

論 文

UDC 662.749.2.017 : 669.162.263.42

コークスの燃焼粉化性試験法の開発*

原 行 明**・土 屋 勝***

Development of a Method for Testing the Disintegration Property of Coke during Gasification

Yukiaki HARA and Masaru TSUCHIYA

Synopsis :

A new test method for the evaluation of disintegration property of coke during the progress of gasification has been developed in order to simulate the state of coke at the raceway in blast furnace.

This method uses a spouted bed reactor into which heated CO_2 gas or perfect combustion gas containing CO_2 and H_2O is injected at the flow rate enough for fluidizing the specimen coke particles. The cokes which are shot into the reactor react with CO_2 or H_2O , and thereby the strength deterioration progresses at their surfaces. The fine coke particles are generated by the impact or abrasion of fluidizing particles and carried over to the outside by the stream of gas. The fine cokes are collected by a cyclone and the total mass of them is measured continuously.

The curve of showing the amount of fine coke collected against reaction time represents the disintegration property of coke and this seems to be well corresponded to the burning character of coke in the raceway. The two indexes are defined to indicate the test result. One is mean disintegration rate and the other is fine coke ratio. The former shows good correlation to the reactivity of coke matrix with CO_2 and this is well corresponded also to the test value of CSR (coke strength after reaction in a small scale reactor). The latter is correlated to the minimum gasification degree where disintegration of coke surface starts under a certain condition and that seems to be related to the macro-structure of coke.

1. 緒 言

最近、高炉用コークスの品質評価において、高炉内条件を前提とした高温特性の把握が問題になっている。

高炉の解体調査結果²⁾によると、羽口、レースウェイ近傍において、細粒化ないし微粉化したコークスが大量に発生しており、これが高炉内のガス流れに大きく影響しているとみられる。またこの種の特性を調べるため、著者らの所属する研究室では、品質特性の大幅に異なる各種コークスと炭素材について、小型燃焼炉による燃焼実験を行つた³⁾。その結果、レースウェイ部での燃焼時に発生する粉コークスの量が、コークスの種類や品質で大きく変化し、かつその程度がレースウェイの状態と炉内ガス流れを支配していることがわかつた。

そこで、本研究ではコークスの高温性状試験法の一つとして、高炉レースウェイ部での粉化現象に着目して、噴流層を応用したコークスの燃焼、ガス化時における粉

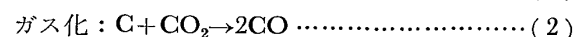
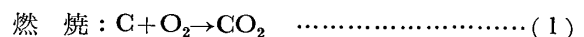
化特性を測る試験法の開発を試みたので、その結果を報告する。

2. 燃焼粉化性試験法

2.1 試験法の目的とコークスの粉化過程

試験法開発の目的は、先述のように高炉レースウェイ部でのコークスの細粒化ないし微粉化の特性を評価できる試験法を確立することである。

ところで、レースウェイ部でのコークスの燃焼は、マクロにはすべて CO ガスが生成する反応になるが、素反応としては、次の2段階の反応として進行している。



このうち、どの反応段階で粉化が起こるかを知ることがある。これを調べるため、既報³⁾の燃焼炉実験で使用した各種コークス粒子 (粒径約 15 mm) を1個、熱天秤に乗せ、空気および CO_2 ガスで一定量 (反応率 60%)

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 4 月 4 日受付 (Received Apr. 4, 1980)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. The results obtained from burning test, thermobalance test and small apparatus test for disintegration property during gasification on the various types of coke.

Test	Item	B. F. coke A	B. F. coke B	Formed coke A	Formed coke B	Carbon brick	Charcoal	Pitch coke
Physical property	Apparent density (g/cm ³)	1.010	0.767	1.363	1.358	1.547	0.676	1.409
	Porosity (%)	48.0	60.8	27.7	25.7	21.7	58.5	29.8
	Ash content (%)	9.96	10.37	9.47	10.29	3.64	1.51	0.25
Strength and reactivity	I type strength I ₈₀₀ (%)	86.2	75.7	86.8	86.0	85.4	85.3	88.5
	Microstrength (%)	22.1	26.1	29.1	13.1	34.5	2.2	51.6
	JIS reactivity (%)	25.6	19.8	34.5	66.9	26.1	94.5	9.3
	Gasification rate*1) (1/h)	0.46	0.42	0.96	1.43	1.27	6.90	0.33
Burning test*2)	Raceway volume (cm ³)	1 394	1 851	1 150	2 070	1 205	2 245	1 475
	-1 mm fine in raceway (%)	6.6	13.8	12.1	10.1	17.9	2.9	0.4
	Maximum temperature (°C)	1 750	1 680	1 770	1 780	1 850	1 640	1 940
Thermobalance test*3)	Fine rate of coke burned by air (%)	5.6	4.5	5.0	5.7	2.2	0.8	0.1
	Fine rate of coke gasified by CO ₂ (%)	8.3	14.6	25.4	18.2	22.2	0.8	2.5
Small apparatus test for disinte- gration property during gasifica- tion*4)	Total carry over (g)	12.1	11.8	12.1	9.6	15.1	3.6	9.9
	-1 mm fine in carry over (g)	8.1	7.7	9.1	6.6	11.7	1.7	4.6
	-1 mm fine for charge of coke (%)	32.0	30.8	36.4	26.4	46.8	8.5	18.4
	Overall gasification degree (%)	57.3	58.7	57.3	68.4	39.6	82.0	60.4
	Gasification degree of fine*5) (%)	51.6	40.1	47.8	—	40.5	85.8	79.2

*1) Gasification rate : thermobalance, coke 0.6 mm, 100 mg, 1 100°C, CO₂ 1 l/min

*2) Small test furnace : tuyere I. D. 30 φmm, coke 10—20 mm, air 72 Nm³/h, (cf. ref. No. 3)

*3) 15 mm cube, 1 200°C, reaction degree 60%, hand shaking of samples in 100 cm³ phial

*4) Dp 4.76—5.66 mm, charge 25 g, temperature 1 100°C, CO₂ 60 Nl/min

*5) Values on 0.5—1.0 mm particles

上記の反応を行わせた後、試料びん (100 cm³) 中で振盪して粉化させてみた。

Photo. 1 に 2 種類の コークス についての 本熱天秤試験後の試料の 写真を示した。粉化後の試料は 粒径 1 mm 以下の微粉コークスと未反応核とに別かれている。

Table 1 に全コークスについての各種物性値および燃焼炉実験³⁾の結果と併せて、本熱天秤試験後の粉化率を示した。

これから、粉コークスが 多く発生するのは後段の反応である CO₂ によるガス化の場合で、その発生量も燃焼炉実験におけるレースウェイ内の -1 mm 微粉の発生率とほぼ対応しているとみられる。一方、空気燃焼による微粉発生率は、試料中の灰分量に相当する程度であり、コークスの種類による差異も明確ではない。したがって、コークスのレースウェイ部での細粒化ないし粉化性

を測るには CO₂ ガス化時の粉化特性を調べるのが適切である。そこで、この種の特性を測ることを目的とした試験装置の開発を考えた。それゆえ、ここに開発しようとしている試験法は正しくは CO₂ ガス化時粉化性試験と呼ぶべきであるが、燃焼を広義に解釈して燃焼粉化性試験と呼ぶことにした。

2.2 燃焼粉化性試験装置の原理

前節から燃焼粉化性を調べるには、塊コークスを CO₂ で反応させながら、ある程度の物理的な衝撃力を与えて、粉コークスを発生させるような反応器であることが望ましい。この点から試験装置を想定すると、Table 2 に示すような反応炉の形式が考えられる。それらの得失を比較した結果、流動層を応用した噴流層型反応炉を選定した。Fig. 1 にその原理図を示す。

すなわち、底部がろうと状になつた反応管に、高温の

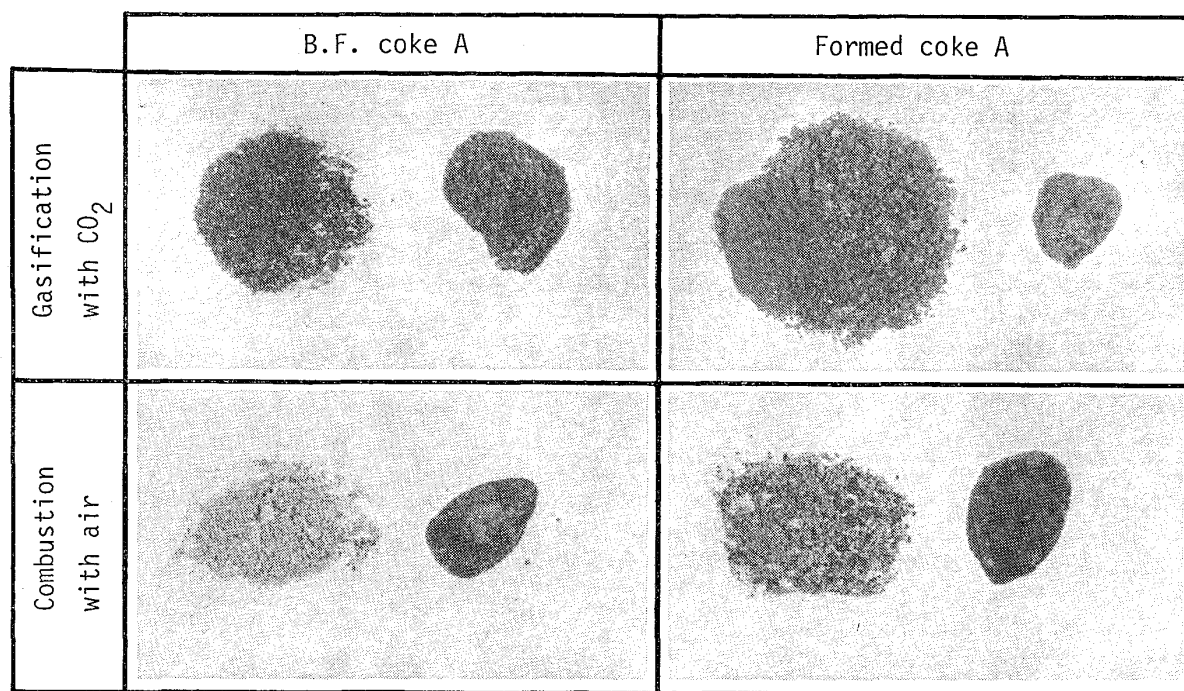


Photo. 1. Results obtained from the thermobalance test. (temperature : 1 200°C)

Table 2. Comparison of reactor types for the measurement of disintegration property of coke during gasification.

Reactor type	Disadvantage	Advantage
(a) Packed bed (for reaction) + Rotating drum (for strength measurement)	Reaction degree of particles is not uniform. Small amount of fine coke is produced.	Large (real) particles can be tested. Gas flow rate is comparatively low.
(b) Rotating reactor	Suitable material for the reactor is in lack. Continuous discharge of fine is difficult.	Reaction degree of particles is uniform. Adjusting of disintegration speed can be controlled.
(c) Spouted bed reactor	Gas flow rate is comparatively high. Particle size for test is limited.	Reaction degree of particles is uniform. Continuous discharge and catch of fine are easy.

CO₂ ガスを下端中心孔から噴流させておき、これに試料コークスを投入すると、コークスは噴流によつて、浮遊、循環流動する。その間にコークスは CO₂ と反応して、表面から劣化し、循環流動時の粒子相互の摩擦と衝突によつて粉化が促進される。発生した粉コークスはガス流に伴伴して、外の低温部に排出されるから、これをサイクロン等により捕集することによつて、粉発生量を測定することができる。

この方法は、試験のためのガス流量が比較的大きくなる欠点があるが、コークス粒子の流動化によつて反応温度ならびに粒子ごとの反応進行の均一性が確保される点が優れている。また粉コークスの発生量が積算的に求められることから、一定時間反応させてから強度を調べる方法や、回転反応炉で反応後篩分けする方法よりも、粉

発生量の検出性の点でもまさつていると考えられる。

2.3 小型燃焼粉化性試験装置による試験結果

前節の原理による粉化性測定の可能性を検討するため、最初に石英ガラス製の小型装置を作製して、先の各種コークスについての試験を試みた。Fig. 2は小型燃焼粉化性測定装置の説明図である。反応管内径は 40φmm、試料コークスは粒径 5 mm 程度のものを 20~30 g 使用する。反応ガスは 100%CO₂ (ボンベ入り) であり、予熱ゾーンを通つて反応管に吹き込まれる。反応温度は 1 100°C とした。

Fig. 3 は測定結果の例で、試料投入後の反応時間に対する飛び出し粉コークスの捕集量曲線である。一部の試料については 2 回の繰返しデータを示してあるが、再現性は十分によいといえる。ただし、飛び出し粒子は微

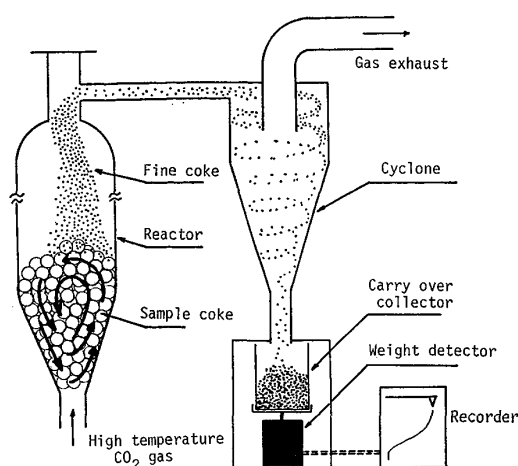


Fig. 1. Principle of the proposed method for testing the disintegration property of coke during gasification.

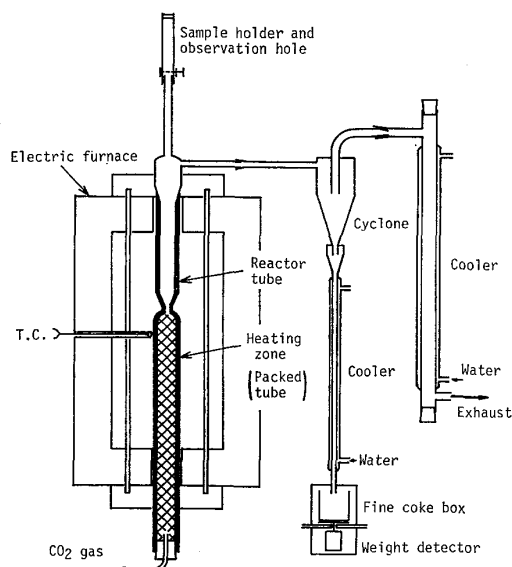


Fig. 2. Small test apparatus for the disintegration property of coke during gasification.

粉コークスだけではなく、試験の後半になると、流動化粒子も反応の進行によつて粒径が縮小し、かつ軽量化するため、同伴して飛び出してくる。最終的には全量が飛び出して試験を終了する。飛び出し流動化粒子は初期粒径の1/2程度のものであり、発生した微粉コークスはほとんどが粒径1mm以下であるので、捕集粉を目開き1mmの篩で篩分けすることによつて、微粉コークスの発生量を知ることができる。

Fig. 3 からコークスの種類と品質によつて、粉コークスの発生速度と発生量が大きく異なっており、この方法が品質試験法として実用化の可能性のあることがわかる。Table 1 の最下欄に、最終飛び出し量、その中の

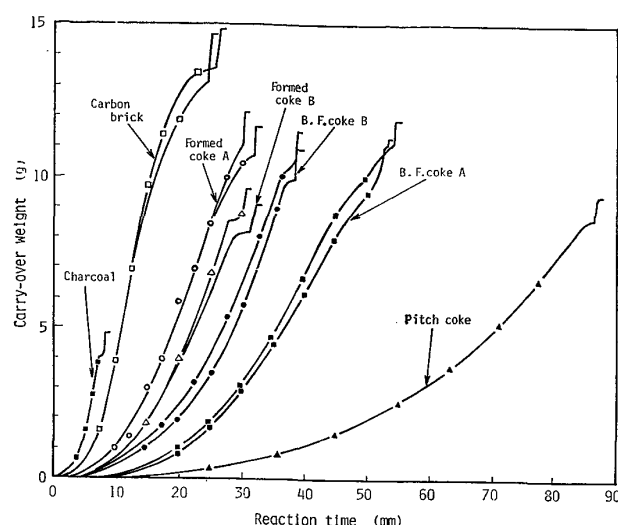


Fig. 3. Typical curves showing the amount of collected fine coke obtained from the small apparatus test.

—1mm 微粉量とその仕込みコークス重量に対する比率、および試料の平均ガス化率、飛び出し微粉のガス化率を示した。このうち、平均ガス化率は試料中炭素分のガス化割合を全体の重量収支から求めたものであり、微粉のガス化率はコークス中の灰分は試験によつて変質しないと仮定して、飛び出し微粉の0.5—1.0mm 粒度のものについて、灰分含量を分析して求めたものである。

試験結果で、Fig. 3 の曲線の順序は粉コークスの発生速度の順序を表しているとみられるが、これは大まかにはコークスの JIS 反応性ないしはガス化反応速度に対応しており、コークスの CO₂ との反応性が大きく影響しているとみられる。一方、—1mm 微粉の発生量をみると、その順序は燃焼炉実験におけるレースウェイ内 —1mm 粉率、あるいは熱天秤での CO₂ ガス化後粉率の順序にだいたい対応したものになっている。

微粉のガス化率は後述する限界ガス化率を表すものと考えて求めた数値であるが、燃焼炉実験でレースウェイ内粉率の高かつた高炉コークスB、成型コークスA、カーボンレンガ等では40~50%であり、レースウェイ内粉率の低かつた木炭、ピッチコークスでは80%以上になっている。すなわち、前者はコークス表面のガス化率が40~50%になると粉化すると考えられるのに対して、後者は80%程度ガス化されるまで粉化しない可能性のあることを示している。レースウェイ内の粉発生量については、コークスを構成するマクロ構造によつて分類される傾向が見られたが⁴⁾、本試験でも同様のことが考えられよう。

以上から、本試験法はコークスのレースウェイ部における燃焼時の粉化特性を直接的に測定し得る可能性があ

Table 3. Specification of large apparatus for testing the disintegration property of coke during gasification.

Sample	: Crushed coke, weight 0.5—1.0 kg, particle diameter 10—20 mm
Reactor	: Spouted bed (conical fluidized bed), material SiC I. D. 120 ϕ mm, gas injection hole I. D. 30 ϕ mm, cone angle 40°
Injection gas	: Perfect combustion gas of propane with theoretical rate of air, flow rate 90 Nm ³ /h, temperature 1 200°C (propane 2.75 Nm ³ /h, air 70 Nm ³ /h)
Fine collector	: Cyclone, continuous weighing of accumulation
Gas exhaust	: Waste after burning CO and H ₂

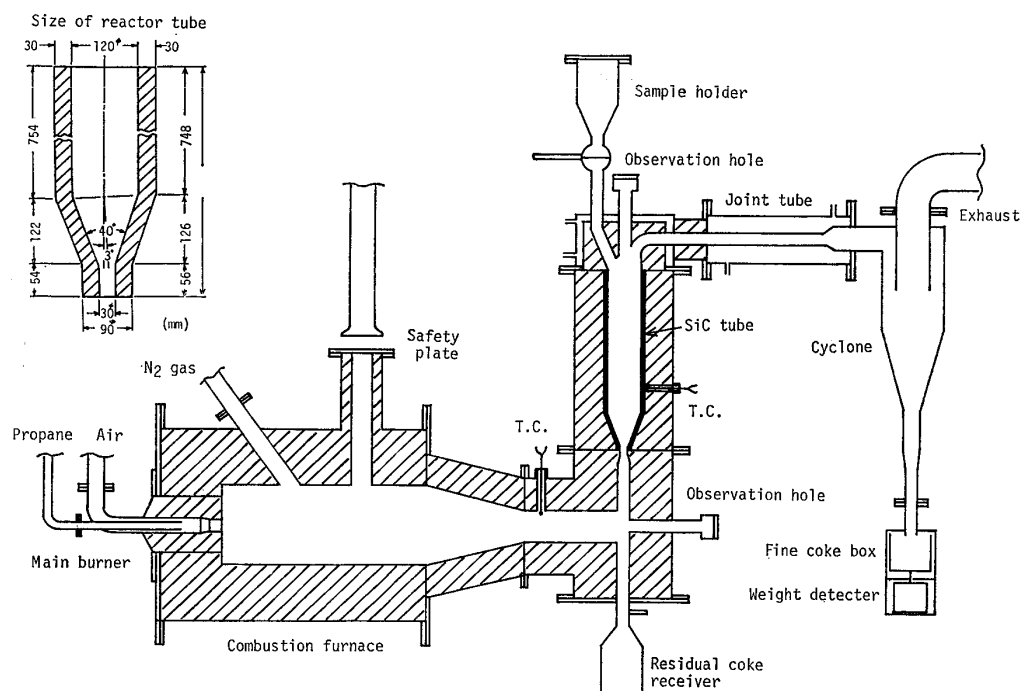


Fig. 4. Large test apparatus for the disintegration property of coke during gasification.

と考えられる。

2.4 大型燃焼粉化性試験装置

前節の小型装置では試料の大きさと量の点で、実用性で疑問が感じられるので、粒径 20 mm 程度のコークスを 1 kg 程度試験できる大型装置の製作を行つた。

反応管形状、寸法、必要流通ガス量等は冷間モデル実験を行つて決定した。大型装置の仕様を Table 3 に、装置構造を Fig. 4 に示した。反応管内径は 120 ϕ mm であり、材料には炭化珪素質耐火物を使つた。試料コークスの循環流動の再現性をよくするため、Fig. 4 に示したように噴流孔をわずかに偏心させてある。反応ガスは比較的大流量 (約 1.5 Nm³/min) になるので、プロパンガスを理論量の空気で完全燃焼させて、O₂ の無い、CO₂ および H₂O を含む高温ガスを使うことにした。H₂O の影響については熱天秤によるガス化後の粉化性試験で、同じコークスの場合、同一反応率での粉化率は CO₂ の場合と H₂O の場合でほとんど同一値になること

から、CO₂ と H₂O の混合ガスでも支障は無いと考えた。試験温度は当初高炉羽口条件に近似させるため、極力高温を指向したが、1 300°C を越えると、灰分の軟化、溶融現象が生起して、循環流動化が不良になる場合がみられたので、1 200°C とした。

大型装置での試験例を Fig. 5 に示した。この場合も再現性は十分である。測定値を Table 4 に、また試料の試験前後の写真を Photo. 2 に示した。試験後の試料は小型装置の場合と同様に、最終的に全量飛び出して捕集されたものである。したがって、その中には軽量化した未反応核の流動化粒子も含まれており、その粒度分布の例を示すと、Fig. 6 のごとくである。これから捕集コークスは 10 mm 前後の未反応核粒子と、1 mm 以下の微粉とから成つていていると考えられるので、小型装置の場合と同様に -1 mm 篩分量をもつて粉発生率とした。

Fig. 5 での高炉コークス B と成型コークス A の飛び出し量曲線の順序が、小型装置での Fig. 3 の場合と逆に

なっている。この点は装置規模の違いによる流動化粒子の衝撃力の差および、ガス組成に H_2O を含む影響が表れていると見られる。燃焼炉実験の結果と対応させるならば、大型装置の結果が妥当のようにみられるが、高炉用コークスの燃焼時の粉化性評価の立場から、どのよう

な試験条件がより適切かは今後さらに検討する必要がある。

本来はこの試験値と実高炉におけるレースウェイ部の状況との対応を求める必要があるわけで、そのためにはかなり長期間の試験データの蓄積を必要とする。それゆえ最適な試験条件の検討も含めて、これらは今後の研究課題としたい。一応ここに提示した試験法による測定値は、コークスの高温性状、特にレースウェイ部での燃焼時の粉化性評価に対して有力な指標を提供するものであると考えられる。

3. 燃焼粉化性試験の特性に関する考察

3.1 燃焼粉化の機構について

塊状コークスのガス化反応の進行状況をモデル化して考えると、Fig. 7 のように表される。すなわち、コークス粒内のガス化率 f には分布があり、それに対応して局部的な強度 I にも分布が生じている。このような粒子が噴流層内やレースウェイのような一定の衝撃力を常に受ける場所に置かれていると、コークス表面の強度がその衝撃力以下になると粉化が始まると考えられる。その限界の強度を I_c 、対応するガス化率を f_c とすれば、以後はコークス表面は I_c と f_c を保ちつつ、反応進行に

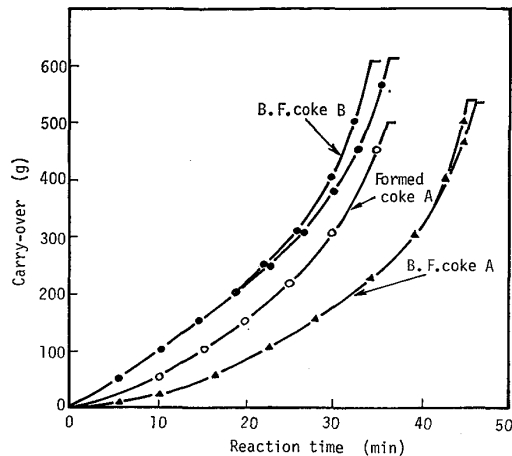
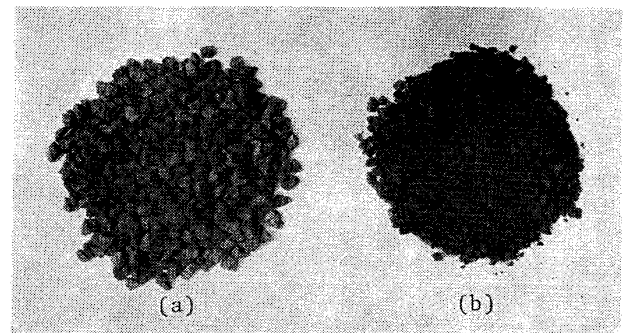


Fig. 5. Typical curves showing the amount of collected fine coke obtained from the large apparatus test.

Table 4. Test results obtained by using the large apparatus for evaluating the disintegration property of coke during gasification.

Sample	Amount of carry over		-1 mm Charge (%)	Gasification degree of fine (%)
	Total (g)	-1 mm (g)		
B. F. coke A	535	274	30.4	45.1
	538	292	32.4	44.7
B. F. coke B	610	330	36.6	35.8
	610	312	34.7	35.8
Formed coke A	500	270	30.0	49.4



(a) before test, (b) after test.

Photo. 2. Appearance of sample.

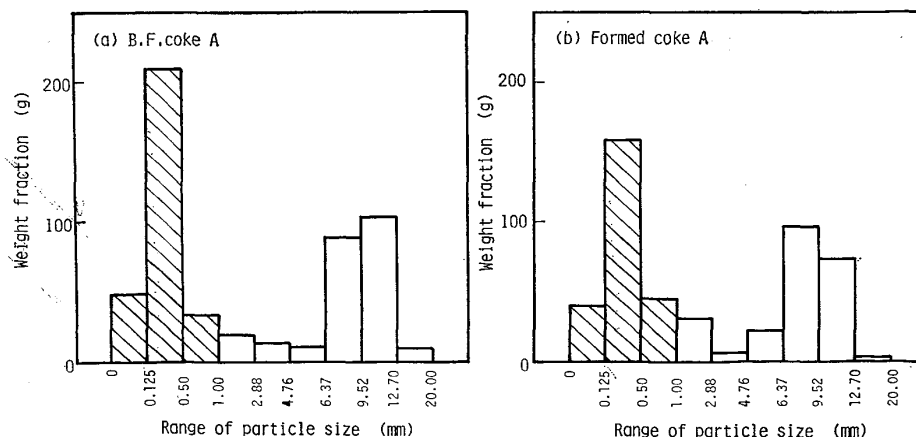


Fig. 6. Examples of size distribution of tested samples.

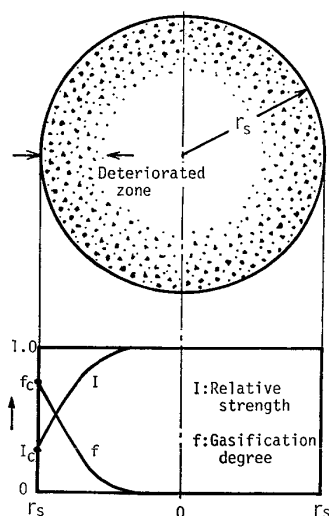


Fig. 7. Reaction model of coke particle.

見合うだけ粉化し、粒径が縮小してゆくものと考えられる。それゆえ、粉化の進行には、粒内のガス化率分布、限界ガス化率、ガス化速度等が関係していると考えられる。

コークスのような多孔質体における気・固反応をモデル化して、理論解析⁶⁾すると、その反応特性は次の無次元化指数 Thiele モデュラス⁶⁾によつて整理される。

$$\phi = r_s (K_c / D_e)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 r_s : コークス粒子半径

K_c : コークス単位体積当たりの反応速度定数

D_e : コークス粒内の有効ガス拡散係数

そして、粒子内の反応率 f の分布は近似的に次式で表される。

$$f = \exp \{-0.9 \phi (x_m - x)\} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $x = r/r_s$ で、 x_m は平均の反応率で決まる係数である。限界ガス化率 f_c が決まれば、(4)式から粒内のガス化率分布が近似的に求められよう。

ガス化反応の速度 V_c は高温下での反応であるので、粒子内のガス拡散律速域にあるとして、反応有効係数 E_f は $3/\phi$ である⁶⁾とすると次式になる。

$$V_c = \frac{4}{3} \pi r_s^2 \cdot E_f \cdot K_c \cdot C = 4 \pi r_s^2 (K_c \cdot D_e)^{1/2} \cdot C \dots\dots (5)$$

ただし、反応は CO_2 濃度 C に 1 次としてある。

ここで、燃焼粉化の過程を考えると、反応管に投入されたコークスは、表面のガス化率が f_c に達するまでは粉化が起こらず、 f_c に達した後はガス化速度 V_c に比例して粉化も進行するものと考えられる。粉発生がガス化率 f_c で起こるとすると、粉発生の速度 V はガス化速度との比から、次式になる。

$$V = 4 \pi r_s^2 \left(\frac{1 - f_c}{f_c} \right) \cdot (K_c \cdot D_e)^{1/2} \cdot C \dots\dots\dots (6)$$

ただし、灰分は無視している。

ところで、生成した粉コークスがただちに全量反応管から飛び出すとは限らず、循環する粒子と一緒に滞留するものもある。流動層における細粒子飛び出しの理論⁷⁾によると、飛び出し速度は反応管内の粉コークス濃度に比例するから次式のように置ける。

$$\frac{dW}{d\theta} = K_E \cdot F \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 W : 飛び出し粉コークス量

F : 反応管中粉コークス量

K_E : 粉コークスの飛び出し速度係数

θ : 時間

反応管中の粉コークス量 F については、(6)式との収支から次式が成立する。

$$\frac{dF}{d\theta} = V - K_E \cdot F \dots\dots\dots (8)$$

いま、(6)式でコークス粒子半径 r_s の変化が余り大きくない範囲では、 V を一定と考えて(8)式を積分すると、

$$F = \frac{V}{K_E} \{1 - e^{-K_E(\theta - \theta_c)}\} \dots\dots\dots (9)$$

となり、さらに(7)式に代入して飛び出し粉量 W の時間変化を求めると次式になる。

$$W = V(\theta - \theta_c) - \frac{V}{K_E} \{1 - e^{-K_E(\theta - \theta_c)}\} \dots\dots\dots (10)$$

ただし、(9)、(10)式において、 θ_c はコークス表面のガス化率が f_c に達するまでの時間であり、 $\theta \leq \theta_c$ においては $F=0$ 、 $W=0$ である。

(10)式から θ と W の関係を定性的に図示すると、Fig. 8 のようになり、その形は Fig. 3、Fig. 5 の実験結果に近似しており、大体上述のような機構で粉化が進行していると考えてよいと思われる。しかし詳細には投入直後から微粉の飛び出しが始まることや、後半で軽量化した循環コークスの飛び出し現象があること、さらに V を一定と置くことも正確ではないので、上の理論は今後ま

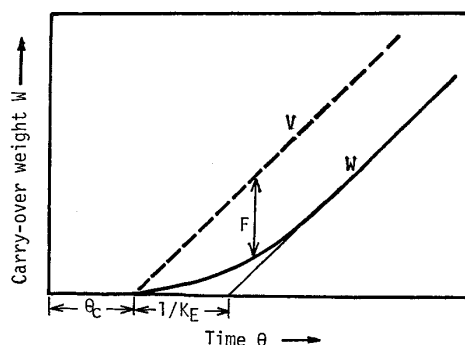


Fig. 8. Illustration of equation (10).

だ改良を要する。しかしながら、粉化を規定する係数としては、 K_c , D_c , f_c , K_E 等が考えられ、今後、燃焼粉化性の小さい成型コークスなどの製造を指向する場合、これらの諸係数ないし(3)~(10)式などが有用になるものとする。

3.2 試験結果の指数表示と他試験値との比較

燃焼粉化性試験の結果を集約表示するために、結果の指数化を試み、その特性および他の品質試験値との比較について考察してみる。

Fig. 3, Fig. 5 を参考にして、試験結果を表示する指数として、次の2指数を定義した。

1) 平均粉化速度 (MDR : Mean disintegration rate, 1/h)

見かけの粉化速度を表す指数。飛び出し粉捕集量曲線をもとに、一定粉率に達するに要する時間を求め、単位時間当たりの粉発生率で表す。

2) 粉化比 (FCR : Fine coke ratio, -)

粉化の程度を表す指数。全飛び出し量および反応量をもとに、 -1 mm 粉率をガス化反応率で割った値で表す。

Fig. 3 に上記指数の考えを適用すると、木炭は平均粉化速度は非常に大きい、粉化比が極めて小さいので、粉発生量はわずかである。カーボンレンガの場合は平均粉化速度、粉化比ともに非常に大きいので、粉発生量はかなり大量である。ピッチコークスでは平均粉化速度は小さく、粉化比も比較的小さいので、粉発生量は少ない。

さて、常用の高炉用コークスではその品質変化の程度が小さいので、試験的に粘結性補填剤⁹⁾ を使つて、製品コークスの品質が異なるように乾留した一連のコークス

試料について、燃焼粉化性試験を行い、上記指数を求めて、その特性を調べた。ただし、試験操作の能率性から燃焼粉化性の測定には小型装置を使用した。均一に作られた同種のコークスの場合、小型と大型でその傾向に大差はないようである。試験条件は、試料 30 g 、粒径 $4.76\text{--}5.66\text{ mm}$ 、反応温度 1100°C 、 CO_2 50 Nl/min であり、平均粉化速度は粉発生量 10 g の場合で求めた。

Fig. 9 に平均粉化速度と熱天秤で測つたガス化反応速度の関係、ならびに粉化比と粉ガス化率の関係を示した。ただし、ガス化反応速度は $0.5\text{--}0.7\text{ mm}$ 粒度の試料 1.0 g を 1100°C 、 CO_2 2 Nl/min で測つた値であり、粉ガス化率は飛び出し粉の粒度 $0.5\text{--}1.0\text{ mm}$ のものについて、灰分含量から求めた値である。両者とも比較的良好な相関を示している。

次に、品質変化のかなり大きいと考えられる成型コークスについて、著者らの入手した数種のものについて試験をし、同様の相関を調べた。その結果を Fig. 10 に示した。前者の場合と同程度の相関を示している。ただし Fig. 10 の(a), (b)のデータは必ずしも同一試料についてのものではない。

平均粉化速度とガス化反応速度とは、成型コークスの場合かなりその変化幅が大きい良好な相関を示している。ガス化反応速度は小粒子についての測定値であるから、平均粉化速度はコークスの基質の反応性に対応する指数であると判断される。このことは、この指数が原料炭の品質の影響を支配的に受けることを示すものといえよう。

粉化比と粉ガス化率との相関は前者の場合ほどよくはなく、成型コークスの場合と、粘結性補填剤添加コークスの場合では平均的傾向は必ずしも一致していないが、

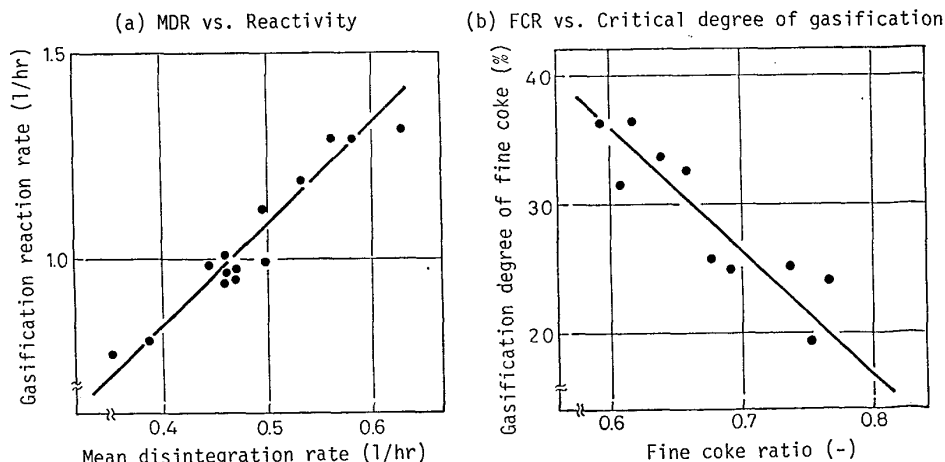


Fig. 9. Correlations of the mean disintegration rate versus reactivity and the fine coke ratio versus gasification degree of the fine on the ordinary coke using a binding additive.

データの誤差範囲内では同一の相関関係にあるともみられる。粉ガス化率は、先述の限界ガス化率に対応しているとみられるから、粉化比はコークスのマクロ構造やコークス組織の CO_2 ガスに対する反応の選択性⁹⁾ に関係していると考えられる。したがって原料炭品質の他に、コークスの製造方法や乾留条件が粉化比に大きく影響するものと推定される。

次に燃焼粉化性試験の結果と従来の各種品質試験との関係を検討する。特に最近熱間性状試験として比較的普

及しつつある小型 CO_2 反応後強度試験¹⁰⁾ との関係は興味のあるところである。そこで、先の粘結性補填剤添加コークスについて、従来の各種品質試験法による試験値と、燃焼粉化性指数の関係を調べた。

Fig. 11 は平均粉化速度と、小型 CO_2 反応後強度 (CSR : Coke strength after reaction) と同反応指数 (CRI : Coke reactivity index) および冷間ドラム強度 (DI_{15}^{50} : Drum index, 150r., +15 mm) との関係を示したものである。前2者とはかなりよい相関を示しているが、冷間強度とは相関を示していない。ただし、小型 CO_2 反応後強度試験において、CSR と CRI が比較的よい逆相関があること、それらと冷間強度 DI との間には単一的な相関がみられないことは以前からも知られている¹⁰⁾。

Fig. 12 は粉化比の CSR, CRI, DI_{15}^{50} , さらにマイクロストレングス (MS : Micro-strength) に対する関係を調べたものである。この場合、粉化比に対して特に強い相関を持つ従来試験値があるとは言えないが、強いて指摘すれば冷間強度 DI_{15}^{50} が若干の相関性を持っているとみられる。

粉化比は先に述べたように、コークスのマクロ構造に

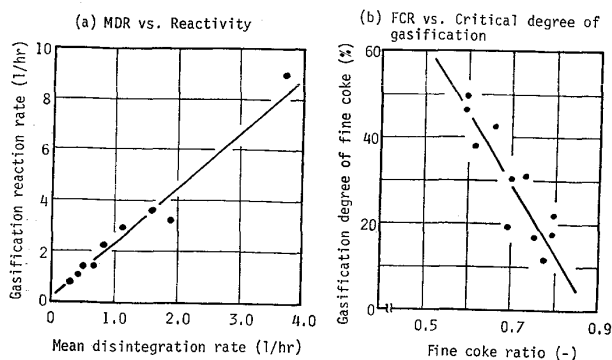


Fig. 10. Correlation of the mean disintegration rate versus reactivity and the fine coke ratio versus gasification degree of the fine on the formed coke.

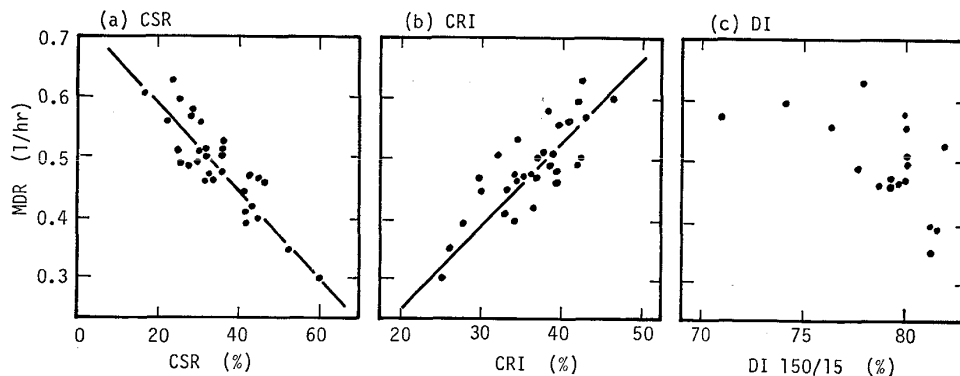


Fig. 11. Correlation of the mean disintegration rate to the other test indexes.

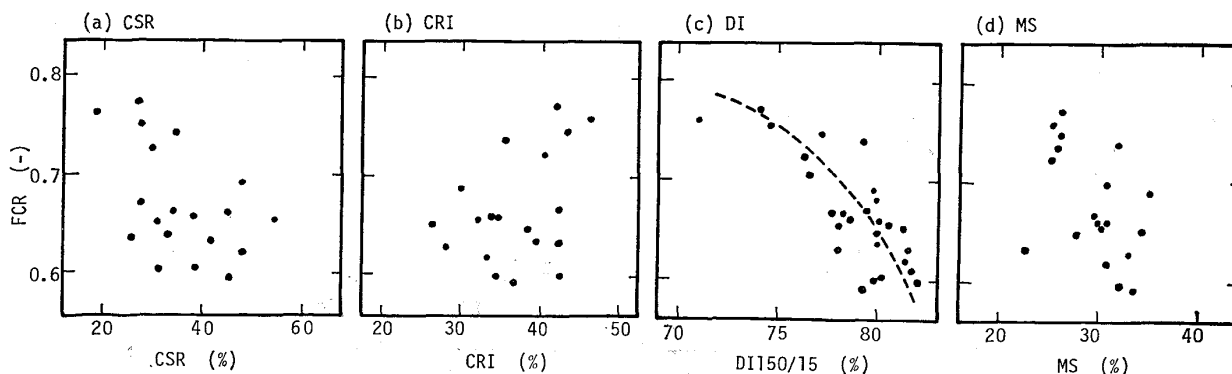


Fig. 12. Correlation of the fine coke ratio to the other test indexes.

関係している点で、冷間強度 DI にある程度共通した傾向を示すものと考えられる。燃焼炉実験において、レースウェイ内粉発生率と冷間強度（I 型強度 I_{600}° ）の関係は、コークスのマクロ構造によつてその傾向が異なつていた⁴⁾。すなわち、通常の室炉コークスや、木炭、ピッチコークスのような均質型のコークスないし炭材では粉発生率は I 型強度に強く相関を示している。一方、カーボンレンガや成型コークスのような乾留時に非熔融の粒子を熔融粘結成分で結合した不均質構造のコークスでは、粉発生率は冷間強度以外の、コークス組織の CO_2 との反応の選択性などの影響が大ききようである。この点から粉化比については、塊コークスについての CO_2 との反応と、その強度劣化の機構を十分に解明した上での考察が必要であり、それらの解明を得た上で検討したい。

さらに燃焼粉化性試験と実高炉のレースウェイ状況との関係も残された問題であるが、今後のデータ蓄積を待つて検討したい。ここでは最近重用されつつある小型 CO_2 反応後強度試験が、燃焼粉化性試験における平均粉化速度にはよく対応しているが、粉化比には対応しない点から、コークスの高炉内粉化性の把握のためには必ずしも十分な試験法ではない可能性のあることを指摘しておきたい。

4. 結 言

コークスの高温性状の新しい試験法として、燃焼、ガス化時における粉化特性を調べる燃焼粉化性試験法の開発を行つた。

本法は噴流層型反応炉を使つて、高温 CO_2 ガスまたは燃料を完全燃焼して得られる CO_2 , H_2O を含む高温ガスで試料コークスを流動化し、ガス化反応をさせながら、発生する微粉コークスを捕集する型式のものである。試験装置は反応炉内径 40 mm、試料粒度 約 5 mm の小型装置と、反応炉内径 120 mm、試料粒度 10—20 mm の大型装置とを作製した。

本試験法の再現性は十分にあり、コークスの種類や品質によつて、粉コークスの発生速度と発生量が異なつて

くる。そして、それらの程度はコークスの燃焼炉実験等における燃焼・ガス化時の粉発生現象にほぼ対応していることから、今後さらに試験条件等を検討することによつて、高炉レースウェイ部でのコークスの細粒化ないし微粉化する特性を把握するための試験法になり得るものと考えられる。

コークスの燃焼・ガス化時の粉化性を支配する因子としては、ガス化反応速度、コークス粒子内のガス拡散係数、限界ガス化率などが考えられ、これらが今後良質な成型コークス等を開発しようとする場合重要である。

燃焼粉化性試験の結果を表示するには、平均粉化速度と粉化比の 2 指数が考えられ、前者の平均粉化速度はコークス基質のガス化反応性に相関性があり、小型 CO_2 反応後試験ともよく対応する。後者の粉化比は限界ガス化率に相関性を持つが、これはコークスのマクロ構造ならびにコークス組織の CO_2 との反応の選択性に関係しているとみられる。この指数は冷間強度に若干の相関性を持つが、その特性解明にはさらに研究が必要である。

文 献

- 1) 鉄と鋼, 64 (1978) 2, A1-20, 討論会, コークスの熱間性状
- 2) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 535
- 3) 近藤真一, 中村正和, 杉山 喬, 鶴野建夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 2, A5
- 4) 中村正和, 小島鴻次郎, 原 行明: 鉄と鋼, 64 (1978) 2, A5
- 5) 原 行明: 鉄と鋼, 62 (1971), p. 1441
- 6) E. W. THIELE: Ind. Eng. Chem., 31 (1963), p. 916
- 7) 国井大蔵: 流動化法 (1962), p. 161 [日刊工業新聞]
- 8) 西 徹, 山口徳二, 美浦義明, 桜井 哲, 有馬孝: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S75
- 9) 小島鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 570
- 10) 村上昭三, 原 義明, 石川 功: コークスサーキュラー, 23 (1974), p. 82