

討 3

コークスの熱間性状と高炉操業について

日本钢管㈱技術研究所

○奥山 泰男

宮津 隆

福山製鉄所

岸本 純幸

1. 緒 言

高炉に、ある一定値以下のドラム強度指数をもつ低強度コークスを装入すると、炉况が悪化し、安定生産を阻害することは、よく知られている事実である。しかしながら、その原因については、コークスの細粒化、粉化によって通気性、通液性が著しく阻害されるという定性的な説明がなされているにすぎず、必ずしも十分な定量的説明がなされているとは言えない。高炉に装入された塊コークスの細、微粉化度の変化が、高炉操業へどのような影響を及ぼすかを定量的に論じる場合、少なくとも塊コークスが劣化する位置とその劣化原因を明確にする必要がある。本稿では、羽口レベル上3~5m付近から生じる顕著な細粒化現象に焦点を絞り、解体調査および操業解析結果について述べる。

2. 高炉内におけるコークス劣化現象

高炉解体調査および羽口先コークス性状調査に基づく高炉内でのコークス性状変化は、既に報告しているので詳細は省略するが^{1)~3)}、高炉に装入されたコークスは、Fig 1に示すようにシャフト部でスタビライズされ、多少の粒径低下と若干のドラム強度向上を示す。その後もコークスは、少しづつドラム強度低下と粒径低下を経た後、炉下部（羽口上3~5m以下）において急激な粒径低下と強度低下を示す。高炉内の諸現象の温度依存性が強い事は、よく知られているが、コークスにとっても例外ではない。この炉下部での劣化をより詳細に検討すると、Fig 2に示すように、コークスの結晶子の大きさ（Lc）が、30~35Å以上の領域でマイクロ強度（MS I₆₅）が低下している。装入コークスを実験室で窒素雰囲気下で熱処理した場合のLcと処理温度の関係（Fig 3）から判断すると約1300°C付近からMS I₆₅の低下が始まっている。コークス類の強度低下は、1200°C以上で観察されており、その低下理由に黒鉛化の進行・微小亀裂の発達が挙げられている^{4), 5)}。一方、コークス中の無機化合物も温度依存性が強く、その揮散等に伴う劣化も考えられる。一例としてコークス灰分中のAl₂O₃含

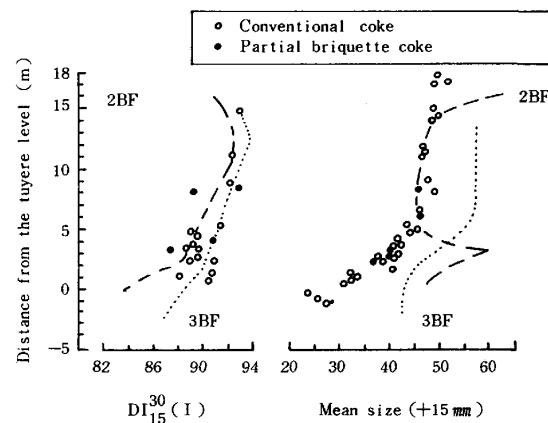


Fig 1 Variance of Drum Strength and mean Size of Coke in the Blast Furnace (Tsurumi no. 1)

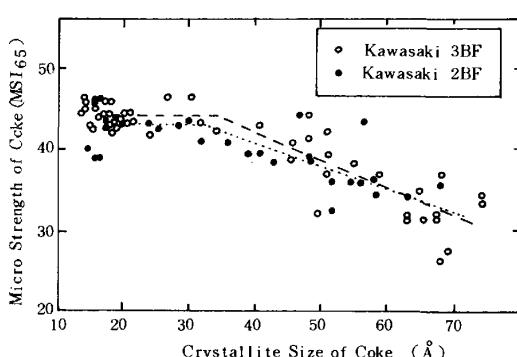


Fig 2 Influence of Crystallite Size of Coke on the Micro Strength (MS I₆₅) in Blast Furnace

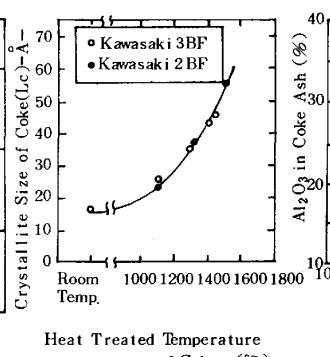


Fig 3 Variance of Crystallite Size of Coke with H.T.T.

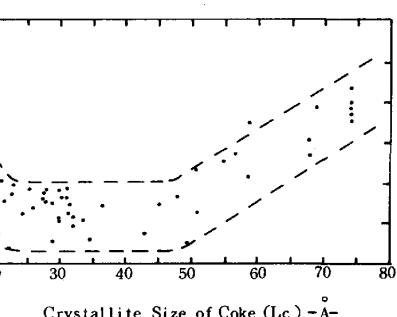


Fig 4 Relation between Al₂O₃ in Coke and Crystallite Size of Coke in the Blast Furnace (Kawasaki No. 3 BF)

有率と L_c の関係を Fig. 4 に示した。20 Å までは、各種無機成分がコークスに付着するため Al_2O_3 含有率は減少しているが、 L_c が 50 Å 以上になると再び Al_2O_3 含有率が増加しているのは、高炉内を循環している成分を含む付着物がコークスから揮散するためであろう。実験室で高炉用コークスを熱処理すると、 Al 成分は、約 1700 °C (L_c で 80 Å) までは、コークス塊からほとんど揮散しない。⁶⁾ この結果を高炉内に適用できると仮定して、コークス灰分中の各成分を Al_2O_3 で割った値の傾向を Fig. 5～7 に示した。MS I₆₅ と同様に、 L_c が 30 Å 以上で急激な変化を示しているのは SiO_2 と CaO である。アルカリ化合物は、含有率の最大値が 30 Å よりも低温にシフトしている他、最大含有量が実験室でコークスの強度劣化が観察されるレベルよりも低い値である。⁷⁾ ことから、アルカリ化合物による劣化の可能性は少ないと思われる。また、高炉内で 1300 °C 付近は、融着帯レベルに相当し、融着帯での鉱石層の還元率が 50～70 % である事⁸⁾ を考慮すると、1300 °C 以上でも相当量の CO_2 が発生し、コークスの CO_2 反応劣化が進行することが考えられる。このため、コークス塊が高炉のどの位置でどの程度のソリューションロス反応を受けているかを確認する方法として、解体高炉から得られたコークス中の Al 成分が、1700 °C までは不变であるとの仮定のもとに、次式により直接コークス塊のガス化率を求めた。

$$\text{ガス化率} = 1 - \frac{1}{ax} \left\{ \frac{10000b}{Y} - 100b \right\}$$

ただし

x : コークス灰分中の Al_2O_3 (%)

Y : コークス中の灰分 (%)

a : 装入コークス塊 100 kg に含まれるコークス量
(無水無灰ベース, kg)

b : 装入コークス塊 100 kg に含まれる Al 成分量
(Al_2O_3 換算, kg)

ガス化率の分布を示すには適切でないが、Fig. 8 に川崎 2 BF のコークスのガス化率と L_c の関係を示した。30 Å までにコークスの約 20 % が既に反応しており、実際にコークス強度が低下している 30 Å 以上の領域で CO_2 と反応するコークス量は少なく 10 % 以下である。 CO_2 との反応温度が高いことおよび高炉内ではコークスの反応性が著しく高くなっている (Fig. 9 参照) ため、ソリューションロス反応は、コークス塊の表面に限定されていると考えられ、コークスの 30 Å 以上の領域での CO_2 反応劣化は、非常に少ないものと判断される。

3. 炉下部でのコークス劣化度低減の試み

(1) 高炉操業条件の変更

炉下部でのコークスの劣化を少なくする手段として、30 Å 以上の高温領域を小さくする方法のほか炉

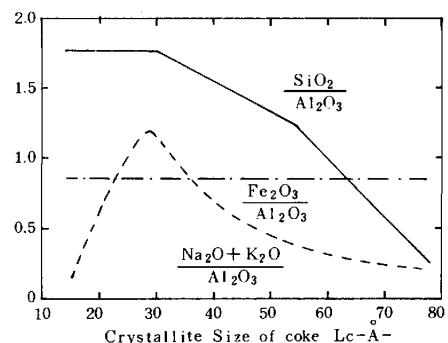


Fig. 5 Variance of Coke Ash Components in BF(I)

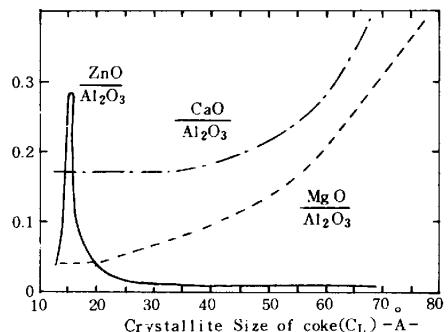


Fig. 6 Variance of Coke Ash Components in BF(II)

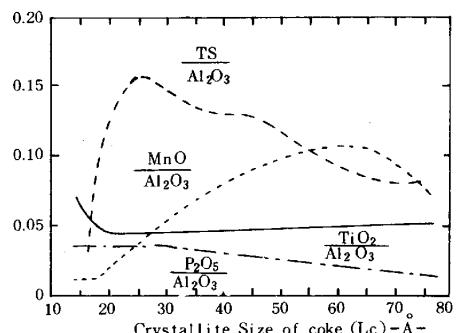


Fig. 7 Variance of Coke Ash Components in BF(III)

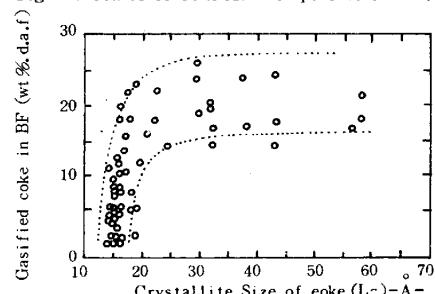


Fig. 8 Relation between the Estimated Ratio of Gasified Coke and L_c in Kawasaki no. 2 BF.

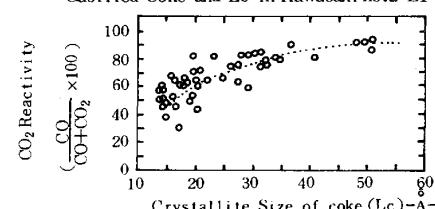


Fig. 9 Increase of JIS Reactivity of Coke in Kawasaki no. 3 BF.

下部の温度レベルを低下させる方法等が考えられる。福山3BFの低燃料比操業時⁹⁾に、燃料比の低下と共に高炉内でのコークス劣化度が小さくなる現象が観察された(Fig 10参照)。高操業度であり、[シリューションロスカーボン量/コークス比]が増加しているにもかかわらず、コークスの粒径低下率が減少しているのは、従来の常識に反するものであり、炉下部でのコークス劣化が羽口先コークスの粒径に大きく影響することを示唆している。炉下部の特性を示すものとして、融着帯レベルと溶銑温度をとりあげた。コークス劣化度は、融着帯レベルとは明瞭な関係が得られなかつたが、溶銑温度とは正の相関があり、炉下部の温度レベルの低下が大きくコークスの細粒化の低減に寄与したと考えられる。

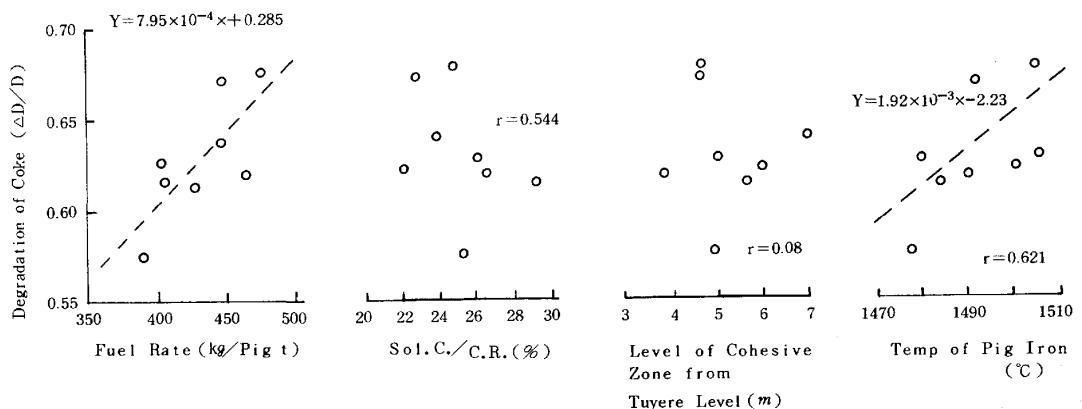


Fig 10 Influence of Blast Furnace Operational Factors on the Degradations of Coke

(2) 装入コークス性状の改善

福山2号コークス炉休止の機会をとらえ、大巾にコークス性状を変更し高炉への影響度を検討した。操業結果の一部をFig 11に示す。装入コークスの小型CO₂反応後強度(CSR)が低下することによる高炉炉况への影響は、不明瞭であったが、炉下部通気抵抗係数(K_L)は若干上昇の徵候が見られ、粉の增加によるレースウェイ前方のコークス目詰り等が生じたとも考えられる。装入コークスの耐熱的劣化性を表わす1500 °C熱間ドラム指数(N₂₅)と高炉のスラグ排出速度との関係をFig 12に示す。スラグ排出速度は、N₂₅の変化に約10日間遅れて影響が出ている。即ち、炉床コークスの細粒化により通液性が阻害された可能性がある。ところで、CSRとN₂₅の間には、正の相関が存在する(Fig 13)ので、CSRとスラグ排出速度との間にも同様な関係が得られる。しかし、CSRが大きく異なるコークスを、それ

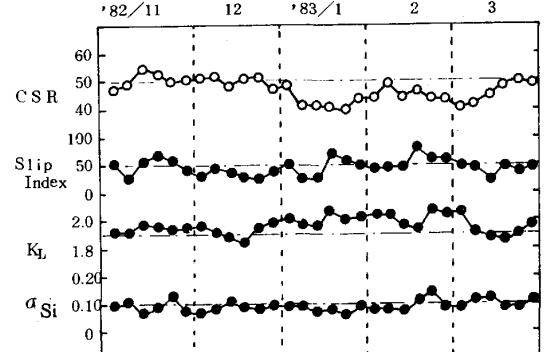
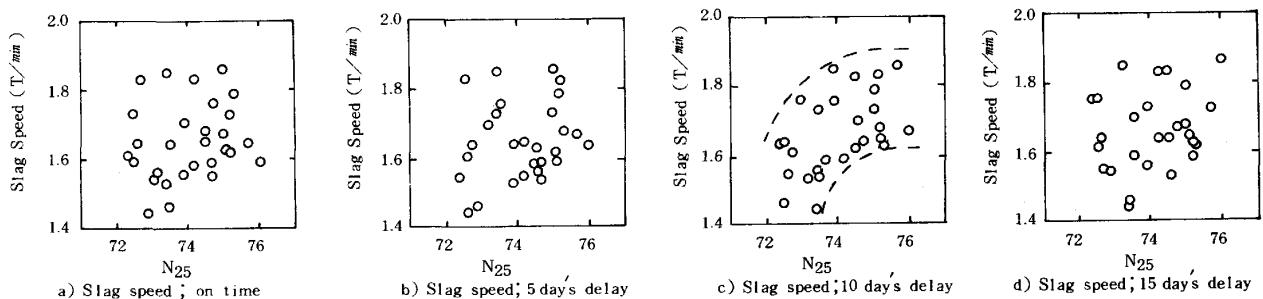


Fig 11 Results of Low CSR Test Operation

Fig 12 Relationship between N₂₅ and Slag speed

それCO₂との反応時間を変えた時のCSR値の変化(Fig 14)から判断すると、同一反応量では、コークス塊の種類に関係なくほとんど同一のCSR値を示している。高炉内のソリューションロス量は一定と考えると、CSRが大きく異なるコークスを装入しても細粒化の差はあまり生じないことが示唆され、操業結果と一致する。従って、CSRとスラグ排出速度との関係は偽相関であり、N₂₅で測定される熱的劣化の大きいコークスの装入により炉床コークスの通液性が阻害されたと考えるのが妥当であろう。

4. 热的劣化の少ないコークス製造条件

筆者等は、N₂₅をベースに、热的劣化の少ないコークスは、高流动度、高石炭化度の配合炭を乾留して得られる溶融結合型の塊コークスであり、そのコークスはCO₂反応劣化も小さい事を報告した。³⁾しかし、高炉内には1500°C以上の領域が存在し、その挙動を外挿で推定するのは危険である。そこで高温間接引張強度試験機(max 2300°C)を製作し、単味コークスの热的劣化を調べたところ、コークスは2000°C前から塑性変形を示すようになり(Fig 15)、この塑性変形度は、次式で推定できることが判った。¹⁰⁾

$$\ln(D/Do)/W = -1.80MSI_{65} + 2.46P - 50.4$$

$$r = 0.794^*$$

Do : 荷重前の試料径 (mm) D : 荷重後の試料径 (mm)

W : 荷重 (kg) P : 試料の試験前の気孔率 (%)

熱処理により、MSI₆₅が低下するため塑性変形が生じ易くなるが、気孔率の高いコークスの方が早く変形しはじめる。また、C.B.I.(全イナート量/適正イナート量)が1~2の石炭から生成したコークスが塑性変形し難いことが判った(Fig 16)。热的劣化の少ないコークスとは、高MSI₆₅を与える溶融結合型で、適度なイナートを含有しつつ気孔率の低いものと言うことができる。

5. 引用文献

- 奥山、柳内、宮津 Coke Circular 28 P130 (1979)
- 奥山、荒木、柳内、宮津 ibid 29 P 86 (1980)
- 宮津、奥山、福島、柳内、伊沢 Proc. of Coal, Coke and the blast furnace. P66 (1977)
- 本田、真田、Fuel 36 P403 (1957)
- 佐藤、淡路、川又、大沢、真中 茨大(工)研究報 27 P23 (1979)
- 福山、宮津、奥山、木村、白石 燃協誌 47 P607 (1968)
- 奥山、柳内、宮津、岡田 Proc. of 64 th C.I.C. P577 (1981)
- 福島、下田、高炉内現とその解析(高炉反応部会) P5 (1979)
- 梶川、山本、中島、岸本、福島 鉄と鋼 68 P2361 (1982)
- 奥山、磯尾、宮津 ibid 69 S92 (1983)

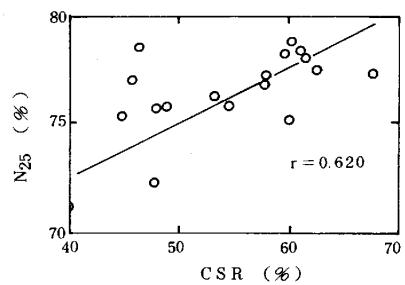


Fig 13 Relationship between N₂₅ and CSR

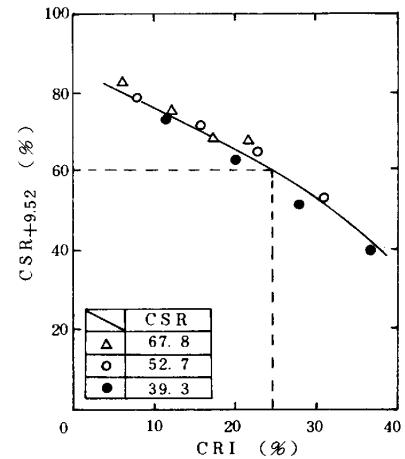


Fig 14 Relationship between CSR+9.52 and CRI
(measured when the reaction time varied)

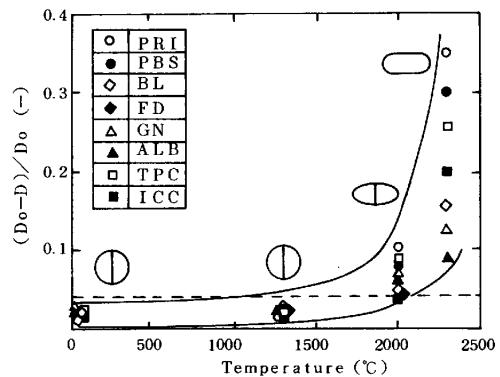


Fig 15 Plastic Deformation of Coke

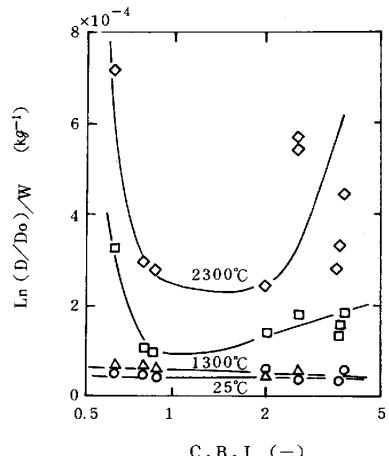


Fig 16 $\ln(D/Do)/W$ and Composition Balance Index