

平成 31 年 5 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21089

研究課題名(和文) 高温度域におけるコークスの燃焼・ガス化挙動および灰粒子特性の解明

研究課題名(英文) Ash Particle Behaviors during Combustion or Gasification of Coke at High Temperature

研究代表者

植木 保昭 (UEKI, Yasuaki)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：90552654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：製鉄プロセスの高炉から温室効果ガスであるCO₂が多量に排出されており、その削減が急務となっている。コークスの反応過程に発生する灰粒子は高炉の安定操業の重要な要因である通気性に影響を及ぼす。本研究では、コークスの燃焼・ガス化反応過程における灰粒子特性を解明するために、1673Kにおけるコークスの燃焼およびガス化実験を行い、SEMにより観察および画像解析を行った。

その結果、燃焼後のコークスでは粒径の大きな灰粒子(粒径100μm以上)の割合が増加したが、ガス化後のコークスでは粒径の大きな灰粒子の割合が若干増加した。このようなコークスの灰粒子挙動は反応による炭素質の消費形態の影響を受ける。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コークスの燃焼反応およびガス化反応における灰粒子挙動が大きく異なることを見出し、また、ガス化反応における雰囲気ガス中のCO₂割合の影響についても知見を得た。この灰粒子挙動の差異は、燃焼反応およびガス化反応における炭素質の消費挙動の相違に起因することが示唆された。これらの結果は、高炉内におけるコークス由来の粉発生挙動およびコークス間を流れる融液(溶融鉄およびスラグ)の性状変化(粘性、濡れ性など)の推定を手助け、低コークス比での高炉の安定操業に役立つものと期待する。これにより、鉄鋼業からのCO₂排出量をさらに削減することが可能となるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Reduction of CO₂ emissions from blast furnaces in iron making processes is urgently required to control global warming. Fine ash particles derived from coke affect permeability in the blast furnace, which is one of the most important factors for the stable operation of the furnace. In this work, the behaviors of ash particles in a coke lump during combustion or gasification were analyzed experimentally. The combustion and gasification experiments were conducted at 1673 K in air and in CO-CO₂ atmosphere, respectively. The ash particles in the coke lump were observed using a SEM.

For the coke sample after the combustion experiment, the volume fraction of ash particle with diameter more than 100 μm becomes larger than that for the raw coke sample. For the coke sample after the gasification experiment, it increased slightly compared with the raw coke sample. The behavior of the ash particles in the coke lump is affected by the consumption mechanism of the carbonaceous matrix.

研究分野：金属生産工学

キーワード：コークス 燃焼 ガス化 灰粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼業のCO₂排出量は日本全体の総排出量の約15%にあたる。高炉、焼結機およびコークス炉からなる製鉄工程からのCO₂排出量が製鉄所全体の約70%を占めており¹⁾、特に高炉での温室効果ガスであるCO₂の排出量削減が急務となっている。高炉では熱供給や還元、浸炭など重要な諸反応を炭材が担うため、石炭などの化石燃料は必要不可欠であり、その使用量は年間約7千万トンと膨大である。そのような高炉において、CO₂排出量を削減する方法の一つが低コークス比操業である。しかしながら、低コークス比操業、つまり、高炉内において通気のための構造体の役割を果たしているコークスの使用量低下は高炉内でのコークス層厚の減少を意味しており、さらには、高炉内でのコークスの反応負荷増大による強度劣化および摩耗をもたらし、この変化は高炉の安定操業の最も重要な指標の一つである通気性に大きな影響を与える。

コークスは高炉内を降下する過程において主にCO₂によるガス化反応によって消費される。このコークス炭素質の消費に伴い、コークス内に散在していた灰粒子がコークス表面に現れ、コークス由来の粉として炉内に集積することでガス通気性を阻害する。また、コークス表面の灰分はコークス間を流れる融液（熔融鉄およびスラグ）と反応することで融液性状（粘性、濡れ性など）を変化させ²⁻⁶⁾、液流れに悪影響を及ぼす要因の一つである。さらに、羽口から吹き込まれた微粉炭由来の灰分と反応することでレースウェイ奥にシェル層が形成され、高炉下部の通気性に大きな影響を与える^{7,8)}。このように、コークス中の灰分は高炉の安定操業に必要な不可欠である炉内通気性に大きな影響を及ぼす要因の一つであるにもかかわらず、コークスの反応過程における灰粒子の挙動については不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、コークスの燃焼およびガス化反応過程における灰粒子挙動およびコークス炭素質構造の変化の基礎的な解明を目的とし、縦型管状電気炉を用いて所定の実験温度およびガス雰囲気下におけるコークスの燃焼実験およびガス化実験を行った。燃焼実験およびガス化実験で得られた反応中断試料の断面組織をデジタルマイクロスコープおよび走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning electron microscope）により観察および画像解析することで、コークスの燃焼・ガス化過程における灰粒子特性について実験的に検討した。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

本研究では、実験試料として実機のコークス炉で製造されたコークスを用いた。コークスの粒径は10~20mmである。試料中の灰分含有量は11.3wt%である。酸化性雰囲気および還元性雰囲気における灰分の熔融特性を表1に示す。

表1 灰分の熔融特性（℃）

Sample	Oxidizing atmosphere			Reducing atmosphere		
	ST	HT	FT	ST	HT	FT
Coke A	1330	1485	1510	1275	1435	1485

ST：Softening temperature, HT：Hemispherical temperature, FT：Fluid temperature

(2) 実験装置および実験手順

コークスの燃焼実験およびガス化実験に用いた縦型管状電気炉の概略図を図1に示す。反応管は内径60mmのアルミナ製の円管であり、反応管の上部と下部には冷却用の水冷ジャケットが装着されている。実験中の試料重量を連続的に測定するために電子天秤が反応管上部に設置してある。電子天秤の底面には、測定物を吊るして秤量できるようにフックがついており、そのフックに白金製のバスケットに入れた試料を吊るしている。ガス流量はマスフローコントローラにより制御している。

実験試料を白金製の試料ホルダーに入れて、所定温度に昇温しておいた電気炉を速やかに試料ホルダーの位置まで上昇させた。この際の雰囲気ガスはN₂ガスである。試料が十分加熱され試料温度が安定し、コークス中の揮発分が十分放出した後、反応を開始させるために、雰囲気ガスを燃焼実験の場合は空気、ガス化実験の場合は

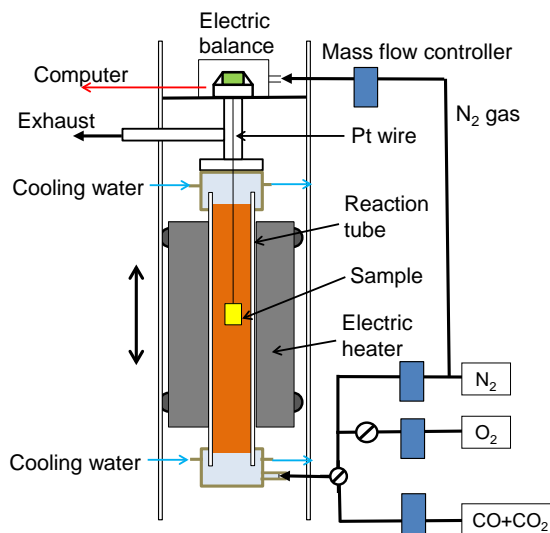


図1 縦型管状電気炉の概略図

CO-CO₂ 混合ガスに切り替えた。反応による重量減少（炭素質の消費）を電気炉上部に備え付けた電子天秤により連続的に測定した。この重量減少よりコークスの反応率（燃焼率、ガス化率）を算出した。反応率は下記の式により定義した。

$$X = \frac{\Delta W}{W_{FC}} \times 100 \quad (1) \text{ 式}$$

ここで、 X は反応率[%]、 ΔW は燃焼またはガス化実験でのコークス試料の重量減少量[g]、 W_{FC} はコークス試料中の固定炭素量 (FC) [g]である。また、所定の重量減少に到達したら、雰囲気ガスをN₂ガスに切り替えて、燃焼反応およびガス化反応を停止させ、反応中断試料を作製した。実験条件を表2に示す。実験温度（炉壁温度）は1673K、雰囲気ガスは燃焼実験の場合は空気、ガス化実験の場合は組成の異なるCO-CO₂混合ガスとした。反応中断試料の反応率は50、80%である。

表2 実験条件

Conditions	Combustion	Gasification
Atmosphere	N ₂ :O ₂ =80:20	CO:CO ₂ =75:25, 50:50, 25:75, 0:100
Gas flow rate	4 L _N /min	
Furnace temperature	1673 K	
Reaction conversions	50, 80 %	

(3) 灰粒子径および気孔率の測定方法

コークスの燃焼・ガス化実験後、実験試料の外観を撮影した。その後、コークスの燃焼・ガス化実験で得られた反応率80%の反応中断試料および実験前のコークス試料をエポキシ樹脂により樹脂埋めし、真空含浸装置にて気泡を取り除くために真空引きを行い、樹脂の固化後、切断・研磨した。SEMによりこれらの断面組織を観察・撮影した。図2に一例として燃焼実験における反応率80%の反応中断試料断面の反射電子画像（BSE：Back-scattered electron）を示す。これは倍率50倍にて観察視野を少しずつ移動させて撮影したBSE画像を組み合わせることによって、コークス試料全体のBSE画像となるように作製したものである。図中で白色部分が灰、明るい灰色部分が炭素質、黒色および暗い灰色部分が空隙および樹脂である。このように得られた観察面のBSE画像を画像処理ソフトにより二値化処理することで灰粒子とその他（炭素質および気孔）を識別できるようにした。図中の二値化画像において、白色部分が灰を示している。この二値化画像を用いて、画像解析により個々の灰粒子の面積を測定し、真球と仮定して灰粒子の体積相当径を算出した。解析に用いた画像の解像度から粒径22μm未満の灰粒子は解析できなかった。また、灰粒子の粒子径測定の方法と同様に、コークス試料の気孔率を測定した。

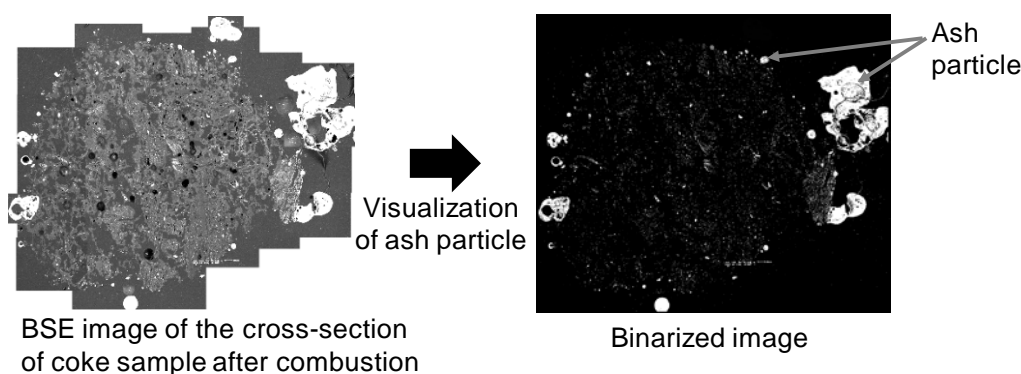


図2 燃焼実験後のコークス断面のBSE画像および二値化画像

4. 研究成果

(1) コークスの燃焼およびガス化過程における試料および灰粒子形状の変化

図3に燃焼・ガス化反応過程のコークスの外観写真を示す。燃焼反応においては、コークス表面に溶融した形跡のある球状の灰粒子が付着しているのが観察された。一方、CO:CO₂=50:50でのガス化反応においては、コークス表面に灰が付着している様子は観察されなかった。このように、本実験条件においては、コークスの燃焼・ガス化の反応および灰粒子挙動が大きく異なることが示唆された。

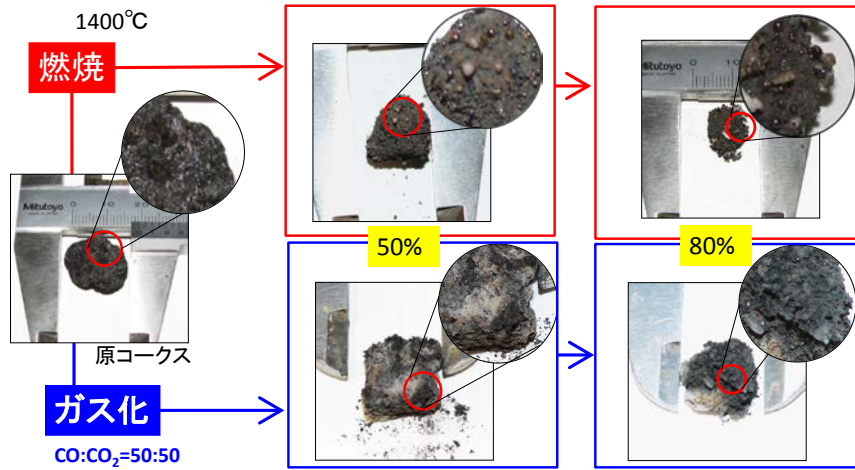


図3 燃焼・ガス化反応過程のコークスの外観写真

図4に燃焼・ガス化反応過程におけるコークス試料表面近傍の断面 BSE 画像を示す。図中で白色部分が灰、明るい灰色部分が炭素質、黒色および暗い灰色部分が空隙および樹脂である。燃焼反応（図4(b)）においては、熔融・凝集した大きな灰粒子がコークス表面に存在しているのが分かる。一方、CO:CO₂=50:50でのガス化反応（図4(c)）においては、一部熔融した灰粒子が存在したが、燃焼反応のような灰粒子の凝集は観察されなかった。

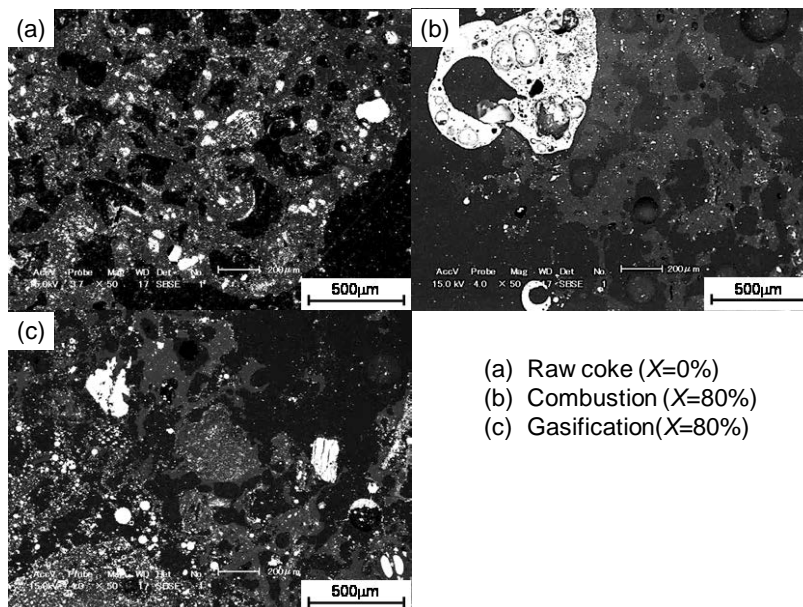


図4 燃焼・ガス化反応過程におけるコークス試料表面近傍の断面 BSE 画像

(2) コークスの燃焼およびガス化過程における試料および灰粒子形状の変化

図5に原コークス(反応率0%)および反応率80%の試料中の灰粒子の粒径別体積割合を示す。また、粒径 100µm以上の灰粒子の体積割合のみエラーバーをあわせて示す。原コークスと比較し、燃焼後のコークスでは粒径の大きな灰粒子(粒径 100µm以上)の割合が増加しており、燃焼反応においてコークス中の灰粒子の凝集が進行していることが分かる。一方、CO:CO₂=50:50でのガス化後のコークスは原コークスと比較して粒径の大きな灰粒子の割合が若干増加した。

図6に原コークス(反応率0%)およびガス組成の異なるCO-CO₂混合ガス下におけるガス化反応過程で反応中断試料中(反応率80%)の灰粒子の粒径別体積割合を示す。また、原コークスおよびCO:CO₂=50:50でのガス化後のコークスにおける粒径 100µm以上の灰粒子の体積割合のみエラーバーをあわせて示す。CO:CO₂=75:25でのガス化後のコークスは原コークスと同じ傾向を示したが、CO-CO₂混合ガス中のCO₂割合が増加するとともに、原コークスと比較して粒径の大きな灰粒子(粒径 100µm以上)の割合が増加しており、燃焼後のコークスと同様にガス化反応においてコークス中の灰粒子の凝集が進行していることが分かる。しかし、灰粒子凝集の進行程度はガス化反応では燃焼反応ほど大きくない。

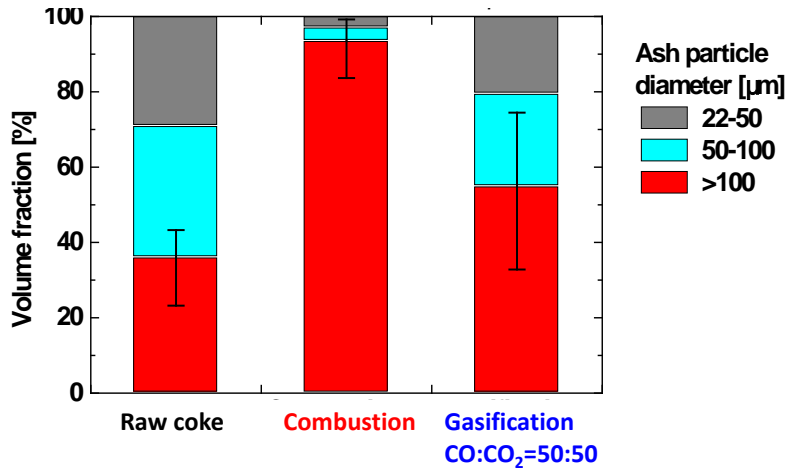


図5 原コークス（反応率0%）および反応率80%の試料中の灰粒子の粒径別体積割合

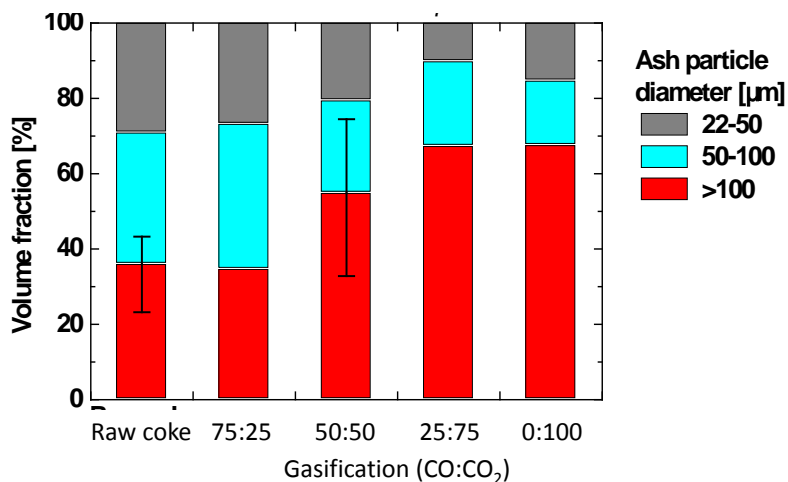


図6 灰粒子の粒径別体積割合への雰囲気ガス中CO₂割合の影響

(3) コークスの燃焼およびガス化過程における炭素質構造の変化

原コークスおよび燃焼後コークス試料の気孔率はそれぞれ約31%および約32%であり、燃焼反応によって気孔率は変化しなかった。一方、CO:CO₂=50:50でのガス化後のコークス試料の気孔率は約40%と原コークスと比較して若干ではあるが増加した。また、実験前後の試料径を測定することで収縮率を算出した。その結果を図7に示す。燃焼では反応率80%における収縮率が約46%であったが、CO:CO₂=50:50でのガス化では約18%に止まった。同じ反応率、つまり、固定炭素の消費量が同じにもかかわらず、試料の収縮率が異なることから、燃焼ではコークス表面で炭素質が消費され、ガス化ではコークス表面のみならずコークス内部の炭素質も消費されることで、燃焼の収縮率がガス化よりも大きくなるものとする。これは燃焼とガス化における気孔率の差異からも示唆される。そこで、表面のみで反応が進行し、その反応に伴い試料径が減少すると仮定した場合の収縮率を計算した理論収縮率を図7に破線で示す。燃焼の場合の収縮率変化が破線とほぼ一致していることから、本実験条件におけるコークスの燃焼反応はコークス表面で進行し、炭素質が消費されていることが分かる。また、CO:CO₂=0:100でのガス化では収縮率が約32%に増加しており、理論収縮率に近づいた。つまり、ガス化反応において雰囲気ガス中のCO₂割合が増加すると炭素質の消費挙動が燃焼反応における炭素質の消費挙動に近づくことが推察できる。

これらのことから、燃焼およびガス化反応過程におけるコークスの灰粒子挙動が大きく異なり、燃焼反応の方がガス化反応と比較して反応過程における灰粒子の凝集が顕著であることが示唆された。この灰粒子挙動の差異は、燃焼反応およびガス化反応における炭素質の消費のされ方の相違に起因するものと推察する。燃焼の場合、1673Kでは燃焼速度が非常に速く、燃焼反応がコークス試料の表面で進行する。これにより、コークス表面の炭素質が消費され、さらに反応熱により局所的に温度が上昇し、それに伴い溶融した灰粒子同士が凝集する。その結果、燃焼反応の進行に伴い、表面近傍の灰粒子径が増加する挙動を示す。一方、ガス化の場合は、1673Kではガス化速度が遅く、ガス化反応がコークス試料内部の気孔壁表面でも進行し、コークス内部の炭素質が均一に消費される。一部の溶融した灰粒子同士は凝集するが、灰粒子の周囲に炭素質が存在しているため、灰粒子同士の凝集が困難となる。また、雰囲気ガス中のCO₂割合が増加すると燃焼反応における炭素質の消費挙動に近づくため、溶融した灰粒子同士の凝

集が進行しやすくなる。

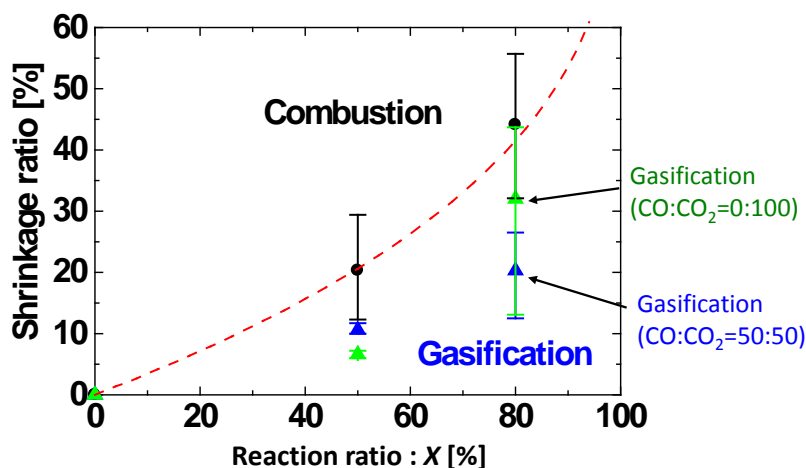


図7 燃焼およびガス化反応における試料収縮率

<引用文献>

- ① T. Ariyama and M. Sato, ISIJ International 46(2) (2006) 1736-1744.
- ② K. Ohno, S. Tsurumaru, A. Babich, T. Maeda, D. Senk, H. W. Gudenau and K. Kunitomo, ISIJ International 55(6) (2015) 1245-1251.
- ③ T. Matsui, N. Ishiwata, Y. Hara and K. Takeda, ISIJ International 44(12) (2004) 2105-2111.
- ④ M. W. Chapman, B. J. Monaghan, S. A. Nightingale, J. G. Mathieson and R. J. Nightingale, ISIJ International 47(7) (2007) 973-981.
- ⑤ F. McCarthy, R. Khanna, V. Sahajwalla and N. Simento, ISIJ International 45(9) (2005) 1261-1268.
- ⑥ F. McCarthy, V. Sahajwalla, J. Hart and N. Saha-Chaudhury, Metall. Mater. Trans. B 34B (2003) 573-580.
- ⑦ J.-K. Chung and N.-S. Hur, ISIJ International 37(2) (1997) 119-125.
- ⑧ Y. Shen, T. Shiozawa, P. Austin and A. Yu, Minerals Engineering 63 (2014) 91-99.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- ① 植木 保昭, 成瀬 一郎, 手島 光基, 義家 亮, コークスの反応進行に伴う灰粒子特性の変化、日本鉄鋼協会第177回春季講演大会、東京電機大学 東京千住キャンパス、東京、2019年3月21日
- ② 手島 光基, 植木 保昭, 義家 亮, 成瀬 一郎, コークスの反応過程における灰粒子特性に及ぼす温度の影響、日本エネルギー学会第55回石炭科学会議、北九州国際会議場、北九州、2018年10月29日
- ③ Yasuaki Ueki, Koki Teshima, Ryo Yoshiie and Ichiro Naruse, Ash Particle Behaviors during Combustion or Gasification of Coke, The 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Sapporo convention center, Sapporo, September 26, 2018

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：植木 保昭

ローマ字氏名：(UEKI, yasuaki)

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：未来材料・システム研究所

職名：准教授

研究者番号 (8桁)：90552654