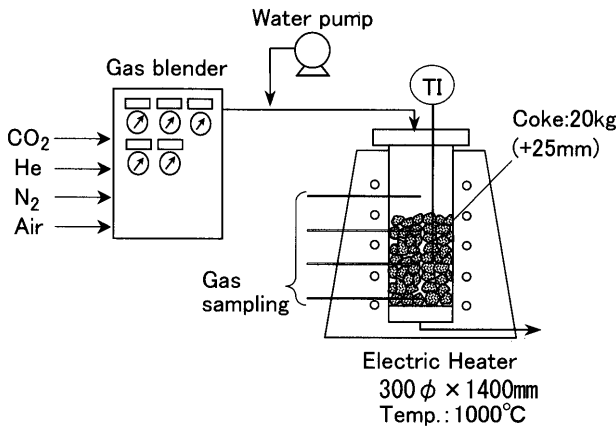


Fig. 1. Further heating apparatus to investigate coke quality.

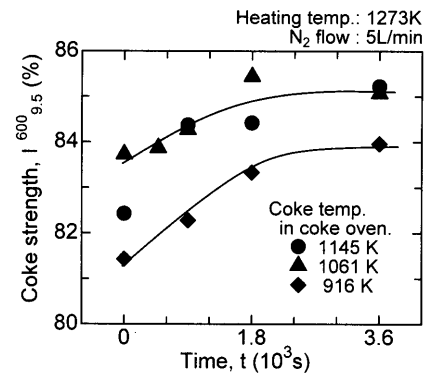


Fig. 3. Change in coke strength with holding time for further heating.

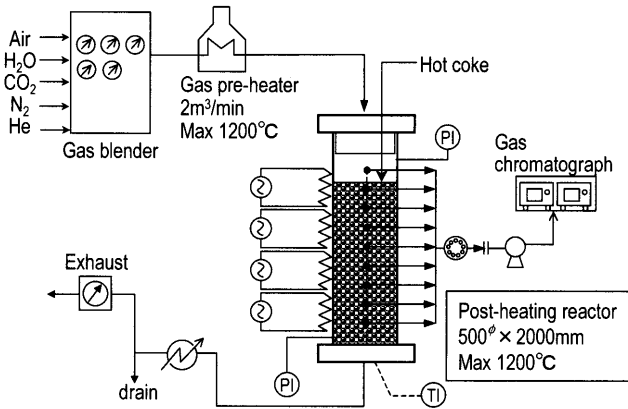


Fig. 2. Experimental apparatus for analyzing reaction between heating gas and coke.

了して排出した。製造したコークスは4mの落下衝撃を加えた後、25mm以上の粒径分を再加熱試験に供した。

主に品質解析試験に用いた再加熱試験装置の概要をFig. 1に示す。反応管内にコークス約20kgを装入し、窒素を流通させながら加熱炉を升温してコークスが所定温度に達したところで、試験ガスに切り替えて吹き込んだ。所定時間加熱した後再び窒素に切り替えて冷却し、コークスのドラム強度を測定した。

いくつかの品質評価の試験は200g規模で行った。試験装置の構成は20kg試験と同様である。少量規模試験では製造したコークスの足部1/4を粉碎し、15~21mmの粒径部分を再加熱した。再加熱後のコークス品質としてCSR測定<sup>4)</sup>におけるI型ドラムを用いた強度測定法と同様の方法でI型強度を測定した。

また、充填層で再加熱時の反応挙動を解析した試験装置の概要をFig. 2に示す。コークス層約1200mmの高さ方向に熱電対およびガスサンプリング管を150mm間隔に8本配置し、コークス層上部の空間部と合わせ全9点で反応管断面中心の測温およびガスの採取を行った。採取したガスはガスクロマトグラフにより各成分濃度を測定した。なお、反応挙動解析試験では製造した試験コークスを赤熱状態の

まま処理して試験装置に投入した。

### 3. コークス強度の挙動

#### 3.1 再加熱後のコークス品質

まず、熱処理による強度補填の効果について述べる。

##### 3.1.1 再加熱処理時間の影響

最初に、試験コークス量200gの小規模試験で加熱時間の影響を調査した。窒素流通下で1000°Cに再加熱して保持時間を変更した結果をFig. 3に示す。再加熱温度での保持時間に応じてI型強度が向上する。保持時間が短い間は強度への影響も大きいですが、30分ないし1時間も保持すると一定強度に収斂する傾向がみられ、強度向上幅は小さくなる。このような保持時間の影響は、黒鉛化度の上昇<sup>5)</sup>などにみられる固体内での炭素化の進行と同様の現象と考えることができる。

このように再加熱による改質を十分にうけるには瞬間的な加熱温度だけでなく、その保持時間も考慮する必要がある。とはいえ、CDQプレチャンバー部の滞留時間は数時間であるので、ここで再加熱を行うことを想定すれば十分な保持時間が得られることになる。

なお、試料により収斂するI型強度に差がみられるのは次項で述べる乾留温度の影響と考えられる。

##### 3.1.2 中低温乾留温度と再加熱後の品質

コークス製造の際に乾留時間を変更し、乾留温度の異なる中低温コークスを製造し、窒素ガス雰囲気のもと1000°Cに再加熱を行った。その結果をFig. 4に示す。なお、試験では再加熱温度に到達後、加熱を1時間継続し十分な保持時間を確保した。

中低温コークス製造における排出時の炭中温度、すなわち、乾留温度が低くなるほどコークスのドラム強度が低くなる。一方、再加熱したコークスの強度は、1000°Cまで高温乾留したコークス相当の強度近くまで改質されることがわかる。ただし、炭中温度が800°C以上のコークスでは高温乾留コークス相当まで再加熱により改質されるが、炭

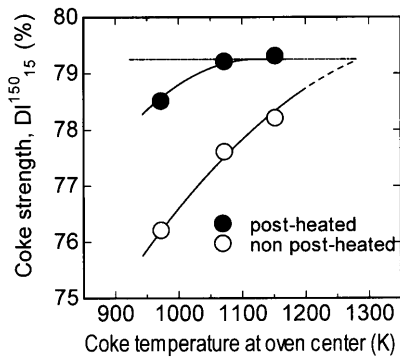


Fig. 4. Strength of various temperature coke heated further at 1273 K under N<sub>2</sub> atmosphere.

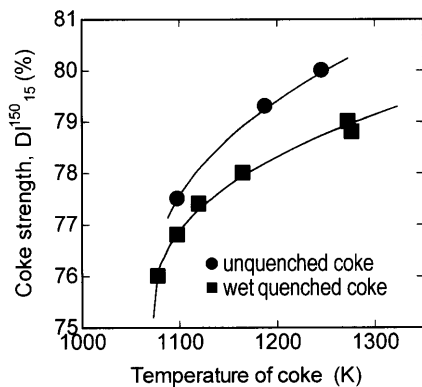


Fig. 5. Correlation between further heating temperature and coke strength.

中温度が700°Cのコークスでは高温乾留相当までには回復していない。低乾留温度の場合に強度が十分に回復しない傾向は、Fig. 3の少量試験でもみられる。

これらの結果から、中低温乾留によりコークス炉の生産性を向上しつつ、後段の再加熱で十分なコークス品質を確保するには、炭中温度が750°C以上になるまではコークス炉で乾留する必要があると考えられる。

### 3.1.3 再加熱温度と強度の関係

窒素下での再加熱試験で得られた再加熱温度とドラム強度との関係をFig. 5に示す。ここでも1時間をかけて再加熱処理を施したのではほぼ飽和強度に達していると考えられる。再加熱温度が高くなるにしたがってコークス強度が大きく上昇することがわかる。

試験コークス炉で製造したコークスを消火せずに直接再加熱試験反応管に熱間装入した場合のコークス強度は、一旦湿式消火した後に反応管に冷間装入して再加熱した場合のコークス強度に比べて高い。これは、湿式で急速冷却したために亀裂が増えたことやコークスが一部反応しガス化したためと考えられる。これらの影響により、ドラム強度に対する再加熱温度の影響も熱間装入のほうが若干大きい結果になったと考えられる。

## 3.2 反応による強度劣化

コークスを再加熱する時には吹き込んだ空気や燃焼ガス

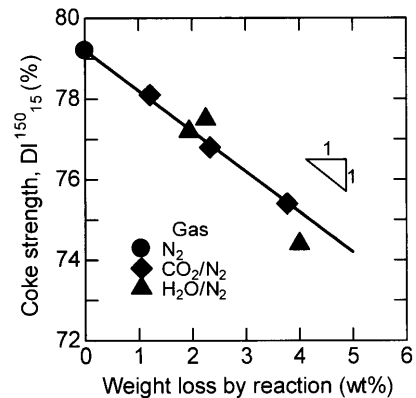


Fig. 6. Decrease of coke strength by the reaction with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O in further heating.

中の二酸化炭素や水蒸気とコークスが反応してガス化する。ここでは、反応性ガスを所定量含むガスを導入しながら再加熱試験を行い、試験後コークスの強度分析から反応劣化を解析した結果を述べる。

### 3.2.1 燃焼ガス成分との反応

試料を充填した反応管を1000°Cまで加熱した後、二酸化炭素あるいは水蒸気と窒素の混合ガスを導入して1時間保持した。また、二酸化炭素や水蒸気の濃度を変更して反応の程度を変化させた。

試験後のガス化反応分の重量減少率とドラム強度の関係をFig. 6に示す。窒素雰囲気下で再加熱した場合にも、中低温までしか乾留されていないために含まれる未乾留ガスが再加熱中に揮発することによる重量減少が観測されるので、コークスのガス化反応をとともなう再加熱試験の後の全重量減少と窒素雰囲気下の重量減少の差をガス化反応による重量減少として求めた。

ドラム強度とガス化反応量とは良い相関を示し、ガス化反応量が1wt%増加するにしたがってドラム強度は1%低下する。その低下割合に対して、二酸化炭素と水蒸気とのガス種による差はほとんど認められなかった。したがって、二酸化炭素と水蒸気の差を問わず、ガス化反応量でドラム強度劣化を評価できるものと考えられる。

### 3.2.2 空気との反応

空気を吹き込みながら再加熱を行ったコークスのドラム強度をFig. 7に示す。この試験では保持時間を15分とした。図は燃焼ガス成分の吹き込み試験と同様に反応による重量減少率との関係で示している。空気を吹き込んだ場合には、二酸化炭素や水蒸気の反応劣化と異なり、重量減少率が大きくてもドラム強度の低下はほとんどみられない。

空気を吹き込んだ試験ではコークス層上部の温度が最終的に設定温度である1000°Cを越え、吹き込み量が多くなるほどその到達温度は高かった。また、コークス層上部1/3位置のガス中には酸素が全くみられず、二酸化炭素が多く存在した。これらのことから、上部のコークスは空気により燃焼したことがわかる。

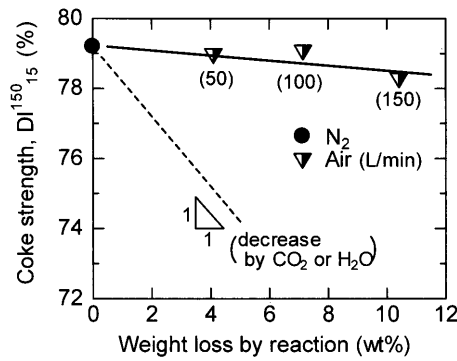


Fig. 7. Coke strength after further heating with air flow.

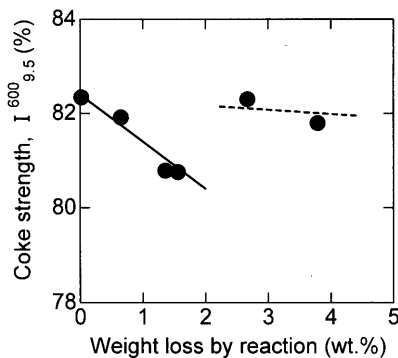


Fig. 8. Coke strength after further heating with air in small scale test.

一方、コークス層の中下部では酸素がないので燃焼は起こらず、二酸化炭素あるいは水蒸気とのガス化反応が進行し、コークスが消費されて劣化が起これと考えられる。Fig. 7中のドラム強度の結果には中下部での強度劣化も含まれていることを考慮すれば、空気との燃焼によるコークスの消費ではドラム強度の低下はほとんど起これないものと考えられる。

これは、空気とコークスとの燃焼反応が急激でコークス塊のごく表面のみが反応すると考えられるため、残存する部分には強度低下がみられなかったものと解釈される。

少量コークスを対象とした再加熱試験の結果を Fig. 8に示す。反応による重量減少率が少ない場合には再加熱コークスのI型強度は窒素下で再加熱したコークスの強度より重量減少率に応じて低下している。その強度低下の割合は、1 wt%の重量減少率に対してI型強度の低下1%で、二酸化炭素や水蒸気による強度低下の割合と同じで、コークスから発生したガスが燃焼して生じた水蒸気、二酸化炭素による劣化を示唆している。

一方、重量減少率が多い場合ではI型強度の低下はみられなかった。これらの場合には、試験時のコークス層温度に上昇がみられ、排出ガス中の二酸化炭素量も増加したことから、明らかにコークスが燃焼したと考えられ、コークス燃焼時には強度低下がみられないことを示している。

なお、少量試験で燃焼が確認されたのは0.043 m/s以上

の流速で吹き込んだ場合である。先に述べた通常コークスへの空気吹き込みは全て0.055 m/s以上でこの範囲にあたる。

この結果から、空気吹き込み再加熱と燃焼ガスによる再加熱はコークス表層部での燃焼消費が異なるだけで、それ以後に二酸化炭素や水蒸気とガス化反応による劣化が起これる点は同じであると考えられる。

#### 4. コークスとのガス化反応挙動

中低温乾留コークスを再加熱処理する際に、加熱媒体中に含まれる反応性ガスによる反応量と強度劣化の関係が求められたので、本章では反応性ガスとのガス化反応挙動について述べる。

コークスと反応性ガスとの反応速度については桑原ら<sup>6)</sup>や赫ら<sup>7)</sup>の燃焼反応モデルをもとに解析した。コークスのガス化反応速度 $R^*$ を各反応ガスに関する1次不可逆反応とし、総括反応速度定数 $k$ は化学反応と境膜拡散、細孔内拡散を考慮した次式で表した<sup>6)</sup>。

$$R_i^* = k_i C_i \quad (i: \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$k_i = 1 / (1/k_f a_c + 1/\eta_i k_{ci} \rho_b) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $C_i$ は各ガス種のコルク濃度、 $k_f$ は境膜内物質移動係数、 $a_c$ はコークスの比表面積、 $\eta$ は反応有効係数、 $k_c$ は化学反応速度定数、 $\rho_b$ はコークス層のかさ密度である。そして、各々の化学反応速度定数は赫ら<sup>7)</sup>にならぬ次の式で表した。

$$k_{c,\text{CO}_2} = 8.31 \times 10^9 \exp(-30190/T_m) \dots\dots\dots (3)$$

$$k_{c,\text{H}_2\text{O}} = 13.4 T_m \exp(-17310/T_m) \dots\dots\dots (4)$$

$$k_{c,\text{O}_2} = 7260(a_c/\rho_b) \exp(-17980/T_m) RT_g \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $T_g$ 、 $T_m$ はガスおよびガスとコークスの平均温度、 $R$ は気体定数である。

##### 4.1 二酸化炭素との反応挙動

二酸化炭素混合ガスを流通しながら再加熱試験を行った時の反応管内高さ方向のガス流量変化を Fig. 9に示す。ガス流量は各サンプリング点のガス濃度と投入全ガス量より算出したものであり、ガス導入から45分後の状況を示している。コークス層の上部から下部に進むに従って二酸化炭素が減少し、一酸化炭素が増加するので、ソリューションロス反応の進行していることがわかる。

高さ方向のガス流量変化から高さ方向各測定点の反応速度を求め、各測定点・時間毎に得られた反応速度を各測定点の温度と対応づけたのが Fig. 10である。(3)式では反応速度を大きく見積もっていたので、頻度因子を補正して(6)式を得た。

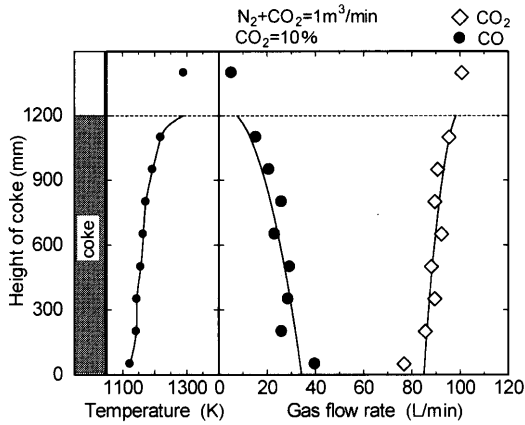


Fig. 9. Reaction of coke with CO<sub>2</sub> in further heating treatment.

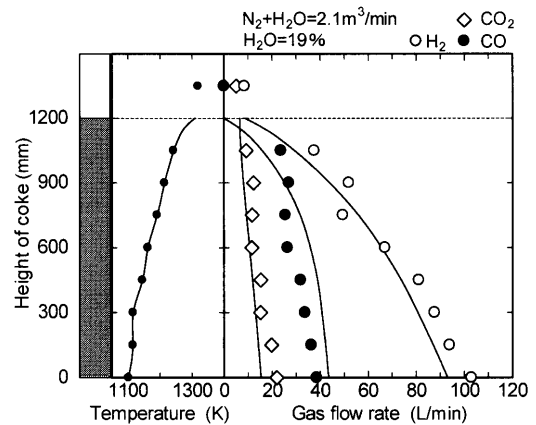


Fig. 11. Reaction of coke with H<sub>2</sub>O in further heating treatment.

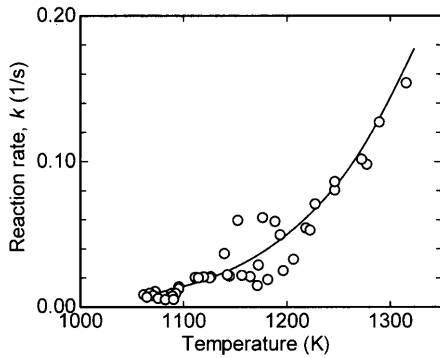


Fig. 10. Reaction rate of medium temperature coke with CO<sub>2</sub> gas in further heating.

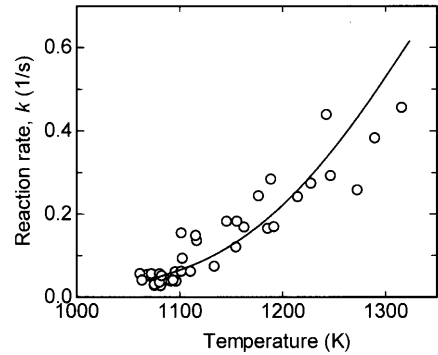


Fig. 12. Reaction rate of medium temperature coke with H<sub>2</sub>O gas in further heating.

$$k_{c,CO_2} = 1.66 \times 10^8 \exp(-30190/T_m) \dots\dots\dots (6)$$

図中の線が(6)式を用いた計算反応速度を示し、測定結果とよく一致する。なお、本試験ではコークス平均粒径は67mm、かさ密度は425kg/m<sup>3</sup>、空隙率は0.41であった。

#### 4.2 水蒸気との反応挙動

水蒸気混合ガスを吹き込みながら再加熱試験を行った時の反応管内高さ方向のガス流量変化をFig.11に示す。コークス層上部から下部に向かって水素や一酸化炭素が増加し、吹き込んだ水蒸気によって水性ガス化反応が進行していることがわかる。また、上部から下部に向かって二酸化炭素の量も増加しており、さらにガスシフト反応が進んでいることがわかる。

二酸化炭素吹き込み試験と同様に、高さ方向各点、各時点の反応速度を求め、コークス層の温度と対応づけたのがFig.12である。二酸化炭素は水性ガス化反応を受けて生成した一酸化炭素がさらにガスシフト反応によって生じたと考えられるので、二酸化炭素と一酸化炭素の合計が水性ガス化反応量を表すものとして反応速度定数を求めた。水蒸気との反応においても(4)式で計算した反応速度定数は大きく、補正して(7)式を得た。また、図中の線が計算反応速度定数を示す。

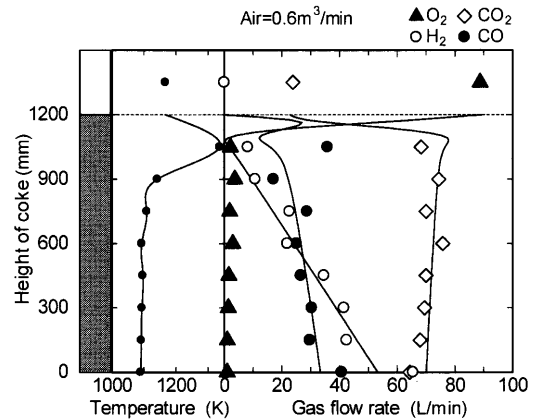


Fig. 13. Reaction of coke with air in further heating treatment.

$$k_{c,H_2O} = 1.07 T_m \exp(-17310/T_m) \dots\dots\dots (7)$$

二酸化炭素や水蒸気の反応で反応速度定数を小さく補正する必要があったのは、既存モデルが高炉レースウェイを対象にして2000℃近い高温での挙動を表すのに適合しており、再加熱反応の対象である800~1100℃の温度範囲では誤差が拡大したためと思われる。

#### 4.3 空気吹き込み時の反応挙動

空気を吹き込む再加熱試験で測定された反応管内高さ方向の各ガス成分の流量変化をFig.13に示す。吹き込んだ空

気中の酸素はコークス層表層の100~150mmでなくなっており、代わって二酸化炭素が多量に発生している。このことから、吹き込んだ空気中の酸素はほとんどコークス層表層での燃焼反応で消費されたことがわかる。

表層以下の部分では酸素がないので、表層で発生した二酸化炭素とコークスとの反応が進行し、二酸化炭素量が少なくなり、一酸化炭素量が増えている。また、コークスからの水素発生があり水素が増えている。

Fig.13中の実線は反応モデル式によって推定されたガス流量変化を示す。酸素の減少からみたコークスの燃焼挙動は(5)式で説明できた。しかしながら、酸素消費後のCOとCO<sub>2</sub>の量比を説明するために、COの燃焼反応(CO+1/2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>)の反応速度式として、赫ら<sup>7)</sup>が用いた式を補正して(8)式とした。

$$R_{CO}^* = 1.3 \times 10^{10} C_{CO} C_{O_2}^{1/2} C_{H_2O}^{1/2} \exp(-15106/T_g) \cdot \epsilon \dots \dots \dots (8)$$

ここで、Cは各ガス種のコークス濃度、T<sub>g</sub>はガス温度、εは空隙率を表す。また、酸素消費後の二酸化炭素や水蒸気との反応挙動は前項で求めた速度でうまく説明できた。

### 5. CDQ内再加熱改質の試算

再加熱試験結果の解析から得られたガス化反応速度式と再加熱強度改質および反応劣化挙動をもとに、CDQプレチャンパー部での再加熱処理を試算した。CDQの処理量は170t/hで、炭中温度800°C相当である平均温度937°Cのコークスが投入されるとし、1000°Cまでの高温乾留コークス相当の強度まで再加熱する状況を計算した。

コークスはCDQに間欠的に投入されるが長い時間でみれば連続処理とみなし、1次元ガス-コークス並流モデルとして計算した。酸素はコークスと反応すると仮定し、燃焼熱を初期ガス温度に取り組んだ。

コークスの再加熱による改質挙動は次のように数式化した。Fig. 3に示される保持時間の影響は、十分な加熱時間後の飽和強度に対してある時定数で強度が上昇していくと考え、(9)式で表した。ここで、Yはコークス強度、Y<sub>e</sub>はその飽和強度、tは保持時間を示し、時定数は8.3×10<sup>-4</sup>[s<sup>-1</sup>]と求められた。

$$dY/dt = 8.3 \times 10^{-4} (Y_e - Y) \dots \dots \dots (9)$$

また、Fig. 5に示される加熱コークス温度T<sub>c</sub>に対応した飽和強度を表す式には(10)式を用いた。

$$Y_e = 0.31(T_c - 1073)^{0.5} + Y_{(1073K)} \dots \dots \dots (10)$$

計算結果をFig.14に示す。コークス層の上部で加熱された後、二酸化炭素や水蒸気との反応により温度および強度が低下するが、十分加熱できる空気を供給することにより平均1000°C乾留相当の強度まで回復させることは可能と

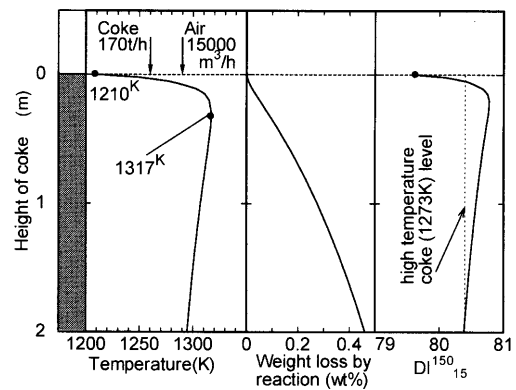


Fig. 14. Simulation of further heating by air injection in CDQ prechamber.

試算された。

### 6. 結言

再加熱処理時の中低温乾留コークスの改質挙動について以下の結果を得た。

(1) 再加熱温度が高くなるほどコークス強度は高くなった。保持時間も影響したが、30分~1時間で加熱温度相当の強度に十分改質された。ただし、コークス炉内で炭中750°C以上に乾留される必要があった。

(2) 二酸化炭素や水蒸気とのガス化反応によりドラム強度は1wt%の反応あたり1%の割合で低下した。空気でコークスが燃焼した場合には強度低下は見られなかった。

また、再加熱時の反応挙動解析から得られたコークスのガス化反応速度と品質変化挙動をもとにCDQ内の再加熱をシミュレーションし、炭中800°Cの中低温乾留コークスを1000°C高温乾留コークス強度並みに改質することができると試算された。

最後に、本研究は石炭生産・利用技術振興費補助金の石炭燃焼技術開発(石炭高度転換コークス製造技術)に係る研究の一環として実施されたもので、ここに関係各位に感謝の意を表します。また、実験・解析にあたり助力をいただいた入江寛氏に感謝します。

### 記号

a <sub>c</sub> : コークスの比表面積	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
C : ガス濃度	[kmol/m <sup>3</sup> ]
k : 総括反応速度定数	[1/s]
k <sub>c</sub> : 化学反応速度定数	[m <sup>3</sup> /kg·s]
k <sub>f</sub> : 境界膜内物質移動係数	[m/s]
R : 気体定数	[J/mol·K]
R* : 反応速度	[kmol/m <sup>3</sup> ·s]
t : 時間	[s]
T <sub>c</sub> : コークスの温度	[K]
T <sub>g</sub> : ガス温度	[K]
T <sub>m</sub> : ガスとコークスの平均温度	[K]
Y : コークス強度	[%]
Y <sub>e</sub> : コークスの飽和強度	[%]
ε : 空隙率	[-]

$\eta$  : 反応有効係数 [-]  
 $\rho_b$  : コークス層のかさ密度 [kg/m<sup>3</sup>]

### 文 献

- 1) K.Nishioka: Proc. 3rd Int. Cokemaking Cong., CRM, Liege, (1996), 285.
- 2) H.Taketomi, K.Nishioka, Y.Nakashima, S.Suyama and M.Matsuura: Proc. 4th Int. Cokemaking Cong., ATS, Paris, (2000), 278.
- 3) H.Haraguchi, H.Sekine, H.Sato and Y.Maeno: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 948.
- 4) S.Murakami, Y.Hara and I.Ishikawa: *Coke Circular*, **23** (1974), 82.
- 5) S.Yoshida and K.Nishioka: *Coke Circular*, **34** (1985), 114.
- 6) M.Kuwabara, Y-S.Hsieh and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1918.
- 7) J-C.He, M.Kuwabara and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1848.