

# コークスの表面破壊強度およびCO<sub>2</sub>反応前後での引張強度に及ぼす気孔構造の影響

山本 哲也\*・花岡 浩二\*<sup>2</sup>・坂本 誠二\*<sup>3</sup>・下山 泉\*・井川 勝利\*<sup>2</sup>・武田 幹治\*

Effect of Coke Pore Structure on Coke Tensile Strength before/after CO<sub>2</sub> Reaction and Surface-breakage Strength

Tetsuya YAMAMOTO, Kouji HANAOKA, Seiji SAKAMOTO, Izumi SHIMOYAMA, Katsutoshi IGAWA and Kanji TAKEDA

**Synopsis :** The surface-breakage behavior of coke is examined to make clear the influence of the pore structure on the tumbler strength. This behavior is formulated numerically on first order rate equations consisted of coarse and fine powder generation rates. Each generation rates are estimated from particle size distribution of coke after the tumbler test. The relations between pore volume of coke and the powder generation rate constants are investigated. The rate constant of the coarse powder generation increases with increasing coarse pore volume of coke, and the rate constant of the fine powder generation depends on the fine pore volume. The tumbler strength estimated from the pore volume of coke is in a good agreement with the measured value. Furthermore, the effect of coke pore structure on tensile strength before/after CO<sub>2</sub> reaction is studied. The pore volume of coke over 100 μm has a large influence on tensile strength. Tensile strength after CO<sub>2</sub> reaction is affected by the pore volume under 1 μm. In the coke with larger pore volume under 1 μm, the coke degradation is suppressed after CO<sub>2</sub> reaction because gasification occurred preferentially at the surface of the coke.

**Key words :** coking; coke; degradation; gasification; pore structure; tumbler strength; tensile strength.

## 1. 緒言

コークス炉の老朽化が進行する中、近年の環境変化に対応するため、高炉操業においては微粉炭の多量吹き込みおよび低還元材比を達成しつつ高出銑比操業を指向していくと考えられる。このような高炉の操業条件下では、Ore/Cokeが増加しコークス塊への機械的負荷および化学反応的負荷が増大するので、十分な通気通液性を確保するため、コークスの劣化や粉の発生・蓄積を抑制していく必要がある。したがって、高強度で高炉内での反応後も粉の発生が少ないコークスが望まれている。

従来、高炉用コークスの強度管理には、ドラム試験150回転後での15 mm以上のコークスの重量割合であるDI<sup>150</sup><sub>15</sub>やタンブラー試験400回転後での6 mm以上のコークスの重量割合であるTI<sup>400</sup><sub>6</sub>など冷間での回転強度指数が使用されてきた。このコークスの冷間強度の推定では、石炭の石炭化度および流動性等の石炭性状をパラメータとして直接コークス強度を推定するものが多いが、生成したコークスの構造や物性を介してコークス強度を推定する手法も検討されている<sup>1-4)</sup>。コークスの冷間強度は、基質強度とともに微小亀裂および気孔構造に大きく影響される。有馬ら<sup>3,5)</sup>は、ドラム強度DI<sup>150</sup><sub>15</sub>での粉の発生を表面破壊と体積破壊とに分離し、コークスの表面破壊を起こす原因となる

欠陥を非接着粒界および連結気孔と考え、その寸法は大きいものでmmオーダーであることを報告している。したがって、コークス中の気孔率だけでなく気孔の大きさがコークスの冷間での粉化挙動および回転強度に大きな影響を及ぼすと考えられる。

また、高炉内でのコークスの劣化や粉の発生を抑制する観点から、冷間強度の確保に加えて、CO<sub>2</sub>ガスとの反応後においても粉の発生が少ないコークスが望まれるが、コークス中の気孔構造との関係は必ずしも明確とはいえない。

そこで、本報告では、まずコークスの冷間強度指数であるタンブラー強度の測定におけるコークスの粉化挙動について1次の粉碎速度式によるモデル化を行った。その後、その粉碎速度に及ぼすコークス中の気孔径分布の影響について調査することで、冷間での表面破壊強度に及ぼす気孔径分布の影響を検討した。また、いくつかのコークスについて、CO<sub>2</sub>ガスとの反応前後での引張強度と気孔構造の関係を検討したのでこれを報告する。

## 2. 実験方法

本実験では、石炭を-3 mm 100%に粉碎し、嵩密度775 kg/m<sup>3</sup>の条件で水分6%の石炭を幅400 mm×奥行き500 mm×高さ300 mmの容器に装入した後、2面加熱式の

平成17年6月3日受付 平成17年8月23日受理 (Received on June 3, 2005; Accepted on Aug. 23, 2005)

\* JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712-8511)

\*2 JFEスチール(株)東日本製鉄所 (East Japan Works, JFE Steel Corp.)

\*3 JFEエンジニアリング(株)エンジニアリング研究所 (Engineering Research Center, JFE Engineering Corp.)

電気炉内で炉壁温度1050°Cにて8時間20分乾留し、N<sub>2</sub>雰囲気中で自然冷却して得られたコークスを使用した。炉幅方向中心部の温度は乾留開始から7時間20分で950°Cに到達し、1時間保持した後、冷却を開始した。実験に使用した石炭の性状をTable 1に示す。冷間での回転強度試験では、上記のコークスを所定の粒度(50~75 mm)にて篩い分け、JIS K 2151のタンブラー試験機にて所定の回転数回転させた。回転強度試験後、塊コークスおよび発生粉の粒度分布を測定した。この時、回収した塊コークスおよび粉の重量は投入したコークス重量の99.5%以上であった。粒度測定方法は、590 μm以上は篩分けにより測定し、590 μm以下ではレーザー回折法による機器分析で測定した。レーザー回折法による粒径分布測定では、サンプルの代表性を考慮して縮分したコークス粉のサンプルを8回測定し、その平均値を使用した。気孔量の測定では、加熱面と炭芯の中間部分からコークスをサンプリングし、15~20 mmに粒度調整したコークスの容積と重量から見掛け密度を求め、真比重1.9 g/cm<sup>3</sup>として全気孔率を求めた。更に4~7 mmに粒度調整したコークスを用いて水銀圧入式ポロシメーターで500 μm以下の気孔径分布を測定した。500 μm以上の気孔量については、全気孔量と水銀圧入式ポロシメーターで測定された気孔量の差として求めた。CO<sub>2</sub>反応後の引張強度に及ぼす影響の検討には、引張強度σ<sub>t</sub>と気孔率Porがほぼ一定で、気孔率の変化量に対する強度変化であるPai値<sup>6)</sup>の異なる3種類のコークスを使用した。本実験に使用したコークス性状をTable 2に示す。これらのコークスは、タンブラー試験に使用したコークスと同じ条件で乾留して得たものである。乾留後、加熱面から100 mmの位置、すなわち加熱面と炭芯の中間の位置で亀裂のない部分から10φ×10L mmのコークスコアサンプルを切り出した。半数のサンプルコアは200 gずつCRI測定用の試験装置<sup>7)</sup>を用いてCO<sub>2</sub> 100%ガス中、1100°Cの条件下でガス化率が25%になるように反応時間を調整して反応させた。反応前後のサンプルはそれぞれ縮分し、引張強度および気孔径分布を各30個以上測定し、その平均値を求めた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 タンブラー試験での粉化挙動のモデル化

従来から回転強度試験後のコークスの粒度分布は2成分性を示すことが知られており、粗粒側の成分は体積破壊に起因し、細粒側の成分は表面破壊に起因すると考えられている<sup>5)</sup>。タンブラー試験400回転後でのコークス粒度分布の一例をFig. 1に示す。タンブラー強度TI<sup>400</sup>は400回転後の+6 mmのコークスの重量割合を示す指数であるが、Fig. 1より上記2成分の境界は1~10 mmの間にあるため、(100-TI<sup>400</sup>)により上記粒度2成分のうちの細粒側成分、すなわち表面破壊に起因する粉の発生量を指数化できると考

Table 1. Coal properties.

Coal	Mean maximum reflectance in oil (%)	Maximum fluidity (log ddpm)	Volatile matter (dry basis) (mass%)	Ash (dry basis) (mass%)
D	0.80	1.66	35.9	8.6
E	1.12	2.65	27.0	7.9
F	1.14	3.91	27.7	10.0
G	1.15	2.06	26.0	8.9
H	1.40	1.20	20.0	9.6
I	1.41	2.58	21.4	9.8
J	1.61	1.32	18.4	9.4

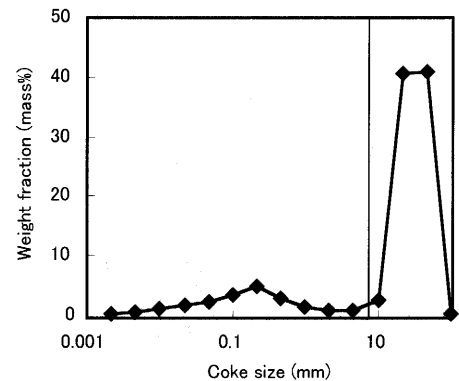


Fig. 1. Coke size distribution after tumbler test.

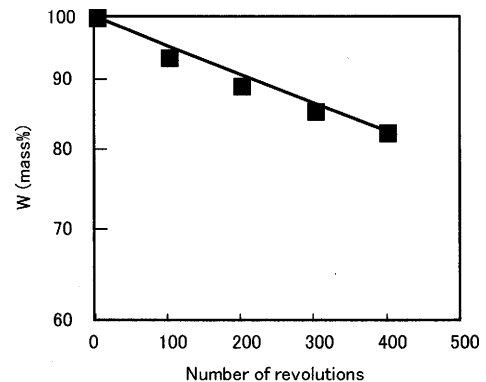


Fig. 2. Change in weight fraction of coke (+6 mm) after degradation using tumbler test machine.

えられる。そこで、本研究ではコークスの表面破壊の指数としてのタンブラー強度について検討を行った。

Litsterら<sup>8)</sup>は、マイカムドラムを用いて種々のコークスの表面破壊を回転強度試験での+1 mmの重量分率で評価し、その破壊挙動は一次の粉碎速度式でよく表わされることを報告している。実炉コークスを使用してタンブラー試験を行った場合での塊コークスの重量分率の推移をFig. 2に示す。一次の粉碎速度式は(1)式のように表される。

$$\frac{dW}{dt} = -KW \dots\dots\dots(1)$$

ここでWは+6 mmの篩上重量分率(%), Kは粉碎速度定数, tは回転数とすると

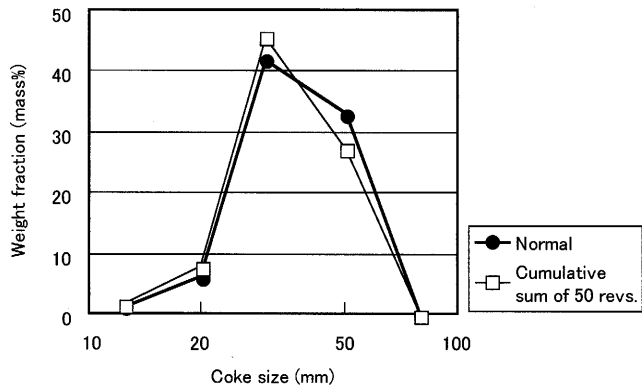


Fig. 3. Coke size distribution after tumbler test (lump coke).

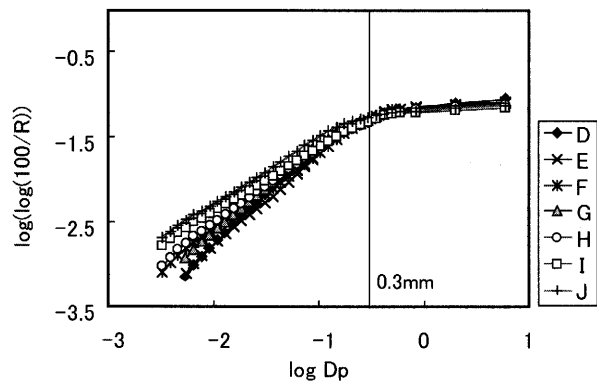


Fig. 5. Particle size distribution of several coke after tumbler test (Rosin-Rammler plot).

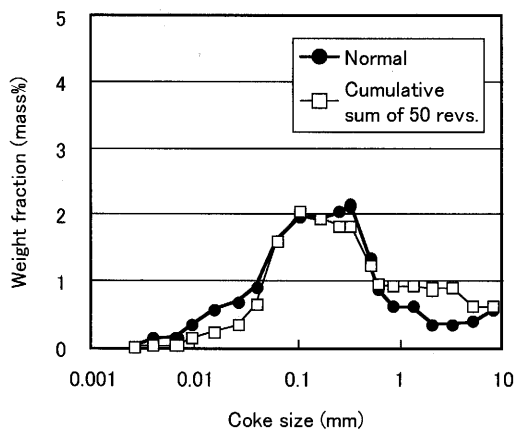


Fig. 4. Coke size distribution after tumbler test (coke fines).

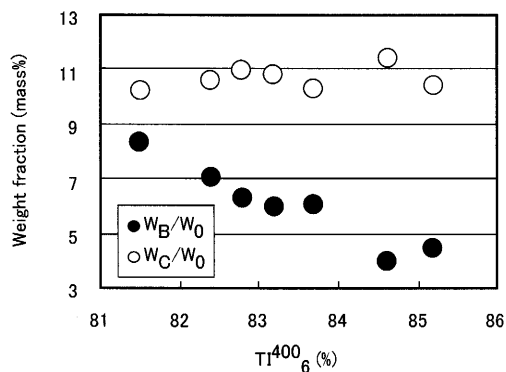


Fig. 6. Relation between weight fraction of coke fines and  $TI_6^{400}$ .

$$\ln(W) = -K_t + \ln(100) \dots \dots \dots (2)$$

となる。Fig. 2に示すように、タンブラー試験での塊コークス(+6mm)の重量分率の推移もほぼ1次の粉砕速度式に従っている。しかしながらここでの粉砕速度定数 $K$ はコークスによって異なる。そこで、タンブラー試験でのコークス強度に及ぼす気孔構造の影響を調べるため、さらに詳細に検討を行った。

タンブラー試験での塊コークスからの粉の発生挙動をモデル化するために、塊コークスおよび発生した粉の粒度分布の推移を測定した。50回転毎に6mm以下の発生粉を抜き取り別途積算させた場合でのタンブラー試験400回転後の塊コークスおよび発生粉の粒度分布を通常の方法での粒度分布と比較した結果をFig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 4に示すように、50回転毎に発生粉(-6mm)を抜き取り積算させた場合の粒度分布では、通常の方法に比べ、発生粉中の粗粒部分の割合が増加し、細粒部分の割合が減少している。このことから発生粉の粗粒部分は回転強度試験で再粉化し、さらに細かい粒径の粉になっていることが分かった。

実験で使用した7銘柄のコークスについてタンブラー試験400回転後の塊コークスおよび発生粉の混合物での

Rosin-RammlerプロットをFig. 5に示す。ここで $R$ は積算篩以上重量分率(%),  $D_p$ は粒子径(mm)とした。発生粉と考えられる-6mmの粒径範囲では、いずれのコークスでも0.3mm付近で変曲点があり粗粒部分(0.3~6mm)と細粒部分(-0.3mm)では粉の発生挙動が異なることが考えられる。そこで、タンブラー試験での塊コークスからの粉の発生挙動のモデル化では、発生粉を0.3~6mmの粗粒部分Bと-0.3mmの細粒部分Cに分けて検討することとした。

Fig. 6にタンブラー試験での初期重量 $W_0$ に対する400回転後の粗粒部分の割合 $W_B/W_0$ および細粒部分の割合 $W_C/W_0$ とタンブラー強度の関係を示す。タンブラー強度の高いコークスでは、粗粒部分の割合 $W_B/W_0$ が大きく減少しているのに対して、細粒部分の割合 $W_C/W_0$ ではタンブラー強度にかかわらずあまり変化しない。

上記の検討に基づいてFig. 7のように粉化挙動をモデル化した。ここで塊コークスAは+6mm, 発生粉Bは0.3~6mm, 発生粉Cは-0.3mmとし,  $W_A, W_B, W_C$ : それぞれA, B, Cの重量(kg),  $S_A, S_B$ : AおよびBの単位重量当たりの球相当表面積( $m^2/kg$ ),  $K_1, K_2$ : 粉砕速度定数 ( $kg/m^2$ 回転),  $t$ : 回転数とした。この時, A, B, Cの重量の回転による変化は下記の微分方程式により表わされる。

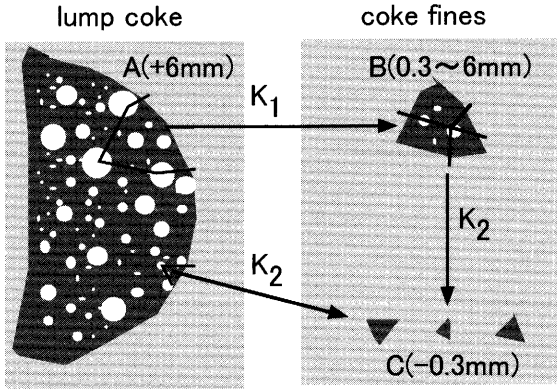


Fig. 7. Schematic model of powder generation.

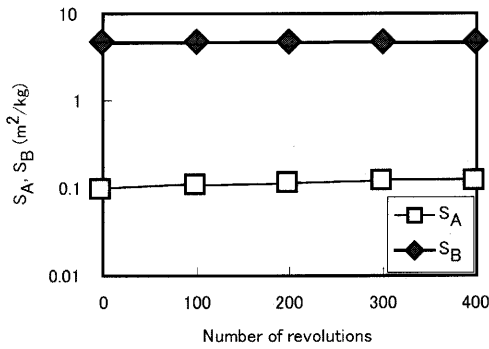


Fig. 8. Change in surface area after degradation using tumbler test machine.

$$\frac{dW_A}{dt} = -(K_1 + K_2)S_A W_A \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{dW_B}{dt} = K_1 S_A W_A - K_2 S_B W_B \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{dW_C}{dt} = K_2 (S_A W_A + S_B W_B) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで粗粉を発生させる粉砕速度定数をK<sub>1</sub>とし、細粉を発生させる粉砕速度定数をK<sub>2</sub>とし、K<sub>2</sub>については塊Aから発生した場合も粉Bから発生した場合も単位表面積当たりの粉砕速度定数は同じとした。区分AおよびBのコークスの調和平均径より求めた単位重量当たりの球相当表面積S<sub>A</sub>、S<sub>B</sub>の推移をFig. 8に示す。重量W<sub>A</sub>、W<sub>B</sub>、W<sub>C</sub>の回転数による変化に対してS<sub>A</sub>およびS<sub>B</sub>の変化は十分小さい。そこでS<sub>A</sub>およびS<sub>B</sub>を定数とおけばW<sub>A</sub>、W<sub>B</sub>、W<sub>C</sub>はそれぞれ初期重量W<sub>0</sub>を用いて下記のように表わされる。

$$W_A = W_0 \exp\{-(K_1 + K_2)S_A t\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$W_B = W_0 \frac{K_1 S_A \exp\{-(K_1 + K_2)S_A t\} - K_1 S_A \exp(-K_2 S_B t)}{K_2 (S_B - S_A) - K_1 S_A} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$W_C = W_0 \left[ 1 + \frac{-K_2 (S_B - S_A) \exp\{-(K_1 + K_2)S_A t\} + K_1 S_A \exp(-K_2 S_B t)}{K_2 (S_B - S_A) - K_1 S_A} \right] \quad \dots\dots\dots (8)$$

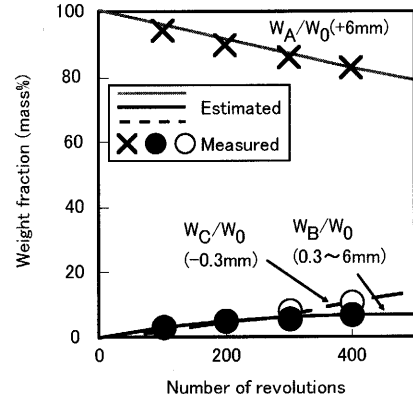


Fig. 9. Change in weight fraction of coke after degradation using tumbler test machine.

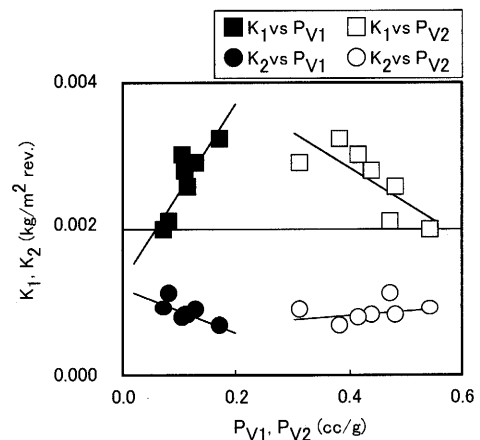


Fig. 10. Relation between pore volume and rate constant.

従ってタンブラー強度試験での所定回転数後にS<sub>A</sub>、S<sub>B</sub>およびW<sub>A</sub>、W<sub>B</sub>、W<sub>C</sub>を測定することでK<sub>1</sub>およびK<sub>2</sub>を求めることができる。上記の方法により求めたK<sub>1</sub>およびK<sub>2</sub>を用いて推定した粉発生量の推移の一例をFig. 9に示すが、実測値と良く一致している。また、(6)式によりK<sub>1</sub>およびK<sub>2</sub>を求めることができれば、任意の回転数でのW<sub>A</sub>/W<sub>0</sub>が計算できるため、タンブラー強度の推定が可能となる。

### 3.2 タンブラー試験での粉砕速度定数K<sub>1</sub>およびK<sub>2</sub>に及ぼす気孔構造の影響

既述のモデルに基づいて発生粉の粒度分布から求めた粉砕速度定数K<sub>1</sub>およびK<sub>2</sub>とコークス中の気孔構造の関係を次に検討した。気孔については、後述のCO<sub>2</sub>ガスとの反応前後での引張強度に及ぼす影響検討の結果から100 μmオーダーを境に強度に及ぼす影響が異なるため、気孔をその大きさから2つに区分し、100 μm以上の気孔量をP<sub>V1</sub>(cc/g)、100 μm以下の気孔量をP<sub>V2</sub>(cc/g)と定義した。

Fig.10に気孔量P<sub>V1</sub>およびP<sub>V2</sub>と粉砕速度定数K<sub>1</sub>およびK<sub>2</sub>の関係を示す。有馬ら<sup>3)</sup>によれば、同一石炭銘柄を使用して充填嵩密度を変えてコークス中の気孔率を変化させた場合、気孔率が高いほど、ドラム試験での表面破壊強度を示すDI<sup>150</sup><sub>6</sub>は低くなることが報告されている。したがって、

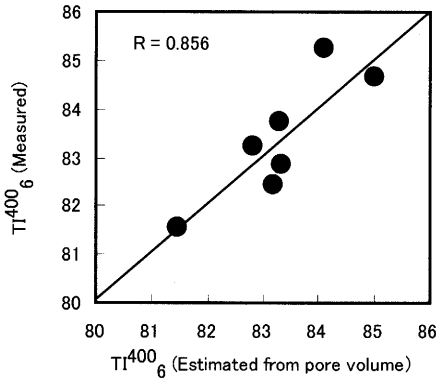


Fig. 11. Comparison of estimated  $TI_6^{400}$  with measured one.

(6)式より同じ表面破壊強度の指数である  $TI_6^{400}$  では、気孔率が増加した場合、すなわち気孔量  $P_{V1}$  および  $P_{V2}$  が増加した場合、 $TI_6^{400}$  が低下するので、粉碎速度定数  $K_1$  および  $K_2$  も増加すると考えられる。Fig.10より、気孔量  $P_{V1}$  の増加に伴って  $K_1$  が増加し、気孔量  $P_{V2}$  の増加に伴って  $K_2$  が増加していると整理することができた。また、気孔量  $P_{V1}$  と  $K_1$  の関係および気孔量  $P_{V2}$  と  $K_2$  の関係では同じ気孔量の増加に対する粉碎速度定数の増加率、すなわち Fig.10の傾きが異なり、気孔量  $P_{V2}$  に比べ気孔量  $P_{V1}$  の方で傾きが大きくなっている。したがって、コークスの表面破壊強度の指数である  $TI_6^{400}$  には、比較的粗大な気孔量の影響が大きいことが分かった。

気孔量  $P_{V1}$  と気孔量  $P_{V2}$  ではその形成メカニズムが異なっていると考えられ、気孔量  $P_{V1}$  および  $P_{V2}$  の精度良い推定方法の確立は今後検討が必要であるが、コークス中の気孔量  $P_{V1}$  および  $P_{V2}$  が分かれば Fig.10によりタンブラー試験での粉の発生挙動が推定することが可能である。Fig.11にタンブラー強度  $TI_6^{400}$  をコークス中気孔量  $P_{V1}$  および  $P_{V2}$  から推定した値と実測値の比較を示す。推定値は実測値と良く一致している。

3.3 CO<sub>2</sub> 反応前後での引張強度に及ぼす気孔構造の影響

コークス強度に及ぼす影響因子として基質強度や気孔率が挙げられるが、コークスの複雑な気孔構造から気孔径分布や気孔形状の影響も考えられる。従来から筆者らはコークスの気孔構造因子のひとつとして次式に示す気孔壁磨耗指数 (Abrasion index of coke pore wall) Pai を定義し<sup>6)</sup>、CO<sub>2</sub> ガスとの反応により Pai の値が変化しないことや石炭性状との関係などを明らかにしてきた<sup>9)</sup>。

$$Pai = -d(\log \sigma_t) / d(Por) \dots\dots\dots (9)$$

ここで、Pai : 気孔壁磨耗指数(log Pa),  $\sigma_t$  : 引張強度(MPa), Por : 気孔率(-)とした。

本報告ではCO<sub>2</sub> ガスとの反応によりコークスの気孔率を増加させて、反応前後での気孔径分布および引張強度を調べることで、コークスの引張強度に及ぼす気孔径分布の影

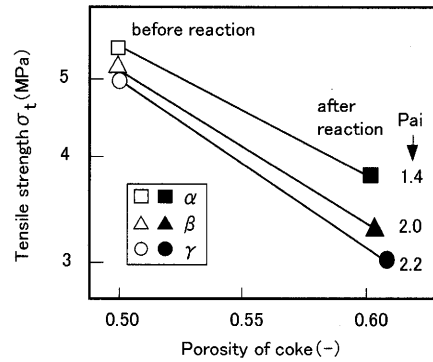


Fig. 12. Relation between tensile strength and porosity.

Table 2. Coke properties.

Coke	$\sigma_t^*$ (MPa)	Por** (-)	Pai*** (log Pa)	CRI (mass%)	CSR (mass%)
$\alpha$	5.4	0.502	1.4	32.4	59.2
$\beta$	5.2	0.505	2.0	31.2	57.0
$\gamma$	5.0	0.500	2.2	29.4	55.1

\*  $\sigma_t$ : Tensile strength  
 \*\* Por: Porosity of coke  
 \*\*\* Pai: Abrasion index of coke pore wall<sup>6)</sup>

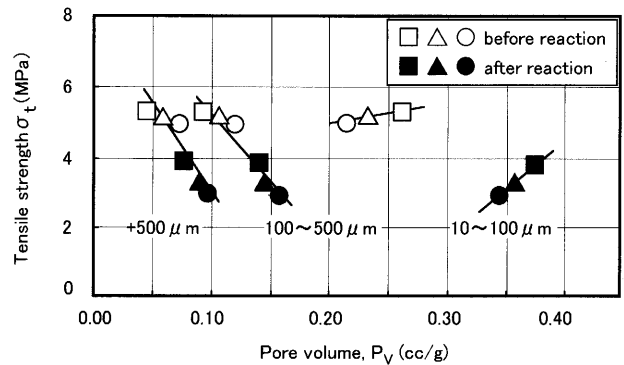


Fig. 13. Relation between tensile strength and pore volume (+10  $\mu m$ ).

響を検討した。

Fig.12に1373K (1100°C)で3種類のコークス( $\alpha, \beta, \gamma$ )を反応率25%になるようにCO<sub>2</sub> ガスと反応させた前後での気孔率と引張強度の関係を示す。ガス化により気孔率Porを増加させると、コークスの引張強度は低下した。この結果からPaiの値を求めるとそれぞれTable 2に示すような結果となった。

まずCO<sub>2</sub> 反応前後での引張強度と気孔構造の関係を調べるため、それぞれのコークスに対して反応前後での気孔径分布の測定を行った。1  $\mu m$  以下、1~10  $\mu m$ 、10~100  $\mu m$ 、100~500  $\mu m$ 、500  $\mu m$  以上のそのサイズから5つの区分に分けた気孔量PVと引張強度の関係を Fig.13および Fig.14に示す。CO<sub>2</sub> との反応によりいずれの試料においても引張強度は低下しており、10  $\mu m$  以上の気孔量は反応により増加しているのに対して、10  $\mu m$  以下では気孔量はほとんど

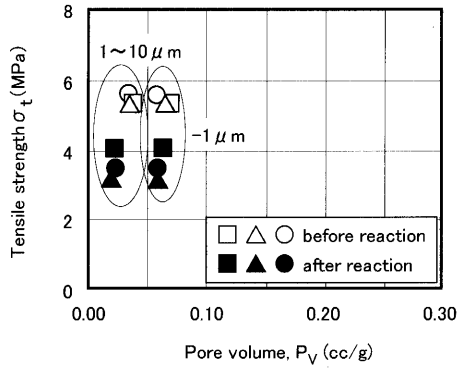


Fig. 14. Relation between tensile strength and pore volume (-10 μm).

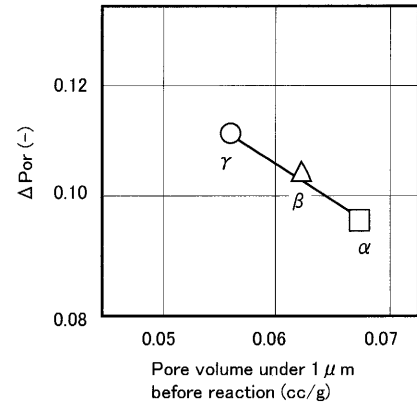


Fig. 16. Relation between pore volume under 1 μm and  $\Delta Por$ .

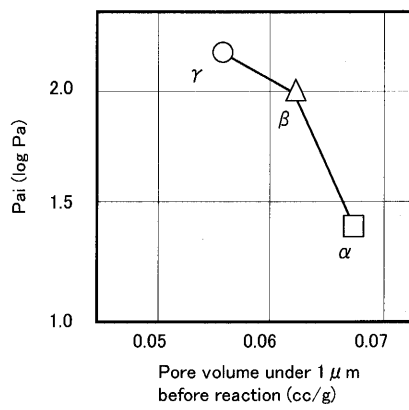


Fig. 15. Relation between pore volume under 1 μm and  $P_{ai}$ .

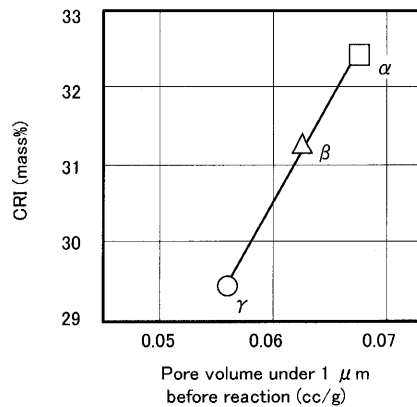


Fig. 17. Relation between pore volume under 1 μm and CRI.

増加していない、もしくは若干減少している。反応前のコークス  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  を比較した場合、100~500 μm または 500 μm 以上の区分では気孔量が多いほど引張強度は低くなっているが、10~100 μm の区分では気孔量が多いほど引張強度は高くなっている。また、反応後のコークス  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  を比較した場合にも同様の傾向がある。通常、コークス中の気孔率が高い方ほど引張強度は低くなることから<sup>6)</sup>、引張強度に及ぼす影響の大きい気孔サイズでは気孔量が多いほど引張強度が低下すると考えられる。したがって、CO<sub>2</sub> ガスとの反応前後での引張強度に主に影響を及ぼしているコークス中の気孔の大きさは 100 μm 以上のものと考えられる。

次に、コークス中の気孔構造が、気孔率の増加に対する引張強度の低下率  $P_{ai}$  に及ぼす影響を調べた。反応前コークス中の 1 μm 以下の微細気孔量と  $P_{ai}$  の関係を Fig.15 に示す。反応前の微細気孔量の多いコークスでは  $P_{ai}$  が小さく、CO<sub>2</sub> ガスとの反応による強度低下が抑制されている。Fig.16 に反応前コークス中の 1 μm 以下の微細気孔量と反応後コークスでの気孔率の増加率との関係を示す。いずれのコークスでも反応率は 25% 一定としたが、反応前コークスでの 1 μm 以下の微細気孔量が多い方が、反応後コークスでの気孔率の増加が少なくなっている。

渡壁ら<sup>10,11)</sup>は、数種類のコークスについて CO<sub>2</sub> ガス化反応時の塊コークス内のガス化率分布勾配を求め、ガス化率分布勾配の小さいコークスでは反応劣化がコークス塊の内部まで進行するのに対して、ガス化率分布勾配の大きいコークスでは表面近い層ではガス化反応による気孔率の増加が大きいものの劣化層が薄く、反応後のコークス粉の発生が抑制されることを報告している。また、コークスの気孔比表面積が大きく CRI が高い方が、このガス化率分布勾配は高くなることも報告されている<sup>11)</sup>。1 μm 以下の微細気孔量が多い方が、気孔比表面積が大きいと考えられ、Fig.17 に示すように CRI も高い。このため、CO<sub>2</sub> ガスとの反応時のガス化率分布勾配が大きく、表面反動的な反応形態となるので、反応後コークスでの気孔率の増加が抑制され (Fig.16)、 $P_{ai}$  の値が小さくなるものと考えられる。

#### 4. まとめ

コークスの冷間での表面破壊強度および CO<sub>2</sub> ガスとの反応前後での引張強度に及ぼす気孔径分布の影響を調査し、以下の知見を得た。

- (1) タンブラー試験で発生する粉の粒度分布について

検討し、発生粉の粗粒部分(0.3~6mm)は回転強度試験中に再粉化していることが分かった。この検討に基づいてタンブラー強度を表面破壊の指数と考え、一次の粉砕速度式によりタンブラー強度試験での粉の発生挙動をモデル化した。

(2) 上記のモデルに基づいて求めた粗粉を発生させる粉砕速度定数 $K_1$ はコークス中粗大気孔(+100 $\mu\text{m}$ )の量 $P_{V1}$ が増加するのに伴って増えることが分かった。また、細粉を発生させる粉砕速度定数 $K_2$ もコークスの気孔量 $P_{V2}$ (-100 $\mu\text{m}$ )の増加に伴って増える。同じ気孔量の増加に対する粉砕速度定数の増加は粗大気孔量 $P_{V1}$ の方が大きく、タンブラー強度に及ぼす影響が大きいことが分かった。

(3)  $\text{CO}_2$ ガスとの反応前後で引張強度に及ぼすコークス中の気孔サイズの影響を検討し、100 $\mu\text{m}$ 以上の気孔量の影響が大きいことを示した。

(4) 反応前コークス中の1 $\mu\text{m}$ 以下の微細気孔量が多い方が、CRIが高く、気孔率の増加に対する引張強度の低下率 $P_{ai}$ が小さいことが分かった。

## 文 献

- 1) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 343.
- 2) M.Nishimura, K.Matsudaira and S.Asada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 431.
- 3) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 4) H.Yamaoka, S.Suyama and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 44.
- 5) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 6) K.Igawa, S.Kasaoka and H.Ohshima: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1093.
- 7) S.Murakami, Y.Hara and I.Ishikawa: *Coke Circular*, **23** (1974), 82.
- 8) J.D.Litster, A.G.Waters and S.K.Nicol: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986), 704.
- 9) K.Igawa and S.Taguchi: *CAMP-ISIJ*, **2** (1992), 1080.
- 10) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 11) S.Watakabe, K.Takeda and K.Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 8.