

コークスの気孔内ガス拡散とソリューションロス反応に伴う粉化



重野 芳人*・大森 康男*²

Intraparticle Gaseous Diffusion through Coke and Its Pulverization during Oxidation with Carbon Dioxide

Yoshihito SHIGENO and Yasuo OMORI

1. はじめに

日本の鉄鋼業は2度の石油危機を契機に石油依存のエネルギー体質から脱皮し、省エネルギープロセス指向に方向転換した。例えば、製鉄関係では、高炉炉頂圧回収タービンや熱風炉の廃熱回収設備、焼結機主排風顕熱や製品クーラーの排風顕熱の回収設備、CDQ（コークス炉乾式消火設備）などがある¹⁾。また強粘結炭の不足を補うために一般炭の多配合技術も進歩し、成型コークスの高炉への装入が行われるようになってきた。これらの技術的進歩に伴い、コークス炉内におけるコークス化過程の物理的・化学的変化²⁾や高炉内におけるコークス挙動の解明³⁾に関する基礎的研究も平行して行われている。

高炉内におけるコークスの役割は大別すると次の4点に集約される⁴⁾。

- 1) エネルギー源：酸化鉄の還元および鉍石の溶融
- 2) 還元ガス(CO)源
- 3) 溶鉄への加炭材
- 4) 通気および通液性の確保

これらの内で、1)～3)は反応装置として基本的に具備すべき条件であり、コークス性状(強度、粒径等)がこれらの役割に直接影響することはない。一方、4)は高炉の有する装置上の問題であり、高炉の安定操業のためには、この通気性を良好に保つことが非常に重要である。操業上のトラブル、たとえば棚吊り、棚落ち等の原因は通気性の悪化によることが従来より理解されていたが、一連の解体調査結果^{5,6)}から通気性の悪化はレースウェイ外周部近傍にコークス粉(径3mm以下の微粉)による目詰まりが主要な原因であろうと考えられるようになった。この粉発生の機構は単純ではなく次に述べる

幾つかの要因が同時に関与する。すなわち

- a) ソリューションロス反応による気孔壁厚さの減少あるいは基質強度の低下^{5,7,8)}。
- b) 高炉内を循環するアルカリ(主にKまたはKCN)の吸収による層間化合物の生成およびソリューションロス反応に対する触媒効果^{9,10)}。
- c) 羽口先端上部から燃焼帯内へのコークスの移動過程における熱衝撃によるき裂の発生^{7,11)}。

これらの要因による強度低下により、コークス同志の衝突あるいは摩耗によりコークスは表面から剝離、粉化する。したがって、コークスのソリューションロス反応速度は高炉操業上重要な意味を有する。筆者らは、ソリューションロス反応の総括速度を求める際に必要な多孔質体のガス拡散に焦点を当て解説を行うが、最終的には総括反応速度はコークス速度と関連づけられる必要があり、工学的な視点からは反応と強度の問題が最も重要な問題となる。最近、わが国においてこの分野の研究が活発に行われており、それらの研究も紹介する。

2. コークス中のガス輸送に関する従来の研究

コークスのソリューションロス反応機構あるいは速度に関しての多くの研究があるが^{12)～15)}、TURKDOGANらはこれを気孔内ガス拡散¹⁶⁾と反応速度¹⁷⁾に分け、そのおのおのを個別に評価し、最終的に数式モデルにより総括反応速度を求めている¹⁸⁾。しかし彼らの研究は不規則形状を有する試料に関しては言及しておらず、実際の高炉内コークスに適用するのは困難である。一方、小林と大森は幾何形状の明確な平板試料を使用し、素反応速度を求め¹⁹⁾、平板およびコークス粒子のソリューションロスの総括反応速度を解析することにより、CO₂の

昭和62年4月13日受付 (Received Apr. 13, 1987) (依頼解説)

* 東北大学選鉱製錬研究所 助手 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 教授 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Key words: powdering of coke; solution loss; gas diffusion; Wicke-Kallenbach method; diffusion measurements; coke strength; blast furnace coke; high temperature.

効拡散係数の絶対値および、その幾何形状依存性も求め、更に不規則性状を有するコークスへの適用にも言及している²⁰⁾。これらの研究において、反応性ガスは CO_2 単味あるいは $\text{CO}-\text{CO}_2$ 2 元系またはこれに N_2 を加えたものであるが、いずれも定常状態を仮定している。また最近では気孔構造変化を考慮した非定常の数式モデルを使用した方法や²¹⁾、炭種の違いによる反応速度の差を求めた研究²²⁾もある。しかしこれらの研究はいずれも総括反応速度から数式モデルにより素反応速度を求めたもので、有効拡散係数の実測は行っていない。一方、冶金反応の分野においては、還元鉄ペレットのガス有効拡散係数に関する研究が数多く報告されており²³⁾²⁴⁾、特に室温近傍では WICKE-KALLENBACH 法によるガス有効拡散係数や、その他のガス輸送に関する構造因子を求めた研究も行われている²⁵⁾。しかしコークスに関してはこの分野の研究は非常に遅れており、ガス有効拡散係数を直接求めたのは、著者の知る限りにおいて TURKDOGAN らのカニスター法による研究¹⁶⁾のみである。この方法の原理を Fig. 1 に示す。この図は高橋ら²⁴⁾が還元鉄ペレット中の $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数を求めるのに使用したものである。この方法は OLSSON と McKEWAN²³⁾が開発したもので、拡散流束測定容器の内部にウスタイト粒子②を挿入し、容器の底部に試料④を接着する。この容器を水素気流中に吊すと水素が試料中を拡散し容器内のウスタイトと反応する結果 H_2O が生成する。これが試料を通り外側に拡散するので容器の重量変化から試料中の拡散流束が求められる。TURKDOGAN ら¹⁶⁾は容器の材質に黒鉛を使用し、容器内に充填する反応剤として酸化銅および低温ではアスカライト（細片状の石綿に水酸化ナトリウムを凝固付着させたもの）とアンヒドロロン ($\text{Mg}(\text{Cl}_4)_2$) の混合物を用いているが高橋らの方法と原理は変わらない。しかし、この方法はガス流束比が使用

した反応剤と試料中を拡散するガスの化学量論比により決定されること、不活性ガスの使用ができないこと、また圧力制御が不能である等の欠点を有する。

一方、WICKE-KALLENBACH 法²⁶⁾は等圧下における測定ができ、ガスの種類を選ばないことならびに透過率の測定も可能であるというさまざまな特徴を有するために、有効拡散係数測定の基本的方法と考えられる。この方法は、従来、室温近傍では触媒を中心にして多くの測定例がある。しかし高温における測定では、試料と試料保持部からのガス漏れを防ぐのが困難なためこれまで測定は行われていない。この点に関し、筆者らは最近特殊な高温用セメントの工夫により、試料接着部からのガス漏れを防止しえた結果、従来不可能であった高温における炭材中のガス有効拡散係数の測定に成功し、カニスター法の有する問題点を解決した^{27)~29)}。本稿では、この方法に関し、3 章と 4 章において筆者らが実施した研究成果を中心として解説を行つた。測定法の最大の特徴は反応中におけるガス有効拡散係数の“その場”測定ができる点にあるが、これについては筆者らの他の報告を参照されたい²⁷⁾。

3. WICKE-KALLENBACH 法によるガス拡散および粘性流に関する気孔構造因子の測定

WICKE-KALLENBACH 法は測定方法としては決して新しいが、EVANS ら³⁰⁾が Dusty gas モデルによりこれに理論的根拠を与えたのは比較的最近である。GUNN と KING³¹⁾はこのモデルを更に使いやすい形に整理し、最終的に、粘性流、Knudsen 拡散および分子拡散に関する気孔構造因子（それぞれ c_0 , c_1 および c_2 ）を求めれば気孔内のガス輸送が表現され得ることを示した。この方法では等圧におけるガス拡散流束と圧力勾配下における透過流束を求めるのが一般的であり、著者らが行つた方法を例にとり説明する。

3.1 測定装置

等圧における 2 元系の拡散流束を求める場合、2 種類のガスを使用する。Fig. 2 に筆者らが開発した高温で測定可能な装置を示す。例えば、①のガスボンベからの Ar と He または CO と CO_2 を②の質量流量計を経て、拡散セル⑫に導入し、ランスによりガスを試料⑨の表面に吹き付ける。ガスは拡散セルの両出口から出ていくが、その一部を⑦のガスクロマトグラフに導入し、ガス濃度を求め、この値とガス流量から、拡散流束を算出できる。室温測定においては、恒温槽に拡散セルが浸漬され、一方、高温測定の場合は⑥の赤外線加熱炉を用いる。セル内の差圧は、⑤のデジタル微差圧計で測定し、等圧測定の場合は⑧のニードルバルブでガス圧を調整する。

ガス透過率の測定も同一の装置により行い得る。すなわち、単一ガスを使用し、拡散セルの一方のガス出口を閉塞すれば、圧力勾配によりガスが試料を通過する。こ

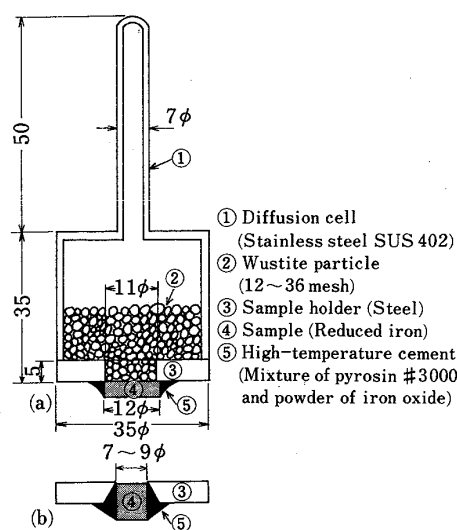


Fig. 1. Apparatus for measuring a flux of gas diffusion (Canister method).

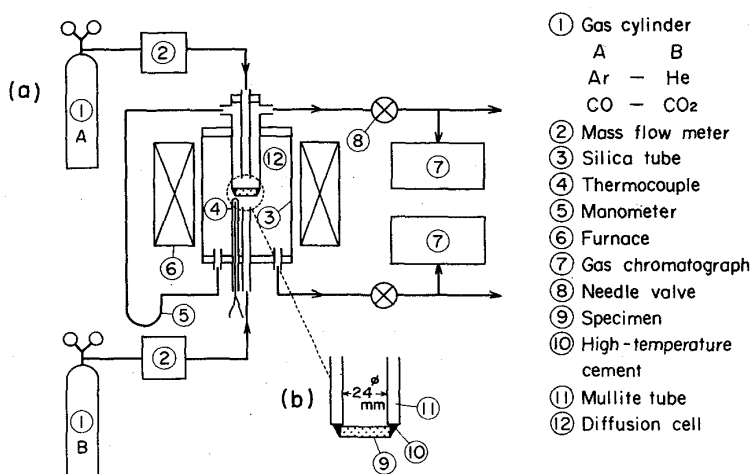


Fig. 2. Experimental apparatus for *in situ* measurement of effective diffusivity at elevated temperatures.

のようにして他方の出口から出たガスの流量を測定すれば良い。

試料近傍の詳細な構造は Fig. 2 (b) に示す。⑪の部分は内径 24 mm のムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) 管で、この先端に厚さ 3~5 mm の炭材を高温用セメント⑩で接着する。ムライトを用いたのは、ここからのガス拡散が無視できるほど小さいことと熱膨張率を極力試料と一致させるためである。

3.2 基礎式

多孔質体中の 2 元系のガス拡散は SCOTT と DULLIEN³²⁾ や EVANS ら³⁰⁾ によれば、(1)式で示される。なおこの式は全圧勾配 (∇P) が 0 でない場合も成立する一般式である。

$$J_i = - \frac{c_2 D_{i-j} K_i}{(K_i + c_2 D_{i-j}) RT} \nabla (P y_i) + \frac{y_i K_i}{K_i + c_2 D_{i-j}} (J_i + J_j) \quad (1)$$

ここで D_{i-j} : 2 元系 ($i-j$) の自由空間における相互拡散係数, J_i : ガスの拡散流束, K_i : Knudsen 拡散係数である。

いわゆるガス有効拡散係数 $D_{e,i}$ は次の (2) 式で定義され、また Knudsen 拡散係数に対し気体分子運動論による理論式 (3) が成立する³³⁾。

$$D_{e,i} = \frac{c_2 D_{i-j} K_i}{K_i + c_2 D_{i-j}} \quad (2)$$

$$K_i = c_1 \sqrt{\frac{RT}{M_i}} \quad (3)$$

ここで M_i : 分子量である。

GUNN と KING³¹⁾ によれば、(1)式で J_i についてのみ解いた式は (4) 式となる。

$$J_i = \frac{c_2 D_{i-j} K_i P}{(c_2 D_{i-j} + K_m) RT} \nabla y_i$$

$$+ \frac{K_i (c_2 D_{i-j} + K_i) y_i}{(c_2 D_{i-j} + K_m) RT} \nabla P \quad (4)$$

ここで $K_m := K_i y_j + K_j y_i$ である。

この式は成分 i に対するモル分率勾配および全圧勾配を伴う場合の多孔質体中のガス拡散の一般式である。しかし CO または CO₂ のような吸着性ガスの場合、表面拡散流束がこれに加わるがここでは説明は省略する。更に粘性流を考慮すれば、全ガス流束 N_i は (5) 式となる。

$$N_i = J_i + y_i N_{(vis)} \quad (5)$$

ここで D'ARCY の法則によれば $N_{(vis)}$ は (6) 式で示される。

$$N_{(vis)} = - \frac{c_0 P}{\mu_m RT} \nabla P \quad (6)$$

また c_0 , c_1 及び c_2 は気孔構造を示すパラメーターであるから、これを求めればガスの種類によらず任意の条件における流束が決まることになる。これらの求め方については 3.3 で説明する。

WICKE-KALLENBACH 法によりガス有効拡散係数を求める場合には、 J_i と J_j が同時に測定されるので、(4)式よりむしろ (1) 式で $\nabla P = 0$ の条件下で導かれる (7) 式を使用したほうが便利である。

$$J_i = \frac{c_2 D_{i-j} P}{RT L \alpha} \ln \frac{1 + c_2 D_{i-j} / K_i - \alpha y_i^L}{1 + c_2 D_{i-j} / K_i - \alpha y_i^0} \quad (7)$$

ここで

$$\alpha = 1 + J_j / J_i \quad (8)$$

また y_i^0 と y_i^L はそれぞれ試料の厚さ方向の距離 $z=0$, $z=L$ での y_i である。

(7) 式に測定値 J_i , J_j 及び K_i を代入することにより $c_2 D_{i-j}$ が求められる。

3.3 気孔構造因子を求める方法

3.3.1 c_0 および c_1 の評価

(4) (5) および (6) 式を $\nabla y_i = 0$, 境界条件: $z=0$ で $P=P_1$, $z=L$ で $P=P_2$ の下で解けば次の (9) 式となる³¹⁾。

Table 1. Structural parameters of various porous materials measured at 18°C and the value of $c_2 D_{i-j}/K_i$ at 1 000°C.

Specimen	$c_0 \times 10^{10}$ (cm ²)	$c_1 \times 10^5$ (cm)	c_2 (-)	$c_2 D_{Ar-He}/K_{Ar}$ (-)
f-coke	6.4	3.3	0.0087	0.042
m-coke	6.6	30	0.012	0.007
Reduced iron*	6.1	2.9	0.050	0.28
Reduced iron ²⁵⁾ *	4.6	2.2	0.16	1.2
Graphite	0.36	0.16	0.0051	0.51

* Reduced at 900°C with H₂

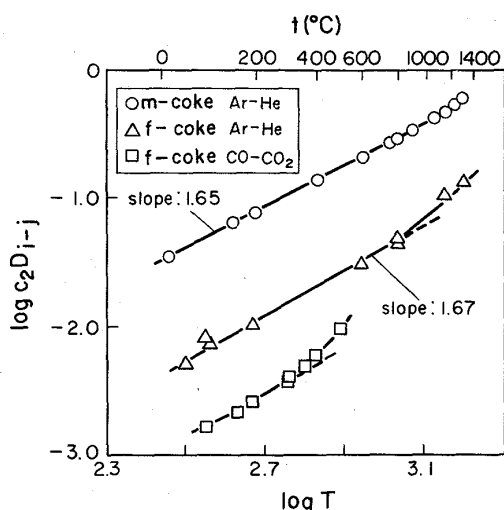


Fig. 3. Temperature dependence of effective diffusivity through f-coke and m-coke.

$$\frac{N_i \sqrt{M_i R T}}{\Delta P} = \frac{c_1}{L} + \frac{c_0}{L^2} \left(\frac{P L}{\mu_i} \sqrt{\frac{M_i}{R T}} \right) \dots \dots \dots (9)$$

ここで $\Delta P = P_1 - P_2$, $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$ である。通常 c_1 と c_0 は左辺の値を縦軸に、 $\bar{P}$ を横軸にプロットし、その切片と勾配から求めるが、装置の制約などから $\bar{P}$ の変化幅をできるだけ小さくしたいときは、2種類のガスについて $\bar{P}$ がほぼ一定とみなせる範囲で N_i と ΔP の関係を求めれば、その傾きからおのこの値を求めることができる³⁴⁾。

3.3.2 c_2 の評価

c_1 が求まれば (3) 式より K_i が求められるので (7) 式より数値計算で $c_2 D_{i-j}$ が求められる。この方法により種々の冶金用多孔質体について 20°C で測定した c_0 , c_1 および c_2 を Table 1 に示す。コークスのように $c_2 D_{i-j}/K_i \ll 1$ の場合、つまり分子拡散支配では、 J_i , J_j の測定値を (7) 式に代入することにより直ちに $c_2 D_{i-j}$ を求めることができる。なおこの場合は $c_2 D_{i-j} = D_{e,i} = D_{e,j}$ である。しかし黒鉛や還元鉄のように $c_2 D_{i-j}/K_i$ が 1 に対して無視できないとき、 c_1 の測定が必要となり、 $D_{e,i}$ は (2) 式により求める必要がある。このように (7) 式中に現れる $c_2 D_{i-j}/K_i$ は重要な意味を持つので、

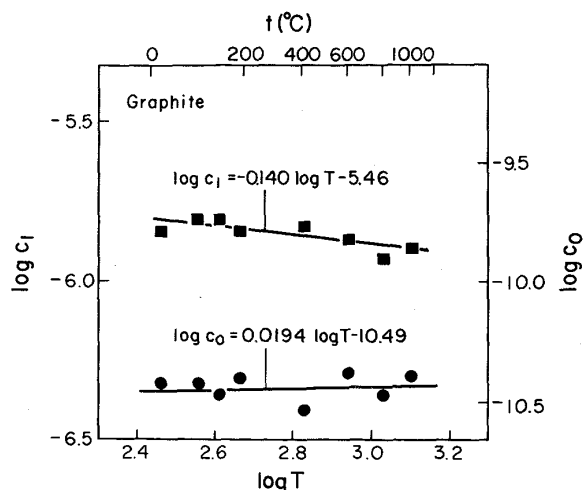


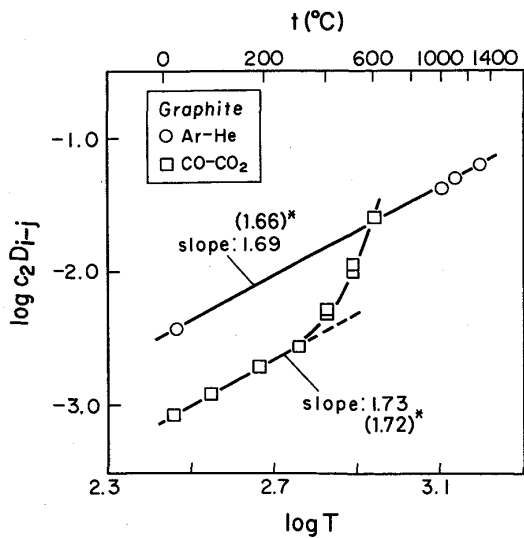
Fig. 4. Variations of the relative Knudsen diffusivity coefficient (c_1) and the coefficient of D'arcy flow permeability (c_0) with temperature.

1 000°C における計算値および還元鉄に関する佐藤らの実測値²⁵⁾ も同表に併記している。

3.4 有効拡散係数の温度依存性

Ar-He 系で求めた冶金および成型コークスの $c_2 D_{Ar-He}$ の温度依存性を Fig. 3 に示す。冶金コークスの場合、1 300°C まで $T^{1.64}$ に比例したが、成型コークスでは 1 100°C まで $T^{1.67}$ に比例し、1 100°C 以上ではしだいに上側に偏倚した。また成型コークスについては CO-CO₂ 系でも $c_2 D_{CO-CO_2}$ も求めたが、300°C を超えると $2CO \rightarrow C + CO_2$ の反応が無視できなくなり、 $c_2 D_{CO-CO_2}$ が見かけ上急激に増大した。一方 3.3 で述べたように黒鉛の場合、Knudsen 拡散は無視できない。これを評価するために、Ar および He の透過流量を約 0.1 atm の差圧を付加した条件において、20~1 000°C の温度範囲で測定した。これらの値を用いて (9) 式により c_0 および c_1 を算出した結果を Fig. 4 に示す。この図から 1 000°C までの範囲では、データのばらつきに対し温度依存性が無視できる c_0 が得られるが、 c_1 に関してはわずかな温度依存性がある。 c_1 と (3) 式から K_{Ar} と K_{CO_2} が得られるので、それぞれの値を (7) 式に代入し、Ar-He および CO-CO₂ に対する $c_2 D_{i-j}$ を求めると Fig. 5 のようになる。成型コークスの場合と同様、400°C 以上では CO₂ による反応のため、 $c_2 D_{CO-CO_2}$ を求めることはできない。Knudsen 拡散を無視した場合、見かけ上 $c_2 D_{Ar-He}$ は $T^{1.5}$ に比例するが、上に述べたように Knudsen 拡散を考慮し、分子拡散のみを評価した場合、Ar-He では $T^{1.69}$ に比例し、コークスの場合とほぼ一致する。

TURKDOGAN ら¹⁶⁾ は黒鉛中の CO-CO₂ 系および H₂-H₂O 系ガス有効拡散係数をカニスター法により室温から 900°C 近傍まで測定し、 $T^{1.5}$ に比例すると報告し



* Calculated by CHAPMAN-ENSKOG theory

Fig. 5. Temperature dependence of effective diffusivity without the contribution of Knudsen diffusion through graphite.

ている。筆者らも Knudsen 拡散の影響を無視した場合、彼らと同一の関係を得たが、分子拡散のみを評価した場合、 $T^{1.67}$ に比例し、CHAPMAN-ENSKOG の Ar-He の拡散係数の理論値 $T^{1.66}$ ³⁵⁾ に良く一致した。ちなみに CO-CO₂ では理論値は $T^{1.72}$ ³⁵⁾ である。

4. WICKE-KALLENBACH 法による測定結果と総括反応速度から求められた値の比較

Fig. 6 に CO-CO₂ 2 元系ガスによる成型コークスの全気孔率 (ϵ_a) とガス有効拡散係数の関係を示す。図中三角の記号で示した値は WICKE-KALLENBACH 法 (Method I) によるもので、一部のコークス試料は CO₂ により酸化し、気孔率を増大させたものも含んでいる。供試コークスの製造過程に由来する個々の粒子のばらつきは不可避免であるものの ϵ_a と $c_2D_{CO-CO_2}$ の関係は次の(10)式で示される³⁴⁾³⁶⁾³⁷⁾。

$$c_2D_{CO-CO_2} = 4.58 \times 10^{-2} \epsilon_a - 0.0133 \dots \dots \dots (10)$$

またこの図には小林と大森ら²⁰⁾ による総括反応速度から求められた値 (Method II) も丸の記号で示している。この値は 900~1300°C で求められた値を、3 章で示した分子拡散の温度依存性を利用し、0°C における値に変換したものである。異なる二つの方法によつて導かれた値は、データのばらつきの範囲内で一致する。このことは換言すれば WICKE-KALLENBACH 法により求められた値を総括反応のモデルに使用可能であることを意味する。

5. ソリューションロス反応に伴うコークス強度の変化

1 章で述べたように、コークスはソリューションロス

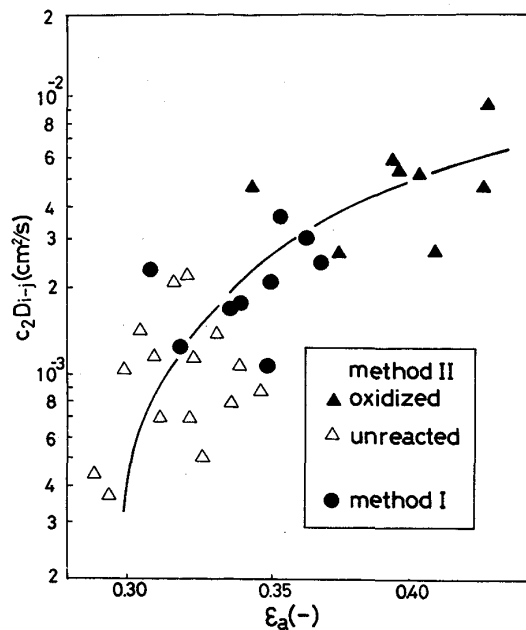


Fig. 6. Comparisons of De derived from the overall reaction rate (method I) and obtained by Wicke-KALLENBACH method (method II).

反応による炭素の消失により強度が低下し、粉化を惹起すると考えられるので、反応中の強度が非常に重要となる。これを評価する方法として、CO₂ により酸化させたコークスを室温で I 型ドラム (CSR 法³⁸⁾³⁹⁾ および回転ドラムにより調べる方法が一般的である。しかし、回転ドラムによる試験方法では、1) コークス同志の摩擦およびコークス同志の衝突による破壊が同時に進行し、粉化の定量化は不可能であり⁴⁰⁾、また 2) 反応処理後に所定の負荷を加えるこの方法は反応性により異なる反応進行度の影響が含まれ、反応による劣化過程を分離して評価することができない⁴¹⁾。ここで、1) の問題に対し、著者ら⁴²⁾⁴³⁾ は従来金属などの耐摩擦試験に使用されてきた回転研磨盤を使用し、反応後コークスの摩擦強度の定量化を試みたのでこの点について 5・1 で説明する。また 2) の問題については、最近、岩永ら⁴⁴⁾⁴⁵⁾ が、高温でコークス充填層をエアシリンダーの上下振動により流動化し、ガス化反応させ、発生する粉コークスを連続捕集する装置を開発し、これによりコークスの粉化特性を調べているので 5・2 に紹介した。

5・1 耐摩擦強度

試料は直径 26 mm、長さ約 25 mm の円柱状コークスで、一方向より酸化反応を進行させるために、一端だけを残し、残りの面を高温用セメントで覆った。これを高炉シャフト下部のウスタイト還元領域のガス組成に類似の N₂(90%) - CO₂(10%) 混合ガスおよびこれに微量の H₂ および H₂O を添加したガスにより 1100 と 900°C で酸化した。この試料の反応率分布を重量減少から求め、更に摩擦強度分布を次に述べる方法で測定した。実験装

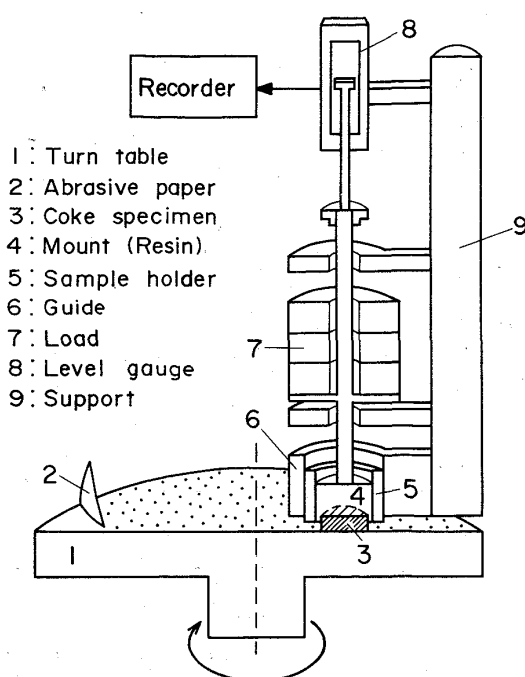


Fig. 7. Apparatus for measuring abrasive resistance of coke.

置を Fig. 7 に示す。試料③は樹脂④で固定し、サンプルホルダー⑤にねじで固定した。摩擦面へ作用する圧力は、⑦の錘で任意に調整可能である。ターンテーブル①を回転させ、その表面に接着した耐水研磨紙（研磨剤：SiC 粒子）により、試料を摩砕する。試料の長さ方向の変化量をレベルゲージ⑧により電圧に変換し、レコーダーに記録し、これから試料の減少速度を求めた。

予備実験の結果、摩砕された体積 V 、摩砕距離 d 、荷重 W の間には(11)式の成立が認められた。

$$V = KWd \quad \dots\dots\dots (11)$$

この比例定数 K はコークス摩砕に対する指標と考えられ、これが大なるほど摩砕に対する抵抗力は小さい。ただし(11)式の V は気孔を含む見かけの体積の場合と、気孔を除いた基質のみの真の体積の場合が考えられるが、両者を区別してそれぞれに対する摩耗強度指数を K_{abr} および K'_{abr} とした。したがって、前者は気孔も含めた強度を示し後者は基質強度を近似的に示す。これらの値と反応率 f との関係を Fig. 8 に示した。これらの図から、反応の進行にともない K_{abr} は急激に減少するが、 K'_{abr} の低下は比較的小さいことがわかる。また反応ガスの種類や温度によつては基質の一部が優先的に酸化し、それらの条件が強度に影響する可能性もあつたが、反応ガスの種類や反応温度と摩耗強度の間には相関は認められなかつた。以上の結果からコークスのような多孔質体が反応し、その耐摩耗強度が低下する原因としては、基質強度そのものの低下よりもむしろ基質間に存在するマクロポーアが拡大し、基質壁そのものが薄くなること

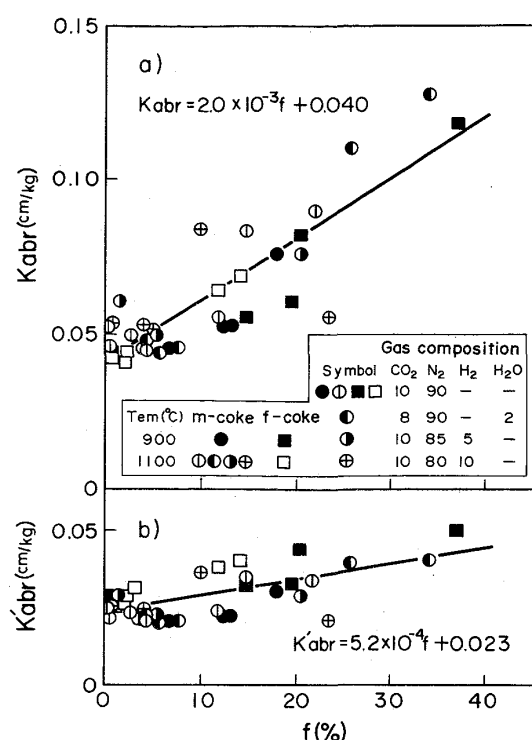


Fig. 8. Dependence of strength index of coke on fractional weight loss.

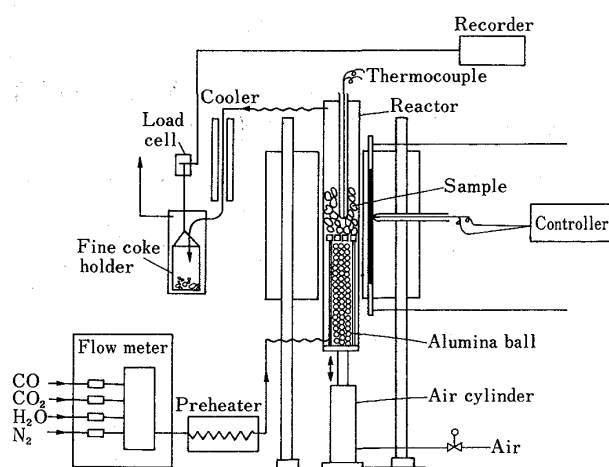


Fig. 9. Experimental apparatus.

強度低下の主要な原因と考えられる。

5.2 コークスの衝撃反応粉化実験

さきに原らはコークスの反応粉化に対して噴流層を使う方法⁴⁶⁾を提案し、高炉内のコークス粉発生機構とコークスの種類による粉化特性を評価する方法として注目されたが、この装置では、物理的衝撃を流動化により与えるため、衝撃力を任意にコントロールできない欠点を有していたといえる。岩永ら⁴⁴⁾⁴⁵⁾はその欠点を補うため Fig. 9 に示す実験装置を作製した。すなわち、反応管は一定の振動数で上下振動を与えられ、コークス試料は N₂-CO₂ またはこれに H₂O を添加した混合ガス中で酸

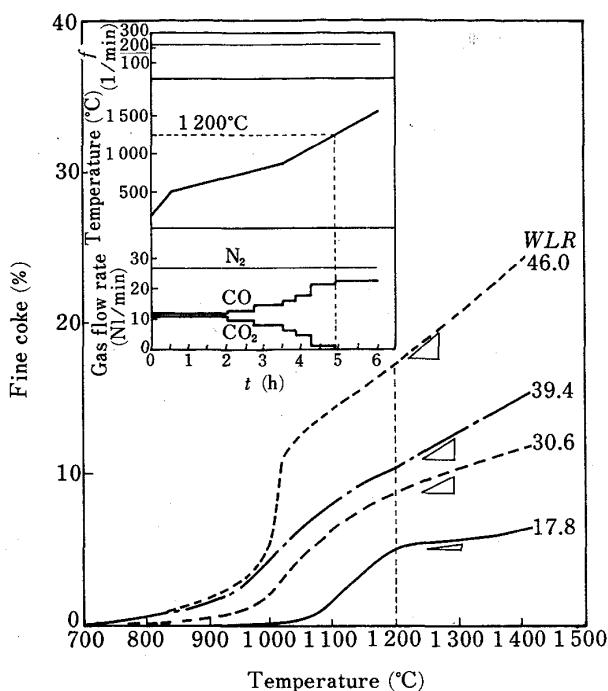


Fig. 10. Fine coke generation under the simulated conditions to temperature and gas composition in a real blast furnace.

化され、粒子表面から反応し消失するが、強度低下に伴いコークスが粉化し、ガスに随伴し系外に飛び出す。これをサイクロンで一定時間間隔で捕集し、重量、粒度分布、および灰分含有量等を調べる。

結果の一例を Fig. 10 に示す。垂直ゾンデを用いた実炉計測結果を参考に設定した温度、ガス組成、振動条件下で実験を行い、発生粉率の経時変化を測定した。1000°Cを超えると急激な発生粉率の上昇が認められ、WLR (反応性を示す指標) が高いほど発生粉率が高い。1200°C以上では高炉の融着帯より下部を想定し、ガスはN₂-CO系を使用し、CO₂の供給は停止したにもかかわらず、低温部と同一の速度で粉が発生することを見いだしている。またその速度もWLRが高いほど大きいことを明らかにしている。この原因について、岩永らは高反応性コークスのほうが、ソリュージョンロス反応帯において粒子内部のマクロ気孔が拡大して気孔壁が薄くなり、高温域での摩耗や衝撃に対する抵抗力を小さくすると考えている。

6. おわりに

コークスの強度評価という高炉操業上非常に重要な因子と、気孔内拡散係数測定という基礎的問題の関連性を追求するつもりであつたが、その接点である反応速度と気孔構造変化については、まだ十分に説明することができなかった。また読者の中には、高温で拡散速度を直接測定する必要が果たしてあるのか、あるいは従来の総括

反応速度から求められる有効拡散係数だけで実用上問題無いのではないかという疑問を持つ方もあろう。事実、小林、大森らの総括反応速度から求めた有効拡散係数²⁰⁾を使用し、気孔率分布を求め、これから反応中のコークス強度を推定する試みもある⁸⁾。しかし、これからの石炭原料事情を考えた場合、非粘結炭をより多く配合するコークス製造技術や製造したコークスの改質技術は必須であり、そのため気孔構造を設計あるいは改質するための研究が現在すでに精力的に行われている。たとえば後者について、原口ら⁴⁷⁾のコークス中の灰分を酸で処理し、気孔構造を人為的に変化させた場合の反応速度変化の研究や小川ら⁴⁸⁾のCVDによる熱分解カーボンにより、気孔構造の改質の研究などが注目される。

ソリュージョンロスの素反応は、決してガス拡散が容易なマクロ気孔中で進行するのではなく¹⁶⁾、直径100 Å以下のミクロポア内で進行するので、おそらくそういった気孔を閉塞できれば、ソリュージョンロス反応の進行を遅らせることは可能であろう。このような研究を進展させるためには、高温における気孔内のガス輸送、特にミクロポア内の拡散を正確に評価する必要があり、本稿に述べた高温Wicke-Kallenbach法はそのための有力な手段となるであろう。また、この方法は高炉内をシミュレートする多成分ガスすなわちCO、CO₂、H₂、H₂OおよびN₂等の混合ガス中によるコークスの酸化過程における気孔構造変化が追求でき、また本稿で述べた気孔構造変化に伴うコークスの摩耗強度評価法と組み合わせることにより高炉内のコークスのソリュージョンロス反応中の劣化挙動を評価できると考えられる。

記号

添え字 i はガス成分を表す。

c_0 : 気孔構造因子で D'ARCY の粘性流れの係数 (cm²)

c_1 : 気孔構造因子で Knudsen 拡散の係数 (cm)

c_2 : 気孔構造因子で分子拡散の係数 (—)

D_{i-j} : 2 元系 ($i-j$) の自由空間における相互拡散係数 (cm²/s)

d : 摩砕距離 (cm)

f : 反応率 (%)

J_i : ガスの拡散流束 (mol/cm²·s)

K_i : Knudsen 拡散係数 (cm²/s)

$K_m = K_i y_i + K_j y_j$ (cm²/s)

K_{abr} : 気孔を含む試料全体の摩耗強度の指標 (cm/kg)

K'_{abr} : 基質の摩耗強度の指標 (cm/kg)

M_i : 分子量 (g/mol)

N_i : 粘性流と拡散流を合わせた総括の流束 (mol/cm²·s)

P : 全圧 (1 atm = 1.013 × 10⁶ dyne/cm²) (dyne/cm²)

添え字 1, 2 は拡散セルの各部屋の区分を示す。

R : 気体定数 (8.31 × 10⁷) (erg/deg·mol)

T : 絶対温度 (K)

t : 温度 (°C)

V : 摩砕により取り除かれた試料の体積 (cm³)

W : 荷重 (kg)

WLR: コークスの反応性を示す指標 (%)

y_i : モル分率 (—)
 z : 試料の厚さ方向の距離 (cm)
 L : 試料長さ (cm)
 ε_a : 全気孔率 (—)
 μ_i : 粘性係数 (g/cm $\cdot$ s)
 $\nabla(f) := df/dz$ (1/cm)
 $\Delta P = P_1 - P_2$ (dyne/cm 2)
 $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$ (dyne/cm 2)

文 献

- 1) 石川 泰: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 310
- 2) 山本英樹: 第 116・117 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 39
- 3) 大森康男: 第 116・117 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 175
- 4) たとえば, N. NAKAMURA, Y. TOGINO and M. TATEOKA: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1978), p. 1
- 5) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 570
- 6) 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
- 7) 清水英男, 佐藤憲一, 小島正光, 網永洋一, 中村文夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 195
- 8) 稲葉晋一, 上條綱雄, 岩切治久, 中村 力, 北村雅司: 学振 54 委-No. 1793 (昭和 61 年 7 月)
- 9) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, **64** (1978), A13
- 10) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1791
- 11) 高谷幸司, 岩永祐治: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 189
- 12) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1427
- 13) H. D. BEYER, U. PÜCKOFF and K. H. ULRICH: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **43** (1972), p. 597
- 14) E. FÖRSTER, H. A. FRIEDRICHS, P. J. LIEBISCH and V. SCHIERLOCH: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **45** (1974), p. 197
- 15) 鈴木吉哉, 張 東植, 本田紘一, 桑野芳一, 吳 平男, 松崎幹康, 館 充: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 2098
- 16) E. T. TURKDOGAN, R. G. OLSSON and J. V. VINTERS: *Carbon*, **8** (1970), p. 545
- 17) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: *Carbon*, **8** (1970), p. 39
- 18) R. H. TIEN and E. T. TURKDOGAN: *Carbon*, **8** (1970), p. 607
- 19) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1081
- 20) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 187
- 21) 高谷幸司, 岩永祐治, 宮崎富夫, 下田輝久: 鉄と鋼, **70** (1984), S75
- 22) 高谷幸司, 岩永祐治: 鉄と鋼, **71** (1985), S791
- 23) R. G. OLSSON and W. E. MCKEWAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), p. 1518
- 24) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p. 98
- 25) 佐藤享司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1137
- 26) E. WICKE and R. KALLENBACH: *Kolloid-Z.*, **2** (1941), p. 135
- 27) 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 51
- 28) 大森康男, 重野芳人, 小林三郎: 学振 54 委-No. 1738 (昭和 60 年 7 月)
- 29) 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 96
- 30) R. B. EVANS III, G. M. WATSON and E. A. MASON: *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), p. 2076
- 31) R. D. GUNN and C. J. KING: *AIChE J.*, **15** (1967), p. 507
- 32) D. S. SCOTT and F. A. L. DULLIEN: *AIChE J.*, **8** (1962), p. 113
- 33) W. G. POLLARD and R. D. PRESENT: *Phys. Rev.*, **73** (1948), p. 762
- 34) 重野芳人, 小林三郎, 武田幹治, 後藤 廣, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **39** (1983), p. 25
- 35) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: *Transport Phenomena* (1960), p. 511 [John Wiley & Sons]
- 36) Y. SHIGENO, S. KOBAYASHI and Y. OMORI: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), p. 169
- 37) 4th Int. Symposium on Agglomeration, Toronto, Canada (1985), p. 819
- 38) 西 徹, 原口 博, 西本慶二: 燃料協会誌, **61** (1982), p. 1066
- 39) 村山昭三, 原 義明, 石川 功: コークスサーキュラー, **23** (1974), p. 82
- 40) J. D. LITSER, A. G. WATERS and S. K. NICOL: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), p. 3
- 41) 館 充: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 2307
- 42) 洪 明在, 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **72** (1986), S43
- 43) 大森康男, 洪 明在, 重野芳人, 小林三郎: 学振 54 委-No. 1748 (昭和 60 年 12 月)
- 44) 岩永祐治, 高谷幸司: 鉄と鋼, **72** (1986), S909
- 45) 羽田野道春, 岩永祐治, 高谷幸司: 学振 54 委-No. 1812 (昭和 62 年 2 月)
- 46) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1810
- 47) 原口 博, 西 徹, 奥原捷晃: 鉄と鋼, **72** (1986), S23
- 48) 小川眞師, 宮脇元和, 露口享夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S62