

UDC 662.749.2 : 543.813 : 669.162.263.22 : 669.162.283 : 669.788 : 669.784

論 文

コークス揮発分中に含まれる水素と炭素について*

張 東 植**・館 充***

On the Hydrogen and Carbon Contained in the Volatile Matter of Metallurgical coke

Tongshik CHANG and Mitsuru TATE

Synopsis :

A fundamental study on the dependency of hydrogen and carbon contents in the volatile matter of coke on temperature and particle size has been carried out.

The results obtained are as follows :

- 1) Small size coke (or coke breeze) contains more hydrogen in volatile matter than large size coke.
- 2) The degree of volatilization of hydrogen depends on both of temperature and particle size, but the effect of the former is more remarkable.
- 3) Main elemental components in the volatile matter are hydrogen and carbon, and the C/H ratio varies from 2.0 in case of small size coke to 2.6 in case of large size coke.
- 4) Experimental formula expressing the dependency of the hydrogen volatilization on temperature and particle size are obtained.

1. 緒 言

コークス揮発分中の水素含有量ならびにその気化速度に関する情報は高炉における水素ガスの利用率を評価する上で重要な意義を持つものであるが、この種の情報は極めて少なく、またコークス中の水素として報告されている値もまちまちで、どの値を採用するかによつて水素利用率の値が変わつてくる。

これまでコークス揮発分の組成に関する情報は若干報告¹⁾²⁾されているが、揮発分中の水素気化量ならびに炭素気化量の温度と粒度依存性に関する報文はほとんどみられない。

本調査ではコークスの揮発分中に含まれる水素の絶対量、水素源の化学的成分、さらに揮発分中の水素気化量と炭素気化量の温度ならびに粒度依存性に関する基礎的調査を行なつたので、その結果を報告する。

2. 実験装置および実験条件

2.1 実験装置と方法

装置を Fig. 1 に示す。基本的には Liebig 法³⁾⁴⁾を採

用し、これを実験目的にそうよう若干改良したものである。

この装置はキャリアーガス清浄部、電気炉部、吸収装置部の3つの部分からなり、電気炉としては試料加熱用のものと燃焼用のものがある。これにより任意温度に加熱した試料に N_2 キャリアーガスを流して、揮発分のみ燃焼管へ送り込み、揮発分中に含まれる水素と炭素を H_2O と CO_2 に酸化した後、これを吸収装置に送るようになっている。複数個の H_2O , CO_2 吸収管は平行に連結されており、これらを一定時間おきに切りかえて使用し、その重量変化から、それぞれの時点における水素量と炭素量を算出した。

コークス中水素の絶対量を測定する時は、キャリアーガスとして O_2 ガスを流して測定を行なつた。

Fig. 1 の下部の図は試料管の構造と燃焼管の充填剤を示す。試料は充填層とし、この層内の温度が測定できるようになっている。燃焼管内は酸化第2銅と銀鋼が充填されており、酸化第2銅は揮発分中の水素と炭素成分を H_2O と CO_2 に酸化し、銀鋼は揮発分中の S, ハロゲン物などを除去する作用をもっており、酸化第2銅部は

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 5 月 8 日受付 (Received May 8, 1974)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Roppongi, Minatoku, Tokyo 106)

*** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)

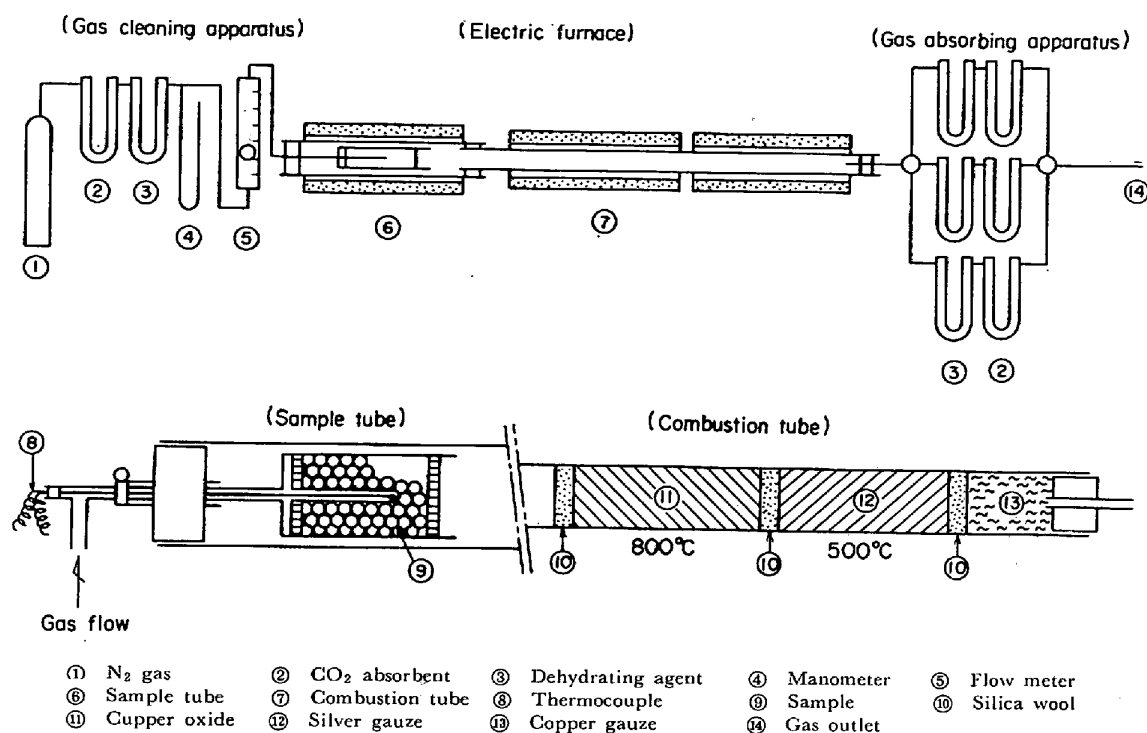


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Condition	(A)	(B)	(C)
Coke size	4.3~10.0 mm 20.0~25.0 mm 46* mm	4.3~10.0 mm 20.0~25.0 mm 46* mm	6.73~9.52 mm 9.52~12.70 mm 12.70~15.0 mm
Sample weight	2 g	6 g	50 g (coke bed)
Temperature	800°C	Room temp.~600°C	700, 900, 1100°C
Carrier gas	O ₂	Super dry N ₂	Super dry N ₂
Gas flow rate	50~100 ml/min	1 l/min	1 l/min

* Harmonic mean diameter of large size coke.

800°C, 銀鋼部は 500°C に保持して実験を行なった。

2.2 実験条件

調査は次の 3 項目について行なった。

(A) コークス揮発分中の水素絶対量の粒度依存性について。

(B) コークス中の付着水と細孔内吸着水の温度および粒度依存性について。

(C) コークス揮発分中の水素量と炭素量の温度および粒度依存性について。

(A)(B)の試料は、Table 1 の(A), (B) 項に示すごとく、第 23 次操業に用いたコークスを 4.3~10.0 mm, 20.0~25.0 mm の粒度に篩い分けしたものの 2 種、生産

高炉用 1 種 (調和平均粒度, 46 mm) と粒度範囲の異なるもの 3 種を選び、これを 80 mesh に粉碎し、(A)については 100°C にて十分乾燥した後、(B)については常温から試料として用いた。(C)の試料は、第 22 次操業に用いたコークスを Table 1 の(C)項に示した 3 種の粒度範囲に篩い分けしたものを選び、これらを予め別炉で 500°C で 30 min 加熱し、コークス中の付着水と細孔内吸着水を除去した試料を用いた。その他の実験条件を Table 1 に示した。Table 1 の温度は試料 (Fig. 1 の 9 部) の加熱温度を示し、キャリアガス N₂ は露点 -65°C 以下の超乾燥 N₂ (水分含有量, 10 PPM 程度) を用いた。また本実験で用いたコークスの化学的成分を

Table 2. Chemical analysis of tested coke.

	22 nd operation	23 rd operation
Fixed carbon	87.90%	86.68%
Volatile matter	2.00%	2.17%
Total sulphur	0.43%	—
Ash	10.10%	11.15%

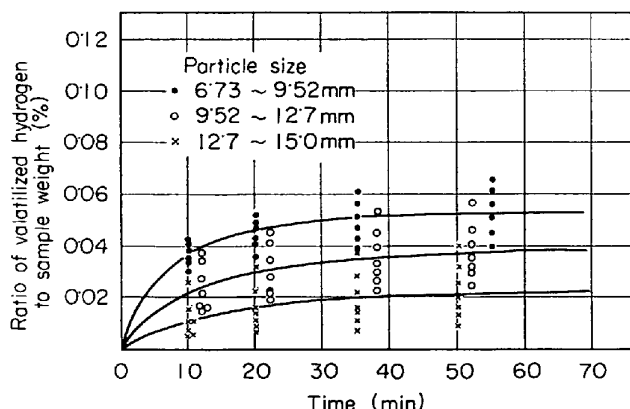


Fig. 2. Volatilized hydrogen content from coke of 50 g at 900°C

Table 2 に示した,

本実験に先だち、Table 1 の(C)の温度 900°C 一定で、各粒度についての再現性試験を試みた。この結果を Fig. 2 に示した。この図から明らかなように同一条件下での水素気化量の再現性は悪く、どの粒度についても測定値にバラツキがみられた。しかしそのバラツキを考慮しても平均的な水素気化量 (Fig. 2 中の実線部) は粒度依存性があることがわかる。したがって本実験でのデータの定量化にあたっては、同一条件にて少なくとも数点の実験を試み、得られたデータを平均化して代表値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 コークス揮発分中の水素絶対量の粒度依存性について

ここでいう水素絶対量とは 100°C で乾燥したコークス中に含まれる細孔内吸着水の水素、遊離水素、炭化水素らの水素の総和の試料量に対する割合を意味する。

本調査は Table 1 の(A)にもとづき、80 mesh に粉碎した試料に O_2 ガスを流してコークスを完全に H_2O と CO_2 に酸化し、得られた H_2O 量からコークス中の全水素量を換算し、その試料量に対する割合 (水素絶対量を意味する) の粒度依存性を調べた。この結果を Fig. 3 に示した。これからわかるように水素絶対量は粒

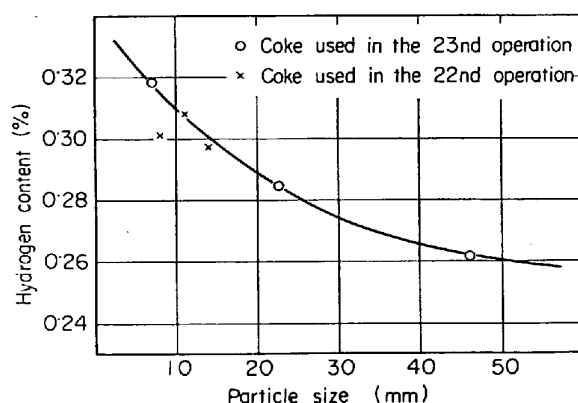


Fig. 3. Relation between particle size and hydrogen content.

度に依存し、試験炉用コークスの粒度範囲では 0.3% 前後の水素含有量を示すのにたいし、生産高炉用コークス粒度では 0.26% と粒度が大きくなるにしたがつて減少することがわかる。

このような粒度依存性は、他のコークス成分についても当然考えられるが、水素絶対量についていえば原料炭の品種、組成、ないしは乾留条件によつて異なつてくるとみるのが自然のようである。

3.2 コークス中の付着水と細孔内吸着水の温度および粒度依存性について

コークス中の水素絶対量の水素源成分の一つと考えられる細孔内吸着水 (100°C 以上で気化する水分を意味する) の温度および粒度依存性、ならびに細孔内吸着水由来の水素量について調べた結果を Fig. 4, Fig. 5 に示した。なおこの場合、装置は Fig. 1 の燃焼管部を撤去し、吸収装置を直接試料管に接続して用いた。試料は 3.1 項で用いたものと同じで、実験条件は Table 1 の(B)にもとづいて行なつた。温度は常温からある温度ま

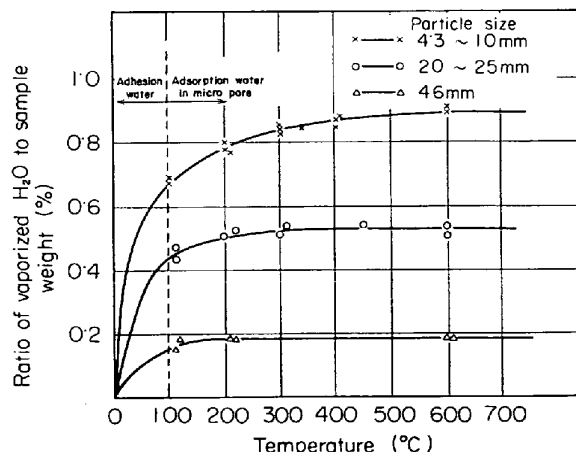


Fig. 4. Relation between vaporized H_2O and temperature on several particle sizes.

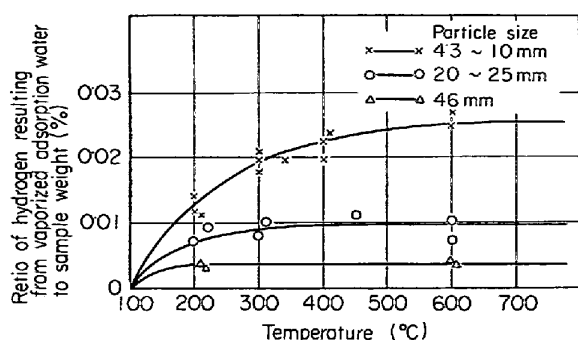


Fig. 5. Relation between hydrogen resulting from vaporized adsorption water and temperature on several particle sizes.

で加熱し、その温度で平衡に達したら、次の温度まで昇温し、その温度で平衡に達したら、さらに次の温度まで昇温するという方法で段階的に昇温していった。

Fig. 4 はコークス中の水分の気化量（水分気化量の試料量に対する割合）を各粒度について調べたもので、 100°C 以下で気化する水分を付着水、 100°C 以上で気化する水分を細孔内吸着水とすると、この細孔内吸着水の気化量も粒度依存性を示し、粒度が小さいものほど多量発生し、しかも 600°C 近くまで細孔内吸着水が発生すること、粒度の大きい生産高炉用コークスの場合は細孔内吸着水は少なく、 200°C 近くで気化してしまうことがわかる。

Fig. 5 は細孔内吸着水から生じる水素量の試料量に対する割合を示した。この Fig. 5 と Fig. 3 から各粒度における細孔内吸着水由来の気化水素量の総水素量に対する割合を求めると、 10 mm 以下の粒度範囲では約 8% に相当しており、生産高炉用コークスでは 1.5% と小さな値を示していることがわかる。

したがって生産高炉用コークスではコークス中に含まれる水素量はほとんど遊離水素と炭化水素系の水素であり、粒度が 10 mm 以下になると 8% と若干ではあるが細孔内吸着水中の水素が関与してくるものと思われる。

コークス中の水分については、城^りがこれに関連した調査を行なっており、彼らはコークス中の水分含有量（ 120°C 以上）を赤熱コークスの消火法（湿式と乾式）の相違によつて比較しており、湿式消火法で得たコークスの方が H_2O 含有量が多いというデータを報告している。

したがってコークス中の細孔内吸着水は消火過程の水分に関係があると思われるが、その粒度依存性についての原因はまだ確認するにはいたらなかった。しかしこの点に関しては未乾留成分が、コークスと水分との物理吸着に何らかの役割をもつたのではないかと考えたい。

3.3 コークス揮発分中の水素量と炭素量の温度および粒度依存性について

3.2 の項では細孔内吸着水について調査したが、ここでは、残された水素源成分である遊離水素と炭化水素についての水素気化量の温度および粒度依存性、揮発分中の炭素量の温度および粒度依存性、揮発分中の C/H の温度および粒度との関係、さらに水素気化量を表わす実験式などについて調査した。

Fig. 4 によると、付着水と細孔内吸着水が多量含まれている粒度の小さいコークス（ $4.3 \sim 10\text{ mm}$ ）でも 500°C 近傍で水分がなくなつて平衡に達していることが分かったので、本試験に供する試料は予め別炉で 500°C で 30 min 間加熱して、コークス中の付着水と細孔内吸着水を除去したものをを用いた。その他の実験条件は Table 1 の (C) にもとづいて行なつた。

得られた結果は次のとおりである。

3.3.1 コークス揮発分中の水素量の温度および粒度依存性について

Fig. 6 に各温度、各粒度における水素気化量（試料量に対する割合）と水素気化率（各条件下における水素気化量の総水素量に対する割合）の時間との関係を示した。これらから水素気化量についてつぎのことがわかる。

- (1) 温度依存性を示すこと。
- (2) 粒度依存性を示すこと。
- (3) 温度依存性の方が強いこと。
- (4) いずれの温度の場合も試料挿入後、10~20 min の間で水素が急激に発生し、60~70 min 後に平衡に達してしまうこと。
- (5) 1100°C までの温度領域では、3 種の実験粒度範囲での水素気化率は総水素量の 20~50% であることがわかる。

このように水素気化量が温度と粒度に依存することについては次の検討を行なつた。

まず温度依存性を確認するために次の実験を行なつた。すなわち、ある粒度の試料を 700°C で加熱して水素を気化させ、平衡に達したら、ただちに 900°C に昇温し、その温度で平衡に達したら、また、ただちに 1100°C に昇温する。このようにして各温度段階における平衡値が、それぞれの温度における単純平衡値（ 500°C から 700°C 、 500°C から 900°C 、 500°C から 1100°C とそれぞれ単独に昇温した場合の平衡値）の範囲内におさまるかどうかなを確認する実験を行なつた。

Fig. 7 にこの実験結果を示した。このことから水素の気化量は温度に大きく依存することが明白である。

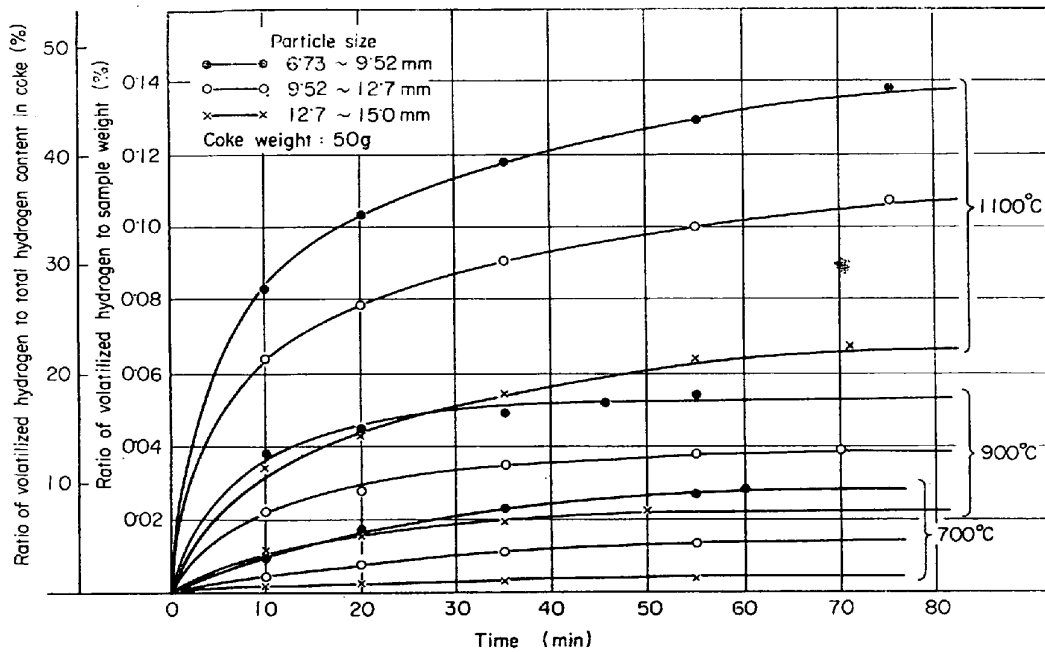


Fig. 6. Dependency of volatilized hydrogen on temperature and particle size.

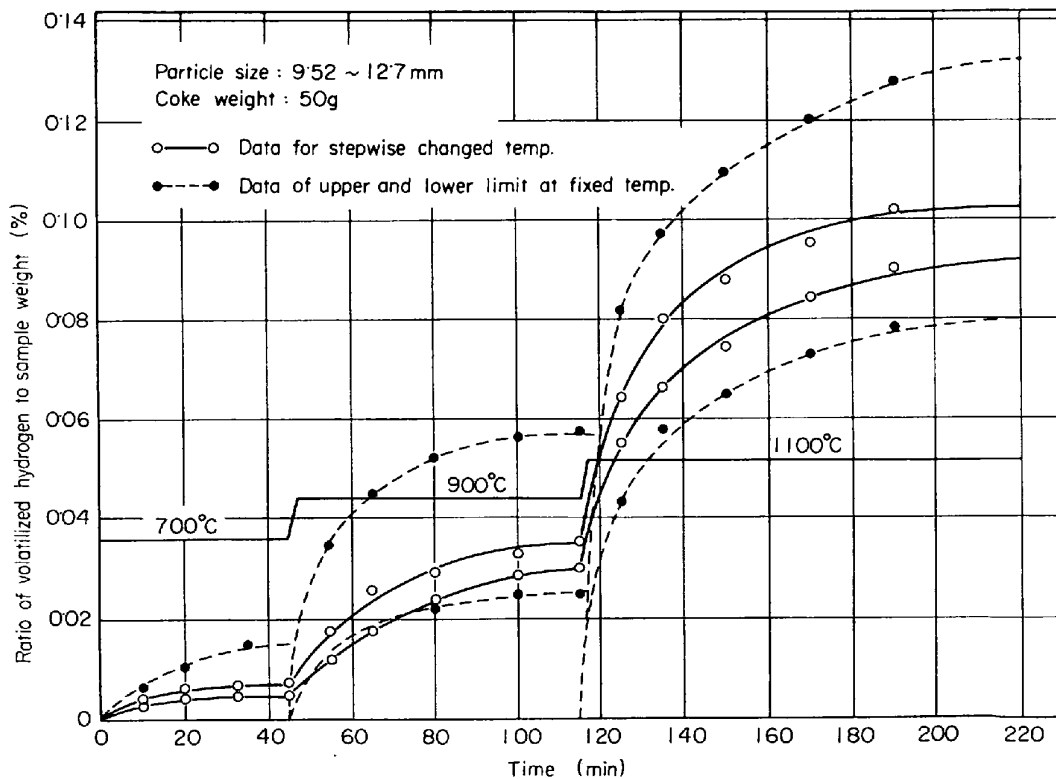


Fig. 7. Volatilized hydrogen for stepwise changed temperature.

次に粒度依存性についてであるが、この原因としては次の場合が考えられる。

(i) 小粒コークス中に未乾留コークス部分が多量含まれている。

(ii) 小粒コークスは表面積が大きいので、大気中にさらされている間に付着水、遊離水素、炭化水素系ガス

を多量吸着する。

そこで、この(i)、(ii)のいずれに起因するかを検討するために次の実験を試みた。

試料として：

(a) 初期粒度 12.7~15.0 mm のコークス。

(b) (a)のコークスを粉碎して 3.36~5.66 mm に

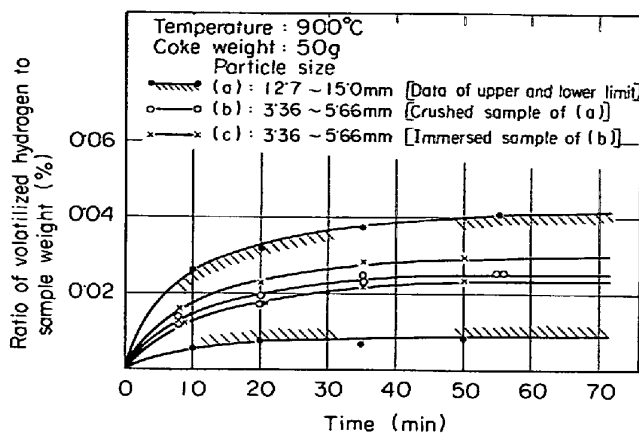


Fig. 8. Volatilized hydrogen when changed pretreatment of coke.

したもの。

(c) (b)のコークスを一昼夜水中に浸したものを。

上記の予備処理の異なるコークスについて同一条件にて実験を試み、3者を比較した。

この結果を Fig. 8 に示した。これから(b), (c)のいずれの試料も(a)試料の水素気化量の範囲内におさまっていることから、同一揮発分組成のコークスは粒度と無関係に水素気化量は一定値となり、付着水、遊離水素、炭化水素系ガスの吸着による影響はないものと考えられる。

したがって小粒コークス中に水素量が多い理由としては上記(i)と考えるのが妥当のようである。

なお、小粒コークス中に未乾留コークス部分が多量集中する過程は次のようであると考えられる。

コークスの乾留過程で、コークス炉に温度分布が生じ、高温の壁際は乾留度が高くコークスは緻密でかつ堅い頭部を形成する。低温側は乾留度が低く脆い足部を形成する。したがってコークスを破碎する過程で、乾留度の低い足部は脆いために、容易にこわれ小粒コークスになり易い。その結果として粒度の小さいものほど揮発分中に水素が多量含まれたものと思われる。

3.3.2 コークス揮発分中の炭素量の温度および粒度依存性について

Fig. 9に各温度、各粒度における炭素気化量(試料量に対する割合)の時間との関係を示した。これから炭素の気化量は温度に大きく依存するが、粒度依存性は水素の場合ほど明瞭でなく、各温度によつてまちまちで水素の場合と同様な傾向はみられない。700°C, 1100°Cの場合の気化量の上・下限の範囲が小さいこととデータのバラツキを考慮した場合、炭素の気化量には粒度依存性がほとんどないと考えられる。

3.3.3 コークス揮発分中の C/H の温度および粒度との関係

Fig. 6とFig. 9の各温度、各粒度における水素と炭素の平衡気化量から C/H を求め、これの温度および粒度との関係を Fig. 10 に示した。これから温度が低く、粒度が大きいものほど C/H の重量比が高くなつており、

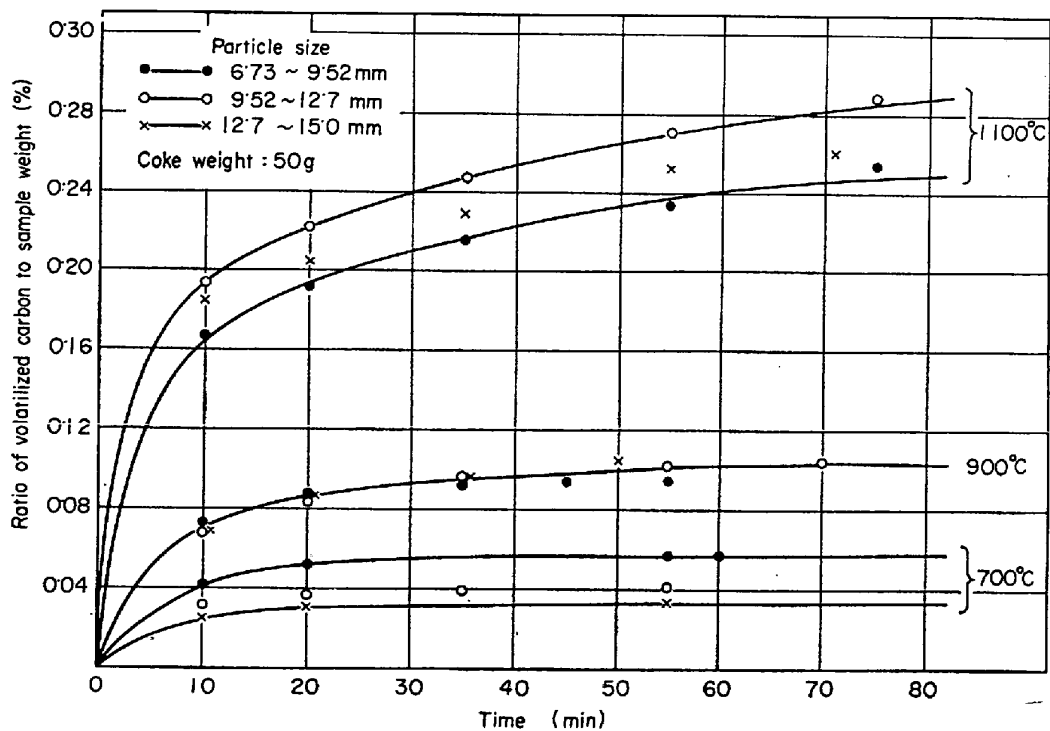


Fig. 9. Dependency of volatilized carbon on temperature and particle size.

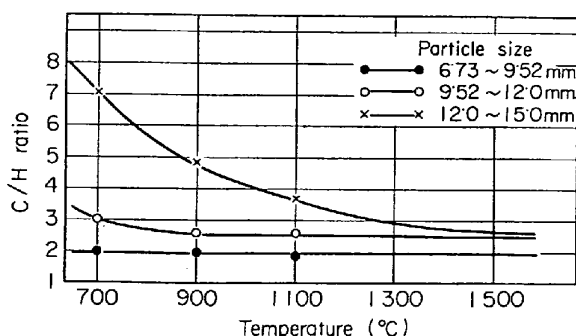


Fig. 10. Relation between temperature and C/H ratio on several particle sizes.

温度が高くなるにしたがつて C/H の比が減少することがわかる。

飯島ら²⁾はコークス揮発分の主成分は遊離水素と CO ガスで、温度が高くなるにつれて H_2 は増加する傾向を示すが、CO はやや緩慢な形で増加すると述べている。彼らの結果を当実験における C/H の温度依存性でみると、Fig. 10 の傾向は飯島らの得た結果とも一致するように思われる。

Fig. 10 にて、温度がさらに高くなつて揮発分が完全なくなる時点の C/H の重量比はこのグラフの延長線上で表わされ、その時の C/H とコークス粒度との関係を Fig. 11 に示した。したがつて、コークス揮発分中の C/H は 2.0~2.6 の範囲内にあることがわかる。また Fig. 10 から揮発分が完全なくなる温度は 1500°C 近傍であると推定される。

3.3.4 コークス揮発分中の水素気化量を表わす実験式

コークス中の水素気化量のデータを高炉のデータ解析に適用する場合、水素気化量を定量的に解析する必要がある。

本来、水素の気化量を速度式の形でモデル的に解析することが理想的であるが、水素の気化機構の実体が不明瞭なため解析は非常に困難である。したがつてここでは水素気化量を当実験で得たデータから実験式として定量化を試みた。

Fig. 6 の水素気化率曲線の平衡点に達した値を平衡気化率とし、この値を各温度、各粒度に関して表わしたのが Fig. 12 である。これより水素気化率 (W) は温度 (T) について対数関係にある。したがつて各粒度について W は T について (1) 式で表わされる。

$$\log W = \log A + B \cdot T \quad \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 12 から各粒度の水素気化率を求めると次式を得る。

粒度 6.73~9.52 mm :

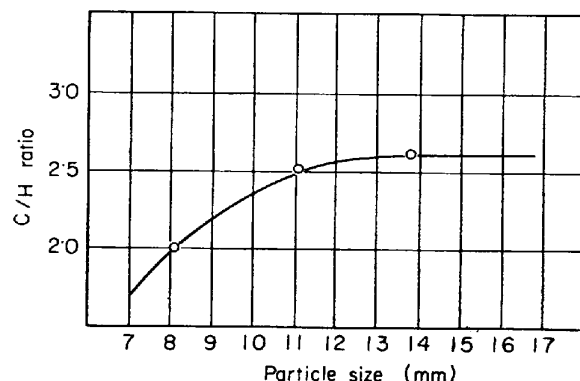


Fig. 11. Relation between particle size and C/H ratio.

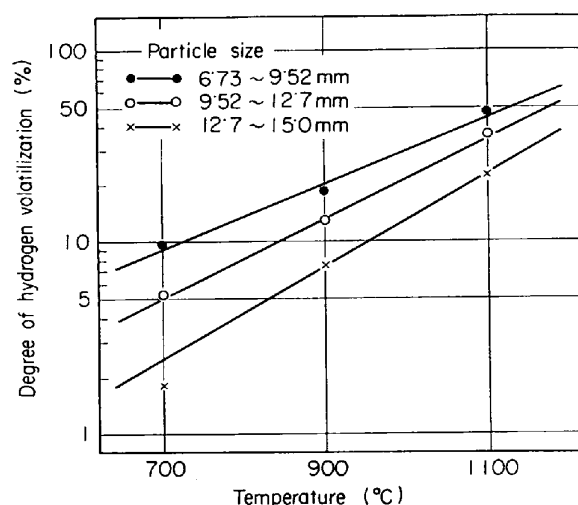


Fig. 12. Relation between temperature and degree of hydrogen volatilization at equilibrium state of Fig. 5.

$$\log W = \log 56.87 \times 10^{-2} + 17.13 \times 10^{-4} \cdot T \quad \dots\dots\dots (2)$$

粒度 9.52~12.70 mm :

$$\log W = \log 18.27 \times 10^{-2} + 20.63 \times 10^{-4} \cdot T \quad \dots\dots\dots (3)$$

粒度 12.70~15.0 mm :

$$\log W = \log 5.27 \times 10^{-2} + 23.95 \times 10^{-4} \cdot T \quad \dots\dots\dots (4)$$

したがつて (1) 式中の定数 A , B を (2), (3), (4) 式から選び出し、平均粒度との関係を調べると、定数 A は粒度と対数関係にあり、定数 B は粒度と一次の関係にあることがわかる。この A , B と粒度 (D) との関係式を求めると次式を得る。

$$A = 17.7 \times 10^{-18.1 \times 10^{-2} \cdot D} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$B = 1.214 \times 10^{-6} \cdot D + 7.193 \times 10^{-6} \quad \dots\dots\dots (6)$$

したがつて (5), (6) 式を (1) 式に代入すると水素気化率の温度と粒度への依存性を表わす次の実験式を得る。

$$\log W = \log 17.7 \times 10^{-18.1 \times 10^{-2} \cdot D}$$

$$+ (1.214 \times 10^{-6} \cdot D + 7.193 \times 10^{-6}) T$$

ここで, W : 水素の気化率 (%)

D : コークスの平均粒度 (mm)

T : 気化温度 (°C)

4. 結 言

コークス揮発分中に含まれる水素量と炭素量の温度および粒度依存性に関する基礎的調査を行ない次のような結果を得た.

(1) 揮発分中の水素は粒度が小さいものほど多量に含まれている.

(2) 揮発分中に含まれる水素は, 生産高炉用コークス粒度では, ほとんど遊離水素と炭化水素系成分からなる水素であり, 10 mm 以下の粒度範囲では, コークス中水素絶対量の約 10% 近くが細孔内吸着水由来の水素である.

(3) 揮発分中の水素の気化量は温度と粒度の影響を

受け, しかも温度の影響がより顕著である.

(4) 10 mm 以下の粒度範囲では, 100~1100°C の温度領域で全水素の約 60% 弱まで気化するが, 残り 40% 強の水素は 1100°C 以上の温度域で放出されるものと推定される.

(5) 揮発分中の元素主成分は水素と炭素であり, この結合形態については不明であるが, 比較的広い粒度範囲にわたって揮発分中の炭素は重量比で水素量の 2.0~2.6 倍多く含んでいる.

(6) 揮発分中の水素気化率の温度と粒度への依存性を表わす実験式が得られた.

文 献

- 1) 城, ほか: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 263
- 2) 飯島, ほか: コークス技術年報, コークスシリーズ, 11 (1961), p. 50
- 3) 日本分析化学会編: 分析化学便覧, (1971), p. 256 [丸善]
- 4) 学振製鋼 19 委員会: 鉄鋼化学分析全書 10, (1963), [日刊工業新聞社]