

討3 コークス性状と反応にもとづく細粒化について

新日本製鐵株式会社基礎研究所 ○中村正和 小島鴻次郎 原行明

1 緒 言

高炉滴下帯以下の部分では、ほとんど唯一の固相としてコークスの充填状態が通気性や通液性を支配している¹⁾。ここでは炉内におけるコークスの問題を主として反応の側面から考察する。

なお、本報告において成型コークスについての研究結果を引用したのは、考察の便利さのため性状に顕著な差を有する1例として選択したまでであって、成型コークスの優劣を議論すること自体が目的ではない。

2 高炉炉況とコークスの粉化現象

図. 1 は、堺2高炉における成型コークス使用試験中の炉体熱負荷の経時変化を示している²⁾。この図から、成型コークスの装入に伴って、炉体熱負荷が炉の下部から順次上昇していることがわかる。

一方、この試験期間中の休風を利用して、羽口コークスサンプラー（口径300φ）により、レースウェイおよび炉内部の試料を採取した³⁾。図. 2 に採取試料の外観状態と粉

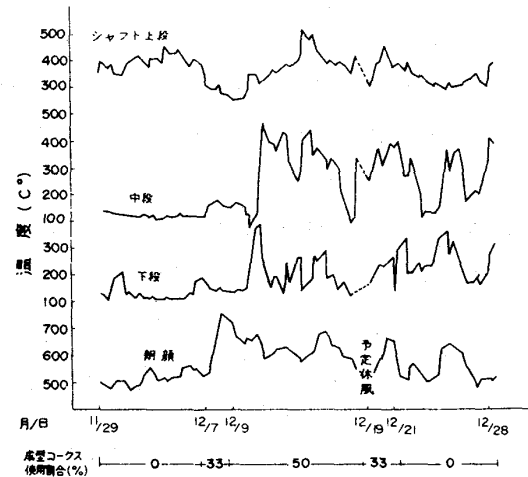


図. 1 成型コークス使用試験期間

のステープ前温度の推移

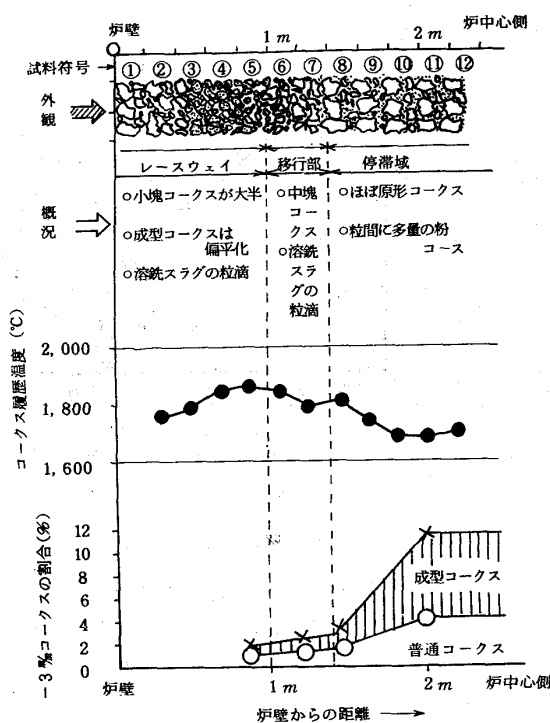


図. 2.1 成型コークス50%使用(12/19採取)

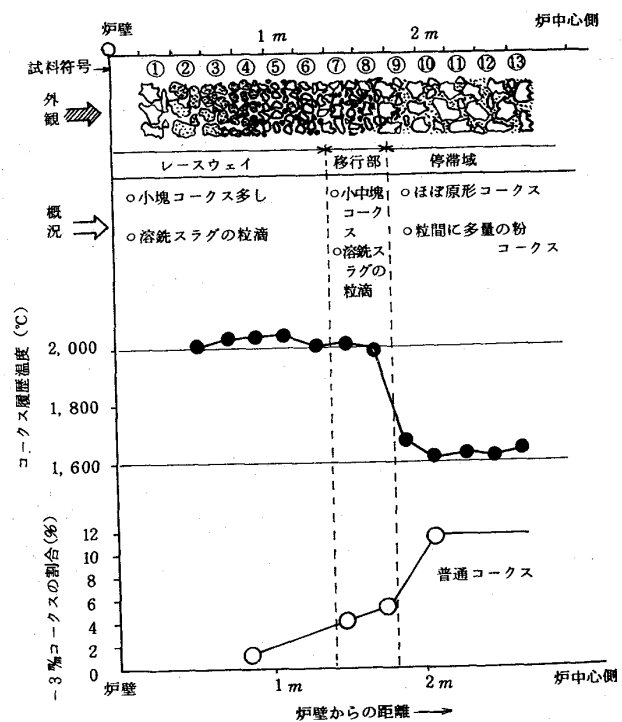


図. 2.2 普通コークス使用(12/29採取)

図. 2 各種採取位置におけるコークスの性状

率および黒鉛の結晶化度から推定した炉内コークスの履歴温度分布を示した。休風によりレースウェイ上部より落下した羽口寄りの粗粒コークスの奥に、粉率の高い部分が存在し、成型コークス使用に伴って ①レースウェイが縮小すること ②コークス履歴温度分布が平坦化することなどが注目される。

従来、モデル実験炉により、レースウェイにおけるコークスの粉化とその蓄積により、レースウェイ形状の変化ひいてはガス流れの周辺流化が報告されており、^{4) 5)} 図. 1, 図. 2 の事実は正にこの実験結果と対応する。

3 コークスの細粒化と組織構造にもとづく選択性

上記羽口サンプラ採取試料につき、このコークスを構成している原料石炭組織の量比を図8に示した。

この図から、炉中心寄りの部分に存在する微粉中に無煙炭およびイナータ成分が濃縮していることがわかる。

写真に示したように、羽口採取成型コークスの顕微鏡写真によれば、無煙炭などイナータ成分が鋭角をなして殆んど反応の影響が認められないのにもかかわらず、これらを融着によって統合していたボンド部分の消耗が著しいことがわかる。

これらの点から、成型コークスは、レースウェイにおいて表面からの剝離による微粉発生により細粒化すると考えられる。このようにレースウェイ周辺から回収されたコークスにおいて反応履歴に差異が認められる事実から、高炉内の比較的溫度の低い（反応律速）領域において既にコークスの劣化が進行し、これが急激な燃焼（熱歪）と高速運動（衝撃）を伴うレースウェイにおける細粒化の原因となっていることが推測される。

一方、図4に示した、各種炭材を使ったモデル燃焼炉でのレースウェイ実験では、レースウェイ内コークス粉率が結合の様式で層別された見掛け密度で整理できるところから、粉化性には結合接点の量（面積）あるいは反応界面積といった幾何学的要素を考慮する必要があると言える。

さらに、既に報告したように、レースウェイにおけるコークスの粉化現象（あるいは蓄積現象）は送風側の条件によっても支配され、送風に対するO₂ 富化によりレースウェイ粉率は高くなり、水蒸気添加によって減少する。⁶⁾

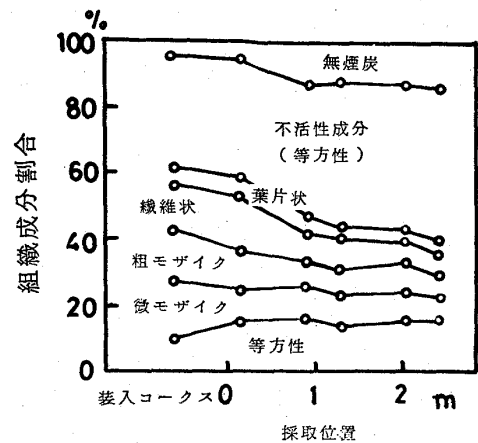
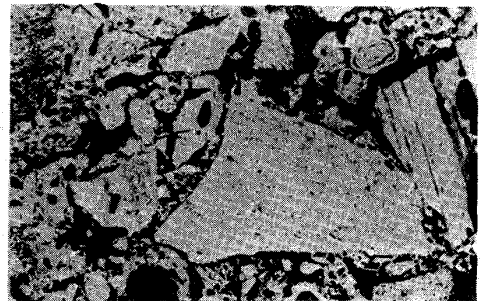


図. 3 採取位置による

コークス組織の変化 (12/19採取)



成型コークス写真

400μ

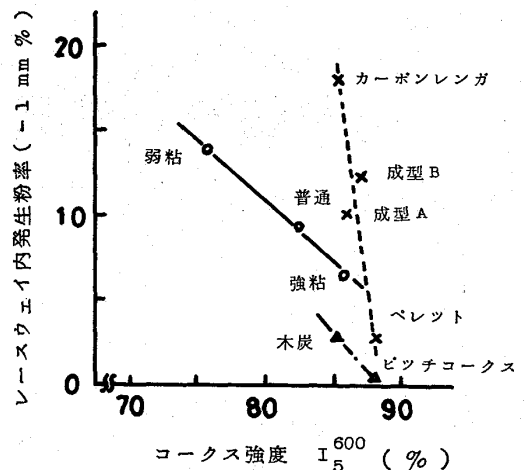


図. 4 コークス回転強度

とレースウェイ内発生粉率

図. 5はレースウェイ内反応をコークスの燃焼速度を考慮してモデル化したものである。⁷⁾ ①熱風によるコークスの燃焼と吸い込みによる炉内ガスの燃焼を併発反応と置くこと、②生成した CO_2 ガスがソリューション反応によって CO ガスになる過程はコークスの反応性に依存する、などの仮定を置いてシミュレーションを行なうと、図. 6に示したように実測値をよく説明する。このモデルに従えば、図. 2に示した、レースウェイ内コークスの履歴温度分布の相違は次のように説明される。つまり、レースウェイ温度は吸熱を伴うコークスソリューションロス反応速度によって支配されるから、粉の発生が多かったと見られる成型コークス50%使用中のレースウェイでは、反応面積の増加によりレースウェイ温度が低下すると共に、反応がレースウェイ空間で終結するためガスは充填層中へ突入しても温度は変わらず平坦な温度分布になる。これに反して普通コークスでは、見掛の反応性が低いためレースウェイ内雰囲気は CO_2 のままで推移し、したがって高温であるが、コークス層へ突入すると急激にソリューションを起して温度が低下する。このように考えてくると、この2つのケースにおける粉の発生機構は必ずしも同一でないことになる。前者は運ばれて来て蓄積したものであるのに対して、後者はその場所で発生し、かつ消滅の可能性を有することになる。

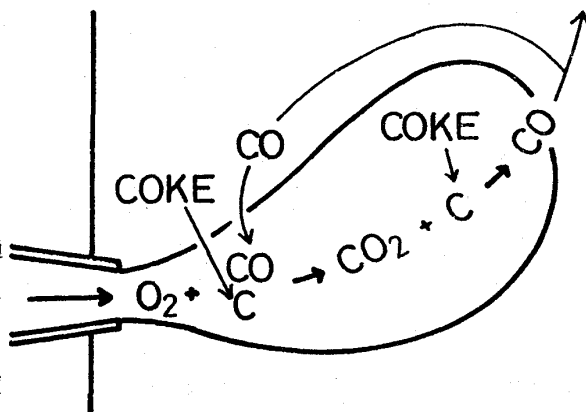


図. 5 レースウェイの反応モデル

4 燃焼粉化性の定量化について

レースウェイの研究を通じて、粉化現象がクローズアップされたが、これは従来のコークス試験法では評価が困難であった。そこで、レースウェイを想定した試験法として噴流層による評価を試みた。⁸⁾

図7は、各種炭材を $1,200^\circ\text{C}$ の CO_2 を含んだガスで流

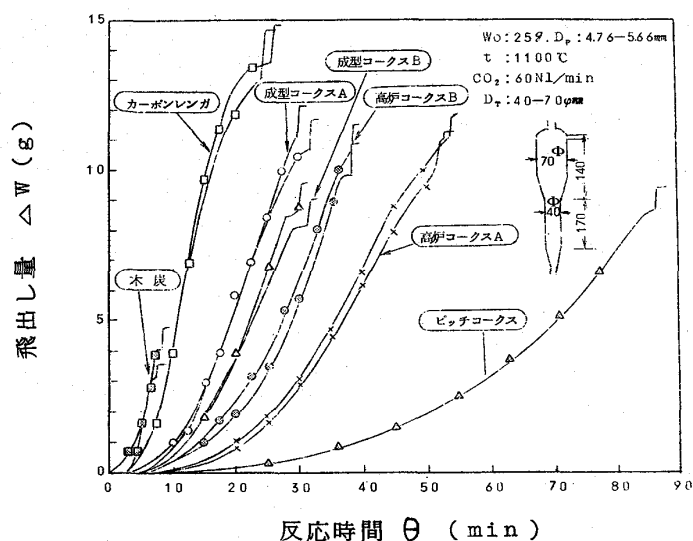


図. 7 燃焼粉化実験における飛出し量曲線

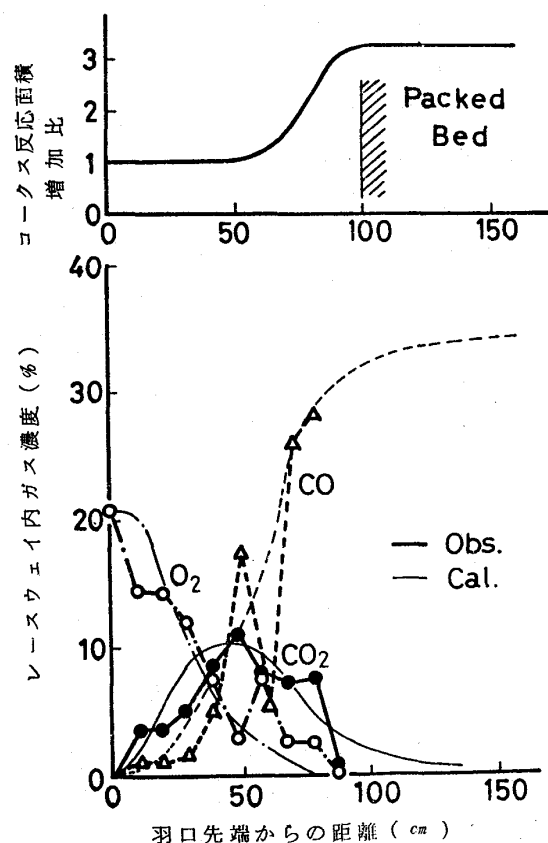


図. 6 レースウェイ内ガス濃度分布

動化し、反応の結果細粒化して系外へ飛出したコークスの時間的累積値を示している。
この図から、イナー特組織を少量のバインダーで結合したものは、粉化が速いことがわかる。

5 反応機構に対する微視的接近の試み

先に述べたように、炉内におけるコークスの劣化は、組織によって、あるいは結合様式によって若干の差が存在するようにみえる。また、結合様式も、石炭まで戻れば溶融成分の質と量の問題に還元されるから、結局、殆んどの問題が乾留前の構成石炭組織に依存することになる。このことは冷間強度の場合と同様、反応性に関する問題も石炭組織を手掛りに整理をすることの可能性を示唆する。コークス化した単味炭の反応性を、石炭中のイナー特成分量で層別しながら、平均反射率に対してプロットすると図8が得られる。⁹⁾ イナー特成分 (コンクリートにおける砂利) 一定の条件では、一般に反射率の増大に対応して反応は低下する。

(ただし、イナー特量が少ないときには最小値を有し、再び上昇)
有機高分子材料である石炭の反射率は、その分子構造と密接な関係があるから、これを乾留したコークスの構造に影響を与えていることは容易に想像できる。

図9は、ピッチコークスと成型コークスにおける熱処理温度と1,000℃におけるCO₂によるガス化速度の関係を示している。通常、黒鉛化の進行に伴いガス化速度は遅くなるとされているが、この成型コークスの場合処理温度1,800℃で最大値を持つ。一方、図10は、上記試料に対するESR吸収曲線であるが、明らかに異なった吸収を示し、その処理温度依存性が先述のガス化速度のそれと全く一致することがわかった。ESR吸収ピークに対応するカーボン中の電子状態がどのようなものであるかは明らかでないが、活性炭などにおける挙動との類推から反応界面の活性に何らかの寄与をなしているものと思われる。¹⁰⁾

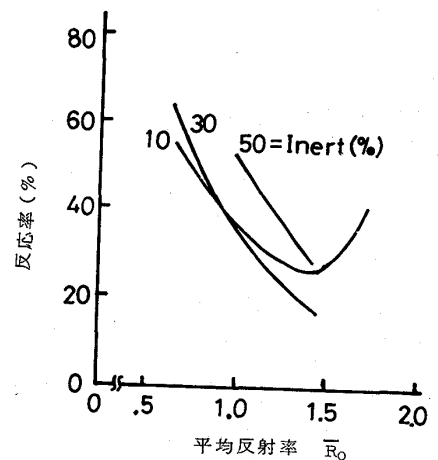


図8 乾留前石炭反射率
とコークス反応性

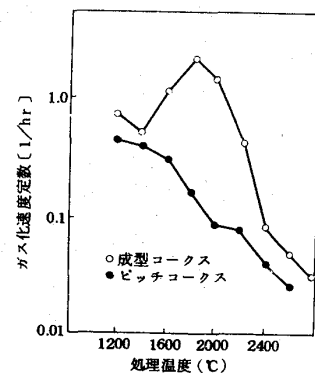


図9 ガス化速度におよぼす
熱処理温度の影響

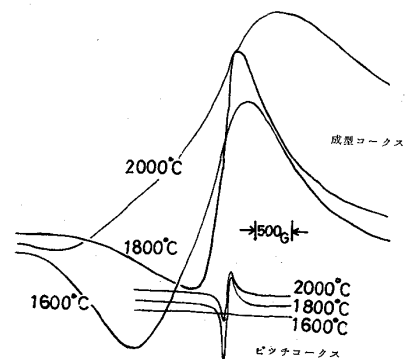


図10 コークスのESR吸収曲線
におよぼす熱処理温度の影響

文 献

- 1) 89回鉄鋼協会大会討論会 (1975)
- 2) 新日鉄堺; 48回製鉄部会 (1976)
- 3) 新日鉄堺; 51回製鉄部会 (1977)
- 4) 近藤, 中村, 杉山, 鶴野; 1) に同じ
- 5) 赤松, 羽田野, 神田, 他; 1) に同じ
- 6) 中村, 杉山, 鶴野, 原; 鉄と鋼 63 § 33 (1977)
- 7) 中村, 杉山, 鶴野, 原; 鉄と鋼 62 § 39 (1976)
- 8) 新日鉄基礎研; 第13回コークス部会 (1976)
- 9) 発表準備中
- 10) 坂輪, 小島, 原; 第4回炭素材料学会年会 (1977)