

討2

コークスの熱間性状

日本鋼管 技術研究所 ○宮津 隆

奥山 泰男

柳内 衛

福島 勤

京浜製鉄所 伊沢 哲夫

1. 緒言

高炉内におけるコークス性状変化の状況及びその変化の原因が解明されれば、コークスの製造技術、高炉操業技術の著しい進歩、改善が期待される。高炉内における通常コークスの性状変化状況については、近年高炉の解体調査などにより、かなり多くの情報が得られているが、特に成型コークスについてはまだ情報が少ないように思われる。

一方、通常コークスの高炉内劣化要因については、解体調査結果などから、

- ①ソリユージョンロスによる劣化
- ②熱的劣化
- ③アルカリによる劣化
- ④その他の無機化合物による劣化
- ⑤機械的応力による劣化

などが考えられ、実験的検討により、かなり定量的な解明が進められている。^{2)~4)}

本報告では、高炉内のコークス性状変化については、成型コークスに関する知見も、高炉内のコークス劣化原因については、通常コークスについての上記の、③の要因のみに限定していくつかの知見を紹介することにした。

2. 成型コークスの高炉内挙動

川崎製鉄、3BF解体調査時に、成型コークスを通常コークスに混合し、5キップずつ装入しその炉内挙動を見た。この成型コークスは、冷間成型し静置乾燥したもので、主な性状を表-1に示す。通常コークスと異なる点は、気孔率が低いこと、JIS反応性が高いこと、高密度が高いことである。ところがJIS反応性は高炉内に入るだけで鉄分等が付着し正触媒として作用するためか、さらに高くなるが、通常コークスも同様の向上を示しており、結果としては両者の差は僅かに残っている。図-1に成型コークスの炉内の存在比率を示すが、次のことが言えよう。

(1) 通常コークスより落下速度が早い

(2) 炉壁に近い部分にその傾向が強く炉底あるいは炉内下部の障害物の中には侵入した形跡は観察され

ブリケットサイズ	装入前	%炉上部(2BF)
DI ₁₅ ³⁰	43×61×58	—
DI ₁₅ ³⁰	96.2	94.8
DI ₁₅ ¹⁵⁰	85.0	83.7
N ₂₅ (1500°C)	81.8	—
CO ₂ 反応後 DI ₁₅ ³⁰	92.9	92.6
DI ₁₅ ¹⁵⁰	78.6	77.0
塊コークス反応性	7.43 %	11.64 %
JIS反応性	36.2 %	42.9 %
E _f	0.413	0.524
MSI ₂₈	20.5	23.5
MSI ₆₅	44.0	43.5
Ash	9.82 %	9.89 %
VM	0.93 %	1.51 %
耐圧強度	700 kg/cm ²	756 kg/cm ²
気孔率	26.8	28.0

表-1 成型コークスの性状

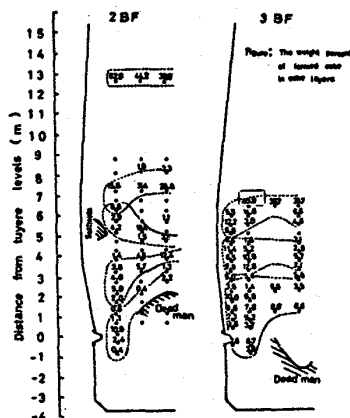


図-1 成型コークスの炉内分布

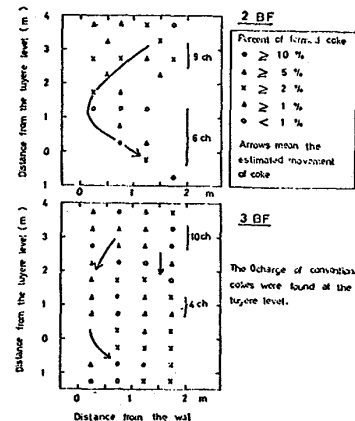


図-2 羽口付近の成型コークスの分布

す。その表面に沿って移動している。

(3)従って炉下部に移行するに従い、その存在比率は低下しなく分散される傾向がある。

図-2に羽口周辺部の成型コークスの比率を示したが、レースウェイ上方から流れ込み、中心の方に吹きつけられる様子が判る。成型コークスを装入して通常コークスの層は羽口レベルに達していないにもかかわらず、成型コークスが既に羽口先に見え出されるのは上記降下速度が大なる故であろう。しかし、どの羽口先にも成型コークスが存在したかという点、そうではなく、成型コークスの到達していない羽口もいくつか観察された。高炉内での性状分析結果は図-4に示される。耐圧強度、トロンメル強度、破砕度いずれも羽口上5m付近から劣化しはじめている。破砕度については、高炉装入前では、90%個以上のものは5%程度であったが高炉に装入されると40%台に低下しており、装入時の機械的破砕はタンブラーで120回転程度と推定される。参考のためにストッフラインから羽口先までの間は、成型コークスの強度変化も無視すると500回転程度と同様にして推定される。気孔率は28%からほとんど増加していない。JIS反応性は炉下部で通常コークスは著しく増大するが、成型コークスのJIS反応性はあまり高くない。これは(1)式のようにJIS反応性は、付着した無機化合物が正触媒として作用するため、気孔率の高い通常コークスの方が内部まで無機化合物が侵入するためと考えられる。

$$\text{反応性(JIS)} = 50.76 + 5.569(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O in coke}) + 6.563(\text{MgO in coke}) + 0.696(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ in coke}) + 0.931(\text{CaO in coke}) \dots\dots (1)$$

$$r^2 = 0.657 \quad (\text{炉下部通常コークス } n=68)$$

成型コークスの灰分の増加は約2%程度しかないので、通常コークスに7%も増加している差から明白である。気孔率の低い成型コークスは表面にしか無機化合物が付着しないから、ためと考えられる。羽口上5m付近からの強度劣化が何に起因し、どの劣化要因がどの程度起っているか耳でとるために3BF炉下部の通常コークスについて重回帰分析を行った。

$$DI_{\text{3BF}} = 92.1 - 0.1(L_c) - 0.04(\text{Ash}) - 0.33(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 0.77(\text{CaO}) + 0.05(\text{MSI}_{65}) \dots\dots (2)$$

元	28.69%	17.92%	3.98%	1.08%	41.3%
α	19.18	4.14	1.75	1.20	5.07

寄与率が低いが、各々の各要因の DI_{3BF} に及ぼす割合 (ΔDI_{3BF}) を見ると、熱的劣化度 (L_c) と無機化合物による劣化度 $(\text{Ash}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO})$ は各々、1.92と1.67であり、ほぼ同じレベルにあることが解る。成型コークスの場合は、無機化合物の増加が小さいので熱的劣化度の比重がより大きいであろうし、 ΔDI_{3BF} の絶対値も小さく、していることが示唆される。MSI₆₅は、ソリューションロス量を知る代用因子として用いたが寄与率は非常に小さかった。ソリューションロス量の温度依存性が高いために L_c の項に含まれていることも考えられるが、他のソリューションロス量を正確に知る特性値を見い出さなければならない。

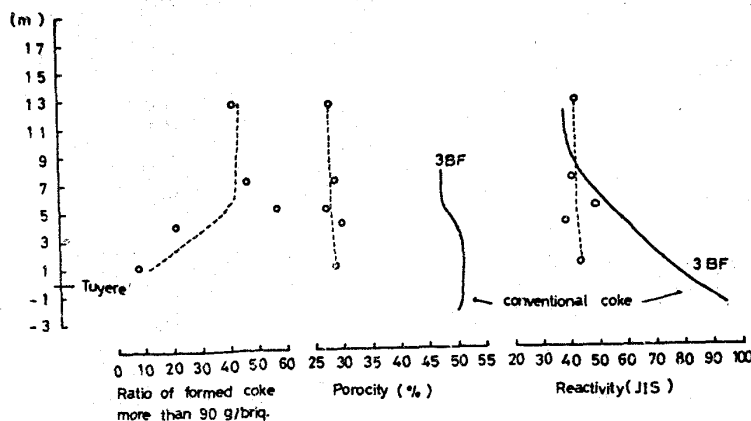


図-3 成型コークスの性状変化 (I)

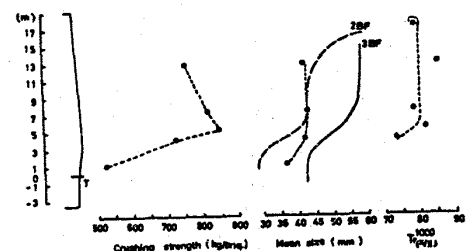


図-4 成型コークスの性状変化 (II)

3. 熱間ドラム強度

コークス性状と CO_2 反応劣化度あるいは熱的劣化度がどのような関係にあるかは、高炉内でのコークス劣化をいさくする上に有用であることは緒言で述べたが先ず通常コークスについて述べ、次に成型コークスについて述べる。

3-1 通常コークスの場合

コークス性状を変動させるために原料炭性状および粒度を変え、8種類のコークスについて CO_2 反応劣化度、 CO_2 反応熱的劣化度、熱的劣化度を測定した。熱的劣化度は当社で開発した、 1500°C の熱間ドラム試験装置を用い、 CO_2 反応劣化度は、大型 CO_2 反応後強度の変化によつた。 CO_2 反応熱的劣化度は CO_2 処理と大型反応性装置で処理したサンプルを、熱間ドラムで測定したものである。図-5に各々の劣化度と平均反射率($\bar{R}_0$)と最高流動度(MF)との関係を示す。劣化度が小さいコークスは、高 $\bar{R}_0$ 、高MFの配合炭に限定されている。石炭粒度については、顕著な差が出ていないが微粉精しの方が劣化度が大きくなるようである。例えば CO_2 反応劣化度(ΔDI 以下)は -3mm 70%では2.11に対し、

-3mm 90%の方は3.1と僅かに大きい。またイナート含有量を見ると、図-6に示すようにイナート質が多いと劣化度が小さくなっている。こういった石炭の性質から劣化度を説明できるのは乾燥条件が同一のコークスに限られる。望ましくは乾燥条件も含め、コークス性状を説明できるとよい訳である。コークス性状の特性値として反応有効係数(E_f)を検討すると、図-7に示すように比較的高度の相関があった。但し E_f は次の式で定義した。

$$E_f = (dR/dt) / (dr/dt) \quad (2)$$

(dR/dt): 塊コークスの CO_2 との反応速度

(dr/dt): 粉末状コークスの CO_2 との反応速度

dR/dt は大型反応装置で求め、 dr/dt は便宜的にJIS反応装置で求めた。また大型反応装置での CO_2 との反応量(R)もコークス性状の一つで劣化度との相関がある(図-8)。これをさらに精度よく劣化度を推定する意図から、 CO_2 と塊コークスが反応する時のコークス粒子内で反応するカーボン量(ϕ)で層別してみた。実際にコークス塊を1個ずつ求めるのは困難なので、ユード吸着により有効表面積(A')を測定した。 $E_f \propto \phi \cdot A'$ であることを利用し、 E_f/A' を ϕ の代りに用いたが、反応劣化度を1とすると、熱的劣化度は0.5で、 CO_2 反応熱的劣化度は1.5程度を示し、ほぼ加減性が成立し、劣化度が左右される石炭の特性因子も同一であるように見られる。しかし本当にそうなのかと思ひ詳細に検討してみると異常値がいくつか存在する。これが、まだ熱間ドラム強度の検討と続けなければならぬ理由の一つでもある。図-9に示すように、 CO_2 処理と熱処理によって気孔率、JIS反応性、マイクログ

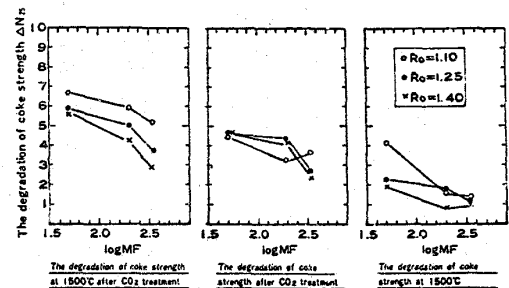


図-5 通常コークスの CO_2 反応および熱的劣化

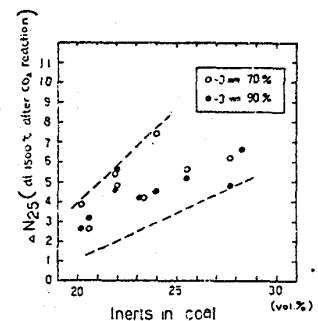


図-6 イナート量の影響

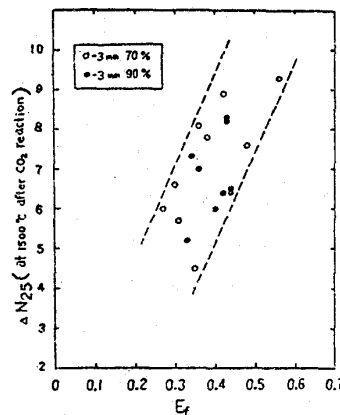


図-7 E_f と CO_2 反応熱的劣化度

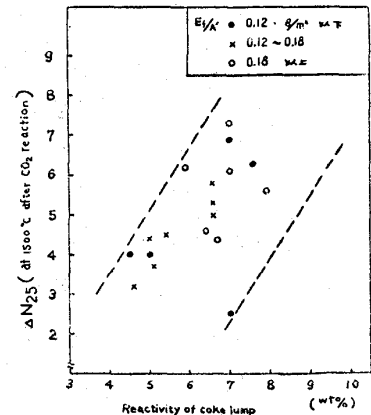


図-8 塊反応性と CO_2 反応熱的劣化度

強度の変化は各々異なる。気孔率の増加度と、ドラム劣化度とは傾向が一貫しているが、詳細にデータを見ると、気孔率の測定精度が悪く、コークス性状の変化を示す適切な特性値とは言えない。

人造粘結炭については、特に項目を設けないが、良質の人造粘結炭を添加したコークスの CO_2 反応劣化度は低い。人造粘結炭を流動度の補充材と考えて、国内炭と比較すると人粘の方がよりすぐれたコークスである。

3-2 成型コークスの場合

成型コークスの場合、石炭性状から劣化度を推定するのは、乾留条件の要因が大きく左右するので困難である。今までに入手した成型コークスについて、コークス性状と劣化度との関係を見た。図-10に塊反応性(R)と CO_2 反応劣化の関係を示す。同じ反応量の通常コークスと成型コークスと比較すると、成型コークスのいくつかは劣化度がやや高い。恐らく通常コークスと同様のコークス構造になれば、そういった差はなくなるが、これを端的に示したのが図-11である。図9 CO_2 反応熱処理による性状変化

JIS反応性が低いにもかかわらず、塊反応性は高い値を示している。従って、反応有効係数で CO_2 反応劣化を見ると図-12に示すようになる。通常コークスに類似した傾向を示すものもあるが、説明できない成型コークスはいくつか存在する。

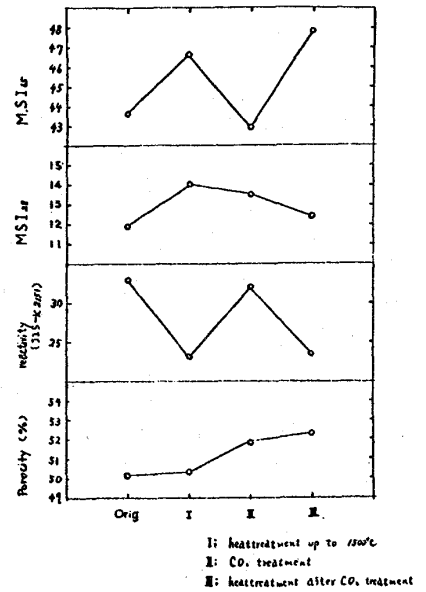


図9 CO_2 反応熱処理による性状変化

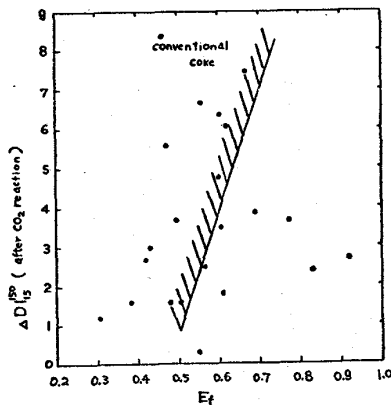


図-10 成型コークスの反応量と劣化度

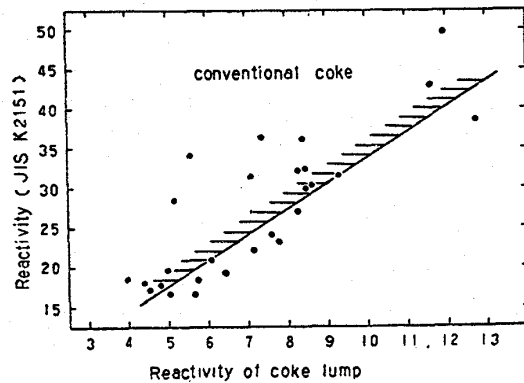


図-11 成型コークスの塊反応性とJIS反応性

文献

- 1) 佐々木寛太郎他 鉄と鋼 62 (5) P580 1976
- 鎭 充 他 ibid 62 (5) P495 1976
- 山口徳二他 ibid 61 (4) S403 1975
- 梶川脩二他 ibid 61 (4) S402 1975
- 小島瑞次郎他 ibid 62 (5) P570 1976
- 井田四郎他 選集誌 50 P645 1971 他
- 2) 井田四郎他 コークスサイエンス 21 (4) P252 1972
- 3) 宮津隆他 鉄と鋼 62 (4) S27 1976
- 4) 小西行雄他 ibid 63 (4) S81 1977

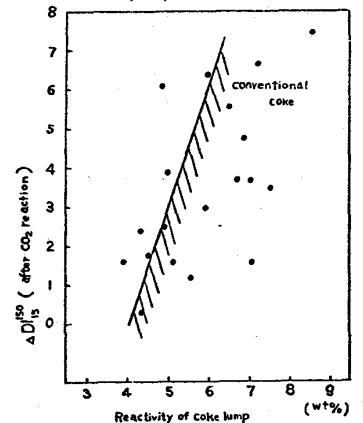


図-12 成型コークスの E_f と CO_2 劣化度