

論 文

UDC 669.162.16 : 662.749.4 : 669.162.26

石油コークスの性状と試験高炉における使用試験*

鈴木 吉哉**・張 東植**・本田 紘一**
 桑野 芳一**・呉 平男**・松崎 幹康**・館 充***

The Properties of Petroleum Coke and Its Use in the Experimental Blast Furnace Operation

Kichiya SUZUKI, Tongshik CHANG, Kouichi HONDA,
 Yoshikazu KUWANA, Hirao GO, Mikiyashi MATSUZAKI, and Mitsuru TATE

Synopsis:

The petroleum coke, which has the reactivity less than that of ordinary metallurgical coke, was used in the experimental blast furnace for the purpose of investigating the effect of the reactivity on coke rate. Some properties of this coke were examined and compared with those of ordinary metallurgical coke prior to the blast furnace operation.

Following results were obtained:

1) The effect of the difference of reactivity between metallurgical and petroleum coke was observed clearly at the temperature ranging from 900 to 1100°C and the gasification rate of the latter was about half as much as the former within this temperature range.

Nearly the same activation energy of about 60 kcal per mole was obtained for these two sorts of coke.

2) The effect of lower reactivity on coke rate was not estimated directly from the results of the experimental blast furnace operation because of the difference of various conditions besides coke reactivity between the standard period and the test period. But the decrease of corrected coke rate from 688 kg/t in the standard period to 592 kg/t in the test period suggested that more than 23 kg/t of carbon, at least, could be saved by the use of the petroleum coke.

(Received Feb. 5, 1974)

1. 緒 言

コークスの反応性の低下がコークス比の低減に寄与するという指摘はかなり以前からなされている。反応性の低下は solution loss 反応を抑制して炉熱水準を上昇させ、この上昇分だけ増鉱が可能となり結局コークス比の低下が可能となると予想される。しかし実際に低反応性コークスを高炉へ使用して、このことを調べた例は少ない。W. PETERS ら¹⁾は反応性が 1/2 に低下すると、コークス比で 50~70 kg/t-pig の低減が期待できると述べているが、この数値の普遍性について異論がないわけではない。

さらにまた、コークスの反応性が異なれば、それに伴って他の性状も多かれ少なかれ異なることが常で、反応性そのものの効果が直接的に現れるか否かに疑問がなくはない。ことに反応性以外の性状がはなはだしく異なるコークスを使用する場合には、この点が問題となる。

著者らはこうした問題点を明らかにする目的で、試験高炉で通常の冶金コークスと反応性が悪いとされる石油コークスとを使用し、両者を比較する試験を実施した。またこの試験に先立つて、反応性を含むコークス性状に関する基礎的調査を行なったので、それらの結果について報告する。

2. コークス性状に関する調査結果

2-1 物理的性状について

(1) マイクロ強度指数

コークスの強度指数としては、ドラムまたはタンブラ指数を用いるのが一般的であるが、使用コークスの粒度が小さい(<20 mm)ため、マイクロ強度指数を調べた。

* 昭和49年2月5日受付

** 東京大学生産技術研究所

*** 東京大学生産技術研究所 工博

Table 1. Micro-strength indexes of coke (DIN).

Sample No	+28 Mesh (wt%)		+48 Mesh (wt%)	
	Metallurgical coke	Petroleum coke	Metallurgical coke	Petroleum coke
1	0.90	1.28	12.8	15.4
2	0.92	1.27	12.9	15.3
3	0.93	1.35	12.9	15.9
4	0.97	1.36	13.1	15.6
5	0.98	1.27	13.2	15.5
6	0.97	1.33	13.2	15.9
7	1.00	1.27	13.2	15.5
8	0.92	1.33	12.7	16.0
9	0.98	1.30	13.2	15.5
10	0.94	1.28	13.0	15.5
Mean	0.95	1.31	13.1	15.6

Table 2. Specific surface area of coke measured by the B.E.T. method (m²/g).

Sample No	Metallurgical coke	Petroleum coke
1	0.334	0.556
2	0.502	0.877
Mean	0.418	0.716

なおこの調査は測定設備の関係で、川崎製鉄(株)千葉工場に依頼して行なった。

Table 1 に測定結果を示す。これによると石油コークスは冶金コークスにくらべて、耐磨耗性ならびに耐破碎性の面で若干優れているようである。この石油コークスは輸入のもので、肉眼的にも容易に識別できる針状の結晶構造を有し、強度の相違もこうした結晶構造上の相違に起因するものと思われる。

(2) 比表面積

比表面積測定には B. E. T. 法を使用した。測定に使用した試料は最大粒度 6 mm, 1 回あたりの測定量約 3 g であった。

4~6 mm の試料についての測定結果例を Table 2 に示す。絶対値そのものは予想外に小さな値になっており、この点若干問題はあるが、相対値としては、石油コークスの方が冶金コークスにくらべてやや大きな値を示した。また肉眼的には、石油コークスが冶金コークスより macro pore が多く、micro pore は少ない傾向をもつように見うけられた。

2.2 反応性

これまで、冶金コークスの反応性、すなわち $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 反応に関する性質については、 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ の反応も含めて、速度論的立場から一連の基礎的研究がなされている^{9)~5)}。しかし石油コークスのように通

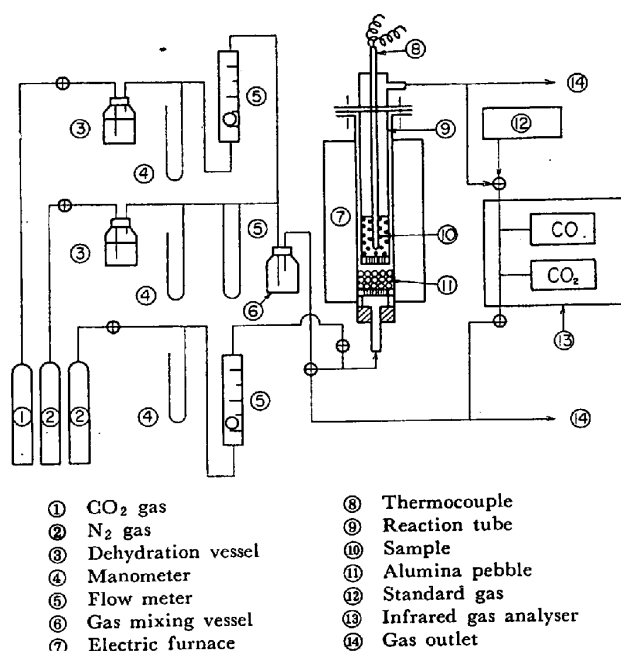


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

常の冶金コークスとはなはだしく性状の異なるコークスについて、この種の調査がなされた例⁶⁾は少ない。

2.2.1 実験装置および方法

実験に使用した装置の概要を Fig. 1 に、また実験条件を一括して Table 3 に示す。

反応管としては 1 1/2" のステンレス (SUS-42) 管と内径 40 mm の磁製管を用意し、実験温度によつて使いわけた (1 200°C 以上の温度では後者を使用)。これらの反応管に所定量のコークスを充填し、これに下方から純 N₂ ガスを流しながらエレマ電気炉で加熱し、充填層が所定温度に到達した後、N₂ ガスを反応ガス (N₂ + CO₂ の 2 種混合ガス) に切換えて、約 1 時間反応させた。反応炭素量は赤外線ガス分析計により、充填層の入

Table 3. Experimental condition.

Condition	Range
CO ₂ in the mix-gas (%)	3, 5, 10, 15, 20
Gas flow rate (l/min)	4
Particle size of coke (mm)	1.00~2.38, 4.76~6.73, 7.93~9.52
Weight of coke bed (g)	10, 20, 30, 35, 50
Reaction temperature (°C)	900~1300

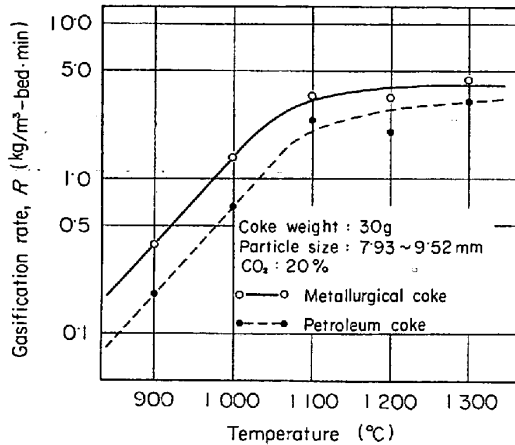


Fig. 2. Relation between temperature and gasification.

口、出口ガスの CO および CO₂ を分析し、ガス組成の変化から求めた。反応時間を 1 時間としたのは、いずれの条件でも反応開始から 20~30 分間経過した時点で、一定の反応速度に到達するためである。

2.2.2 実験結果および考察

(1) ガス化速度におよぼす温度の影響

Fig. 2 にコークス量 30 g, 粒度 7.93~9.52 mm, 初期反応ガス組成 20% CO₂+80% N₂ およびガス流量 4l/min 一定の条件で、温度の影響を調べた結果の 1 例を示す。これによると、いずれのコークスも、炭素のガス化速度は 900~1100°C の温度範囲で、温度に関して指数関数的に増大することがわかる。そしてこの温度範囲では、石油コークスのガス化速度は冶金コークスの約 1/2 になっている。しかし 1100°C 以上の温度領域では双方とも温度による増勢は鈍り、しかもコークスの種類による差がなくなる傾向がみられる。このように 1100°C を境界としてガス化特性が変わる要因については W. PETERS ら¹⁾ が指摘しているように反応機構の相違に関連するものと思われる。すなわち W. PETERS らはこの温度を化学反応律速領域 (1100°C 以下) と粒内拡散律速領域 (1100°C 以上) との境界温度であると述べている。

(2) ガス化速度におよぼすコークス粒度の影響

上述の結果から明らかなように、コークスの種類によ

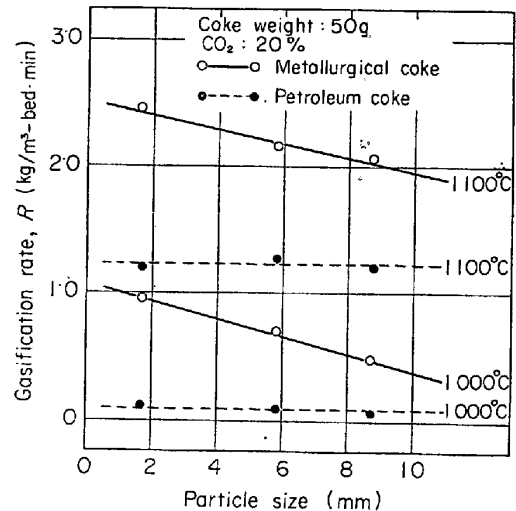


Fig. 3. Effect of particle size on the gasification rate.

るガス化速度の差は 900~1100°C の温度域で明瞭に現れることから、この温度域でそれぞれのコークスについて、粒度の影響を調査した。この結果を Fig. 3 に示す。これは試料コークス 50 g について調べたものでこれによると石油コークスの場合は、粒度の影響を受けないが、冶金コークスでは、粒度の影響が明瞭に認められる。田口ら⁵⁾ も冶金塊コークスの調査で、粒度の影響を確認し、この原因として粒内閉気孔の存在を指摘している。すなわち粒内閉気孔が存在すれば、粒度の増大に伴って活性点が減少し、このためみかけ上粒度の影響が現れると述べている。そこで、石油コークスの場合は、すでに述べたように micro pore の少ない粗大な針状結晶構造をもつことから推察できるように、粒内閉気孔の存在がなく、したがって、この温度範囲で、粒度の影響をうけなかったものと解釈できよう。

(3) ガス化速度におよぼす CO₂ 濃度の影響

Fig. 4 に温度をパラメータとし、コークス粒度ならびに反応ガス量一定で、初期 CO₂ 濃度の影響を調べた結果を示す。なおこの図の反応速度は前掲の Fig. 2 および 3 と異なり、充填層高の影響をうけない反応速度、すなわち、1 例を Fig. 5 に示すように、それぞれの条件下でコークス充填量を変えて求めた反応速度から充填量

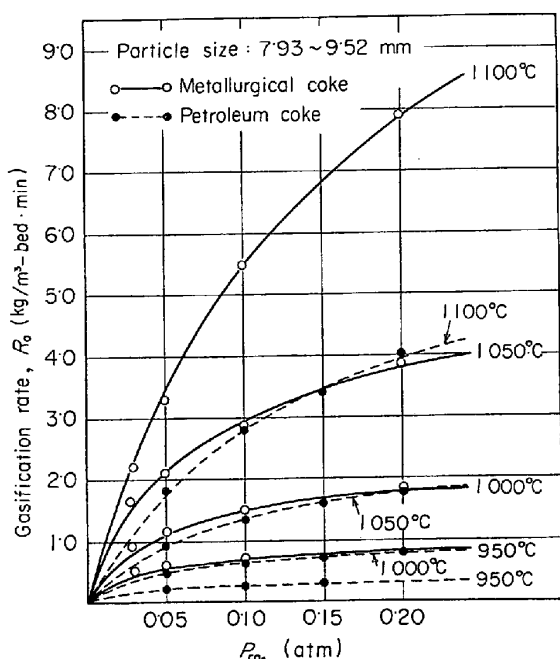


Fig. 4. Effect of CO₂ partial pressure on the gasification rate.

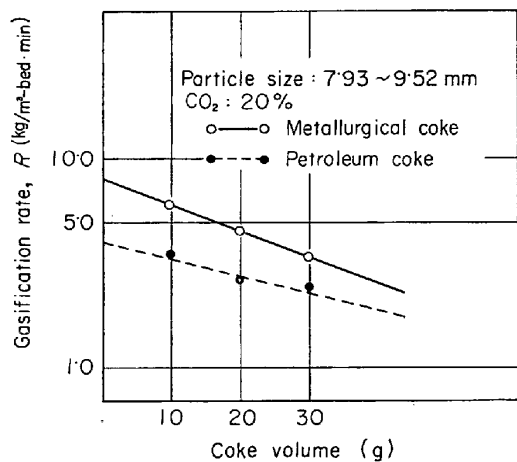


Fig. 5. Relation between coke volume and gasification rate at 1100°C.

ゼロの点に外挿して得た反応速度である。(したがって、この場合のガス化速度 R_0 は前掲の Fig. 2 や、Fig. 3 の R の値との対応はない)。これによると、濃度依存性は反応温度が低いほど低 CO_2 濃度域で著しく、高濃度域へ向うにつれて弱まる傾向が見られる。また反応温度が高いほど濃度依存域は CO_2 の高濃度側へ移行する。このことは(1)で述べた反応速度の温度依存性からみて当然の結果と思われる。

(4) コークス炭素のガス化速度式

炭素のガス化速度については多くの研究者により定式化されている^{3)~5)7)}が、粉状の試料を取扱つたものが多

く塊状コークスのガス化を取扱つた例は少ない。田口ら⁵⁾は S. ERGUN の酸素交換説にもとづく速度式を塊状の冶金コークスに適用し、その有効性を確認している。著者らも S. ERGUN の説にもとづいて、上述の実験結果から冶金コークスと石油コークスの炭素ガス化速度式を導いた。

S. ERGUN は炭素の CO_2 によるガス化反応が $\text{C}_0 \xrightarrow{k_3} \text{CO}$ の反応によつて律速されるとし、次のようなガス化速度式を提示している。

$$v_c = k_3 \cdot C_t = \frac{k_1 \cdot C_t \cdot p_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{k_1}{k_3} \cdot p_{\text{CO}_2} + \frac{k_2}{k_3} \cdot p_{\text{CO}}} \dots\dots(1)$$

ここで、

v_c : 炭素のガス化速度 [mol/min·g-C]

C_0 : 酸素原子の吸着活性点 [mol/g-C]

C_t : 総括活性点で C_f と C_0 の和 [mol/g-C]

C_f : free な活性点 [mol/g-C]

k_1 : 酸素原子の吸着速度定数 [1/min·atm]

k_2 : 酸素原子の脱着速度定数 [1/min·atm]

k_3 : 吸着酸素の CO への反応速度定数 [1/min]

p_{CO_2} : CO_2 ガスの分圧 [atm]

p_{CO} : CO ガスの分圧 [atm]

(1) 式の反応速度を充填層単位体積あたり、重量基準の反応速度に換算すると

$$V_W = \frac{12}{1000} \rho_b \cdot v_c = 0.012 \cdot \rho_b \cdot \frac{K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}}{1 + K_2 \cdot p_{\text{CO}_2} + K_3 \cdot p_{\text{CO}}} \dots\dots(2)$$

となる。

ここで、 V_W : コークス充填層単位体積あたりの反応速度 [kg/min·m³-bed]

ρ_b : コークス充填層の嵩密度 [g/m³-bed]

$K_1 = k_1 C_t$, $K_2 = k_1/k_3$, $K_3 = k_2/k_3$

(2) 式に ρ_b の実測値 (冶金コークス $\approx 4.545 \times 10^5$, 石油コークス $\approx 5 \times 10^5$) と本実験条件での $p_{\text{CO}} = 0$ の関係を入れ、式を整理すると、各コークスについて次の速度式を得る。

$$V_W^M = 5454 \frac{K_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + K_2 p_{\text{CO}_2}} \dots\dots(3)$$

$$V_W^P = 6000 \frac{K_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + K_2 p_{\text{CO}_2}} \dots\dots(4)$$

ここで、 V_W^M , V_W^P はそれぞれ冶金コークスと石油コークスの反応速度を表わす。

この (3), (4) 式は前掲 Fig. 4 の関係をよく説明している。そこでこれらの式を用いて、各温度における速度定数を求めると、Table 4 のような値が得られる。こ

Table 4. Rate constants.

Coke	Temp. (°C)	950	1 000	1 050	1 100
	K_1, k_i				
Metallurgical coke	$K_1 = C_t k_1$	5.800×10^{-3}	8.758×10^{-3}	1.290×10^{-2}	1.710×10^{-2}
	$K_2 = k_1/k_3$	35.000	21.538	13.525	6.809
	$C_t k_3 = K_1/K_2$	1.600×10^{-4}	4.066×10^{-4}	9.538×10^{-4}	2.510×10^{-3}
Petroleum coke	$K_1 = C_t k_1$	1.400×10^{-3}	2.570×10^{-3}	4.500×10^{-3}	8.300×10^{-3}
	$K_2 = k_1/k_3$	21.210	14.286	10.000	7.676
	$C_t k_3 = K_1/K_2$	6.600×10^{-5}	1.799×10^{-4}	4.500×10^{-4}	1.081×10^{-3}

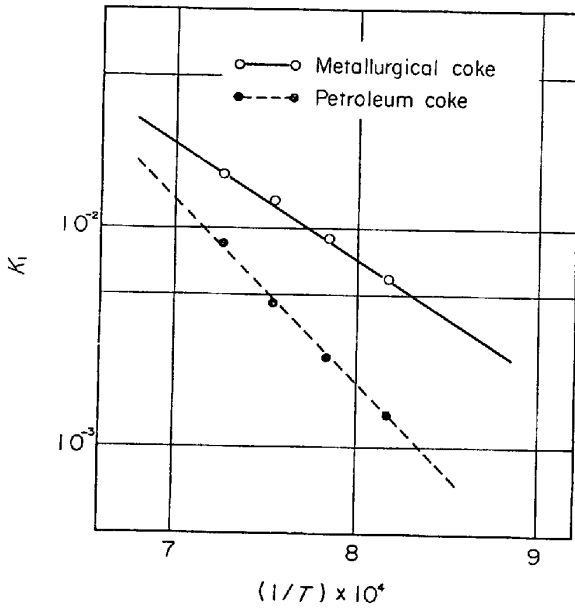


Fig. 6. Arrhenius plot of K_1 .

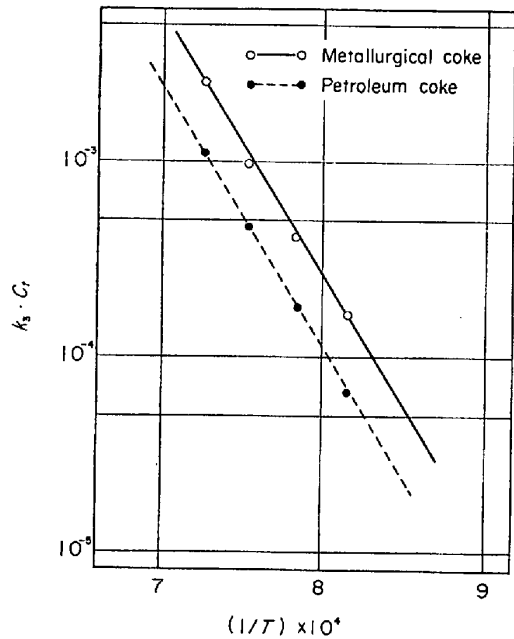


Fig. 7. Arrhenius plot of $k_3 C_t$.

これらの Arrhenius plot が Fig. 6, 7 で、いずれもよい直線的関係が得られている。これらから、 K_1, K_2 および $k_3 C_t$ の温度依存性を求めると、両コークスに対してそれぞれ次の関係が得られる。

冶金コークス：

$$K_1 = k_1 C_t = 124.5 \exp\left(-\frac{24.213 \times 10^3}{RT}\right) \dots\dots (5)$$

$$K_2 = k_1/k_3 = 1.144 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{36.38 \times 10^3}{RT}\right) \dots (6)$$

$$k_3 C_t = 1.088 \times 10^7 \exp\left(-\frac{60.593 \times 10^3}{RT}\right) \dots\dots (7)$$

石油コークス：

$$K_1 = 1.057 \exp\left(-\frac{38.47 \times 10^3}{RT}\right) \dots\dots (8)$$

$$K_2 = 1.981 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{22.482 \times 10^3}{RT}\right) \dots\dots (9)$$

$$k_3 C_t = 5.336 \times 10^6 \exp\left(-\frac{60.952 \times 10^3}{RT}\right) \dots\dots (10)$$

すなわち、コークス炭素のガス化速度を律速するといわれる素反応 $C_0 \rightarrow CO$ の活性化エネルギーが冶金コークスと石油コークスとで、ほぼ同じ 60 kcal/mol という値を示し、S. ERGUN が反応性の異なる異種コークス粉について求めた 59 kcal/mol の値ともよく一致している。両者の相異は頻度因子の値にみられる。

以上の点からみて、石油コークスと冶金コークスの反応性の相違は総活性点の差違に起因するものと考えられる。

3. 試験高炉における石油コークス使用試験

3.1 操業概要

本試験は 1971 年 8 月 1 日～8 月 15 日の 2 週間にわたり短期間実施した。この間まず冶金コークスを使用した基準操業を行なった後、送風条件一定のまま、石油コークスに切换え、それによつて操業指数ならびに炉内状況がどのように変わるかを調査する方針をとつた。

炉内調査として次の各項目を予定した。

- (i) シャフト部における炉内ガス試料採取。
- (ii) 同上测温。

Table 5. Chemical analysis of coke and burden materials.

Composition	Coke		Sinter			Silica
	Met. coke	Pet. coke	Composition	A	B	
F. C	87.9	98.23	Total Fe	55.75	53.9	—
V. M.	2.0	0.35	FeO	7.44	6.5	—
S	0.43	1.01	SiO ₂	6.03	6.3	97.4
Ash	10.1	0.35	CaO	10.70	12.9	0.82
SiO ₂	52.02	—	Al ₂ O ₃	2.03	2.14	0.74
CaO	4.5	—	MgO	0.86	1.02	0.25
Al ₂ O ₃	25.12	—	CaO/SiO ₂	1.77	2.05	—
Fe ₂ O ₃	8.56	—				

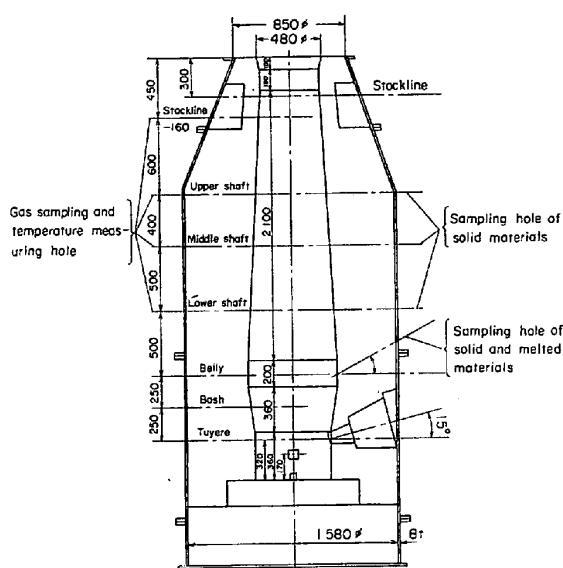


Fig. 8. Profile of the experimental blast furnace.

(iii) シャフト部および炉下部の固液試料採取.

試験高炉のプロファイルを Fig. 8 に、使用した原料の化学組成を Table 5 に示す。石油コークスは前述の諸性状のほか、固定炭素含有量が高く（灰分がほとんどなく）、S が高いという点でも冶金コークスと大きく異なっている（また嵩密度がやや大きい）。なおまた焼結鉱（B）は（A）にくらべて鉄分が少なく CaO/SiO₂ が高いため、銑鉄トンあたりスラグ量が多くなる。

操業は以下の通り比較的順調に行なわれた。

(1) 炉況安定および基準操業期間

4 日間の炉況安定操業の後、基準操業を 5 日間実施した。この期間の Ore/Coke (以下 O/C と記す) は約 2.6 で、炉況は概して安定していたが、銑鉄中の C が 4% 以下にとどまったことが注目される。

(2) 低反応性コークス使用期間

コークスの切換えにあたっては、冶金コークスと石油コークスのベースをいずれも 15 kg とし、一定の周期で交互に装入しながら、漸時石油コークス 100% の装入と

する方式をとった。この間炉況の乱れもなく、O/C は実績で 2.97 に達した。

この石油コークス切換えに伴なつて、溶銑温度等とくに顕著な変化は認められなかつたが、銑鉄中の C が 4.4% 台に急上昇する現象がみられた。またこの期間には熱風炉の能力が低下し、熱風温度を基準時と同一の水準 (850°C) に維持できなくなり、800°C さらには 750°C への低下を余儀なくされた。さらにまたこの期間に、焼結鉱 (A) の準備量の関係で、途中から若干組成の異なる焼結鉱 (B) を使用する結果となつた。

3.2 操業結果および考察

3.2.1 操業指数の比較

基準時と石油コークス使用時の代表データ (いずれも 2 日間の平均値) ならびに操業指数を Table 6 に一括して示す。これらのデータの間には、単にコークスの反応性だけでなく、密度、固定炭素 (灰分) などの相違、さらには熱風温度の水準ならびに焼結鉱銘柄の相異などの影響があり、単純な比較ができないことはあきらかである。しかしこれらの点の詳しい検討は後で行なうことにし、まず結果の特徴だけをあげておこう。

Table 6 にみられるように、石油コークスの使用により、直接還元率が低下し、間接還元率ならびにガス利用率 (とくに CO 利用率) が向上し、solution loss 炭素量が約 19 kg/t-pig ほど減少した。O/C も実績で 2.63 から 2.98 へ増大した。しかしこれを Fe/C 比に換算すると、それぞれ 1.67 および 1.63 となり、両者の差はほとんどみられなくなる。これに対応してコークス比も実績では、基準時の 649 kg/t-pig から石油コークス時の 592 kg/t-pig へ減少しているが、これも炭素比に換算すると、それぞれ 570 kg/t-pig および 581 kg/t-pig となり、石油コークス使用時にむしろ増大する結果になっている。また両期間の装入物の Fe/carbon 比がほぼ同じにもかかわらず、出銑量が石油コークス使用時に約 16% 減少しているが、その理由としては、両期間のコー

Table 6. Operation indexes.

Items		Metallurgical coke (8/6 15°~8/8 15°)	Petroleum coke (8/11 16°~8/13 16°)
Blast:			
Volume (dry)	Nm ³ /min	4.67	4.50
Temperature	°C	845	800
Moisture	g/Nm ³	24.80	24.08
Charge:			
Sinter	kg/day	6 549.6	6 028.8
Silica	kg/day	80.16	234.0
Coke (dry)	kg/day	2 493.6	2 025.6
Coke moisture	%	8.14	0.21
Mean charging interval	min	8.61	10.60
Top gas:			
Temperature	°C	226	307
CO	%	25.26	23.57
CO ₂	%	15.56	15.94
H ₂	%	1.85	1.49
N ₂	%	57.33	59.00
Pig iron:			
Temperature	°C	1 410	1 420
Production	kg/day	3 794 (3 842*)	3 402 (3 423*)
C	%	3.70	4.29
Si	%	0.68	0.59
Mn	%	0.53	0.58
S	%	0.040	0.057
Slag:			
Temperature	°C	1 525	1 510
Slag ratio	kg/t-p	514 (442*)	561 (482*)
CaO	%	42.0	47.2
SiO ₂	%	36.4	35.5
Al ₂ O ₃	%	12.2	8.0
FeO	%	0.90	1.03
CaO/SiO ₂	—	1.15	1.33
Operation indexes:			
Ore/Coke	—	2.627	2.976
Fe/C	—	1.666	1.633
η _{co}	%	38.12	40.34
η _{H₂}	%	41.07	33.67
R ₁	%	68.54	74.83
R _d	%	31.46	25.17
Solution loss	kg/t-p	93.03	74.04
Coke rate	kg/t-p	657.2 (649.0*)	595.4 (591.8*)
Carbon rate	kg/t-p	577.7 (570.5*)	584.9 (581.3*)

* Numerical value in parenthesis calculated by Fe-balance.

クス・ベースを一定としたために、石油コークス使用時に1チャージ当りの装入炭素量が増加する結果となり、したがって、荷下り速度が遅くなったことによるものと考えられる。

つぎに銑鉄組成についてみると、石油コークス使用時には、Siで約0.1%低下、Sで0.02%ほど上昇しており、これらの点から一見炉熱水準が低下したような印象をうける。しかしSの上昇は石油コークス由来の装入S量増大の結果とみられるうえ、Cの顕著な上昇、および後述する炉内試料の所見・分析結果からみて、石油コークス使用時には溶解帯の明瞭な上昇が推定された。したがってかりに溶解帯の上昇が（送風温度の高、低にか

かわらず）炉熱水準の上昇と対応するものとすれば、この場合炉熱水準はむしろ著しく上昇したということになる。にもかかわらずSiが接近した値を示したのは、実は有力なSiO₂源と考えられるコークス灰分が大きく減少したという条件のもとでは、炉熱水準を実質的により高くすることなしには、見かけの炉熱代表値としてのSiを基準操業時のそれに接近させることができなかつたことを意味すると解釈することもできる。

また出銑温度に炉熱水準の上昇の反映がみられないのは、試験高炉のような極小容量炉では、炉床温度が炉熱水準の影響とともに、出銑量（正確には熔融生成物の流量）の影響を強くうけること、すなわち石油コークス使

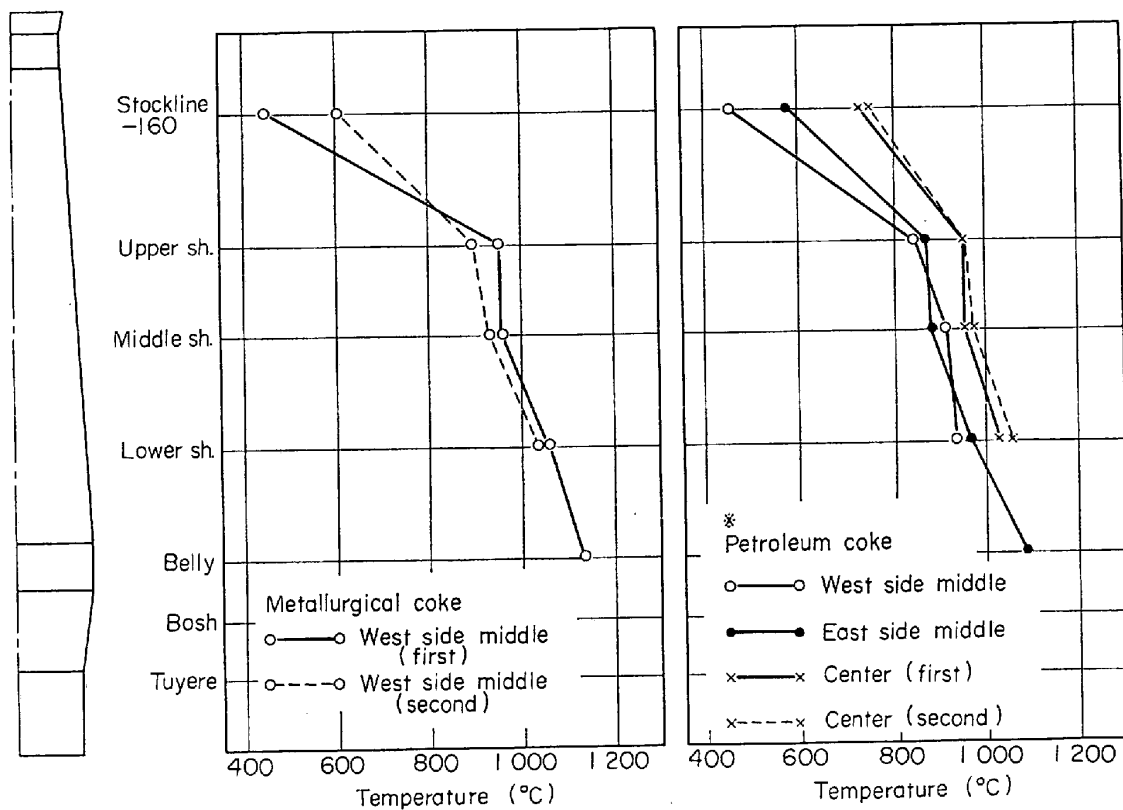


Fig. 9. Vertical temperature distribution. (* Authors think that these data show not reality by any reasons.)

用時の出鉄量の減少がマイナスに働いた結果によるものとみることができる。

こうして石油コークス時に炉熱水準が上昇したとみれば、石油コークス時のコークス比はその分だけ低下し得たはずであり、したがってまた炭素比も基準時より低下すると考えるべきであろう。

3.2.2 炉内調査結果の対比

Fig. 9 にシャフト部鉛直方向の温度分布、そして Fig. 10 にガス組成分布を示す。これによると（基準時については各レベルとも炉半径方向中間点の測定値しか得られてないので、全断面についての比較はできないが）、温度では石油コークスの使用に伴なって 50~80°C の低下がみられる。これに対してガス組成分布では、CO₂ の現れる位置が石油コークス時に上方へ移動し、かつ (CO+CO₂) の増加域が上部へ広がっていることから、石油コークスの使用により、直接還元領域が上方に向つて拡大したように見受けられる。

低反応性コークスの効果としては thermal reserve zone の温度水準の上昇が予想され、また石油コークス使用時の熱流比が基準時とほぼ等しいことから、高温域が炉の上方に広がると予測されるが、测温結果はこれと矛盾する。それはまた石油コークス時に炉頂温度が上昇

したという事実とも、炉熱水準が上昇していた可能性が強いという推測とも符合しない。したがって Fig. 9 の石油コークス使用時の测温値には、なんらかの問題があり、炉の実態を示したデータではなかつたと考えざるを得ない。

Fig. 11 に固体試料の還元状況を、また Fig. 12 には前述の炉内ガスおよび固体試料の分析結果にもとづいて求めた還元率の変化曲線を示した。これらの図からは、石油コークス使用時に Fig. 10 のガス組成変化からみて間接還元領域が縮小したにもかかわらず、還元がより上部で進行していることがわかる。これは上述のように、石油コークス使用時にシャフト部の温度が基準時のそれよりも高かつたと見ればうなずけない現象でもないが、石油コークス時にコークス固定炭素の上昇の結果、荷下がり速度が緩慢になつた（平均装入間隔が基準の 8.6 分から、10.6 分にのびた）ことも有力な要因としてあげられる。なおガス側から求めた還元率曲線と固体側から求めたそれとが必ずしもよい一致は得られてないが、装入物やガス流の分布ならびにサンプリングの非同時性等からみてやむを得ない結果である。

次に炉下部から採取した固液試料についてみれば、特徴的な点は基準時には羽ロレベルに至らないと溶融状の

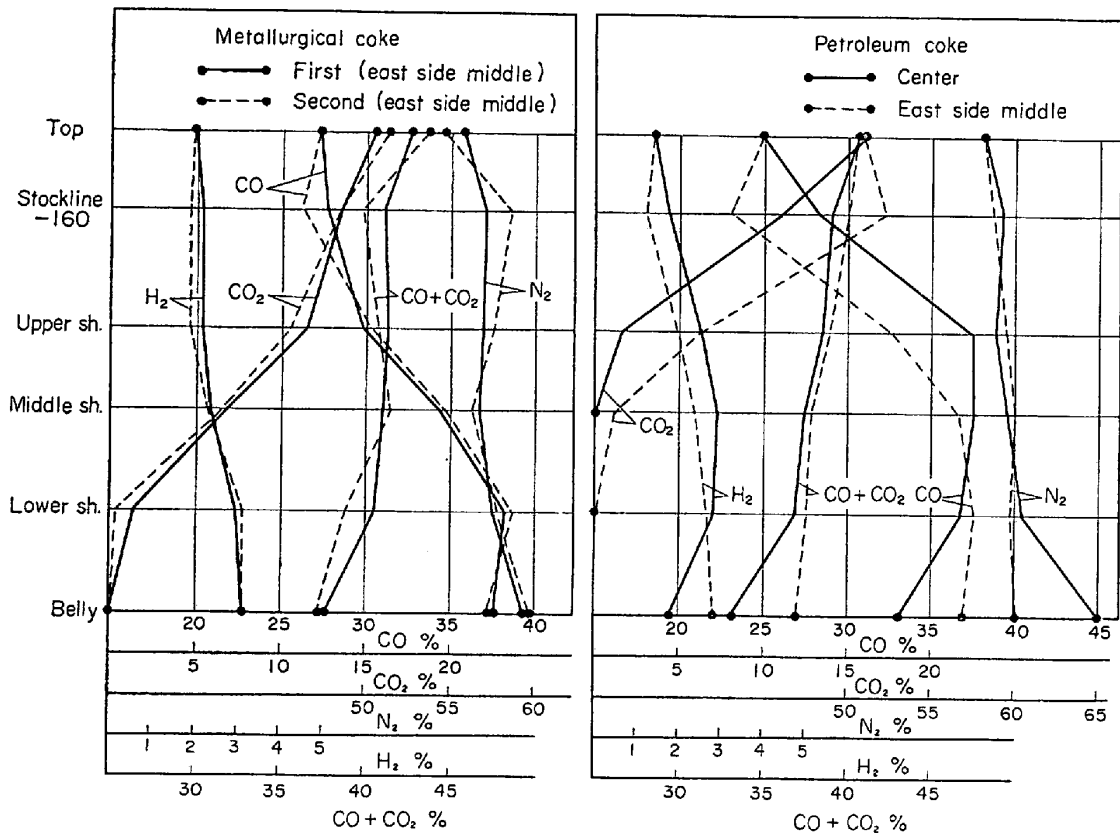


Fig. 10. Variation of gas composition along the furnace height.

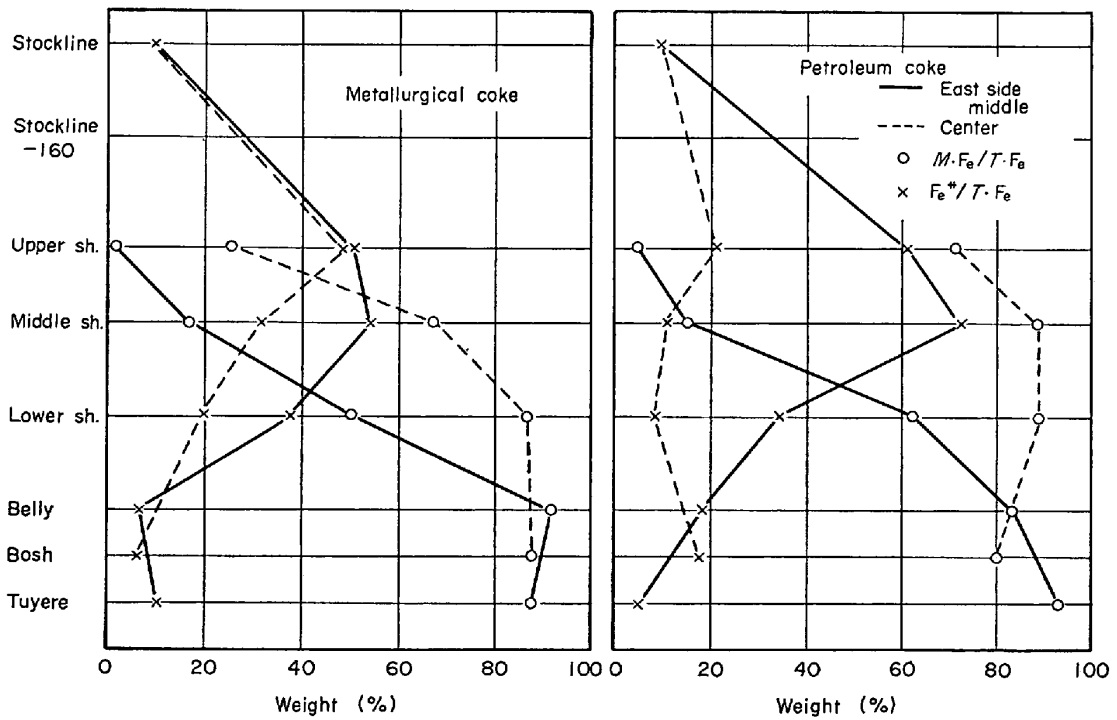


Fig. 11. Variation of ore reduction along the furnace height.

試料が認められなかつたのにたいし、石油コークス使用時にはボッシュの中間レベルにおいてすでに溶融ないしは半溶融状態で採取されたことである。これら固液試料

の顕微鏡組織の調査によれば、浸炭は固体状態でほとんど行なわれず、半溶融状の還元鉄でも1~1.5%の浸炭が一般的で、還元鉄が完全に溶融して、スラグと分離す

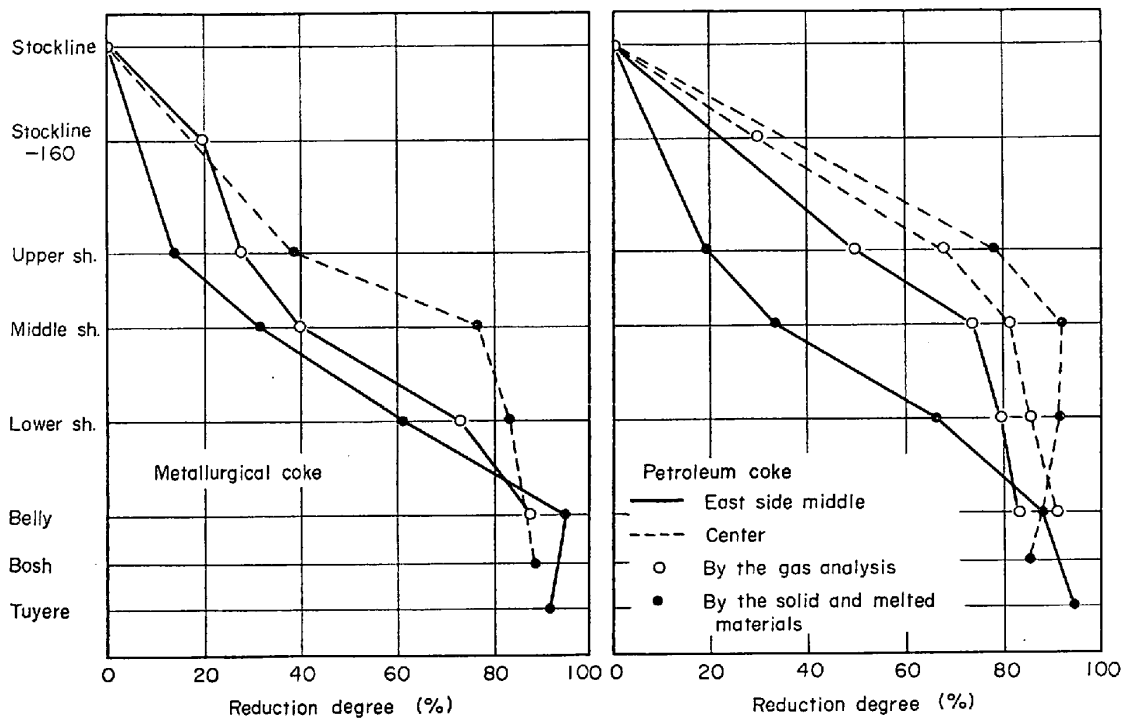


Fig. 12. Change of reduction degree of ore along the furnace height.

る過程で急速度に進行することが明らかとなった。また同一レベルにおける基準時と石油コークス時の浸炭の程度を対比すると、相対的に後者がより進んでいたことから、石油コークス使用時に熔融帯が上昇したことはあきらかである。

3.2.3 反応性の低下の コークス比におよぼす効果についての評価

以上で述べたように、試験の結果には各種条件とくに熱風温度、鉍銘柄および炉熱水準等の相違による効果がからみあつており、低反応性コークスのコークス比におよぼす効果の直接的評価を困難なものにしている。そこでここでは可能な限り相違条件の影響にたいする補正を試み、反応性の期待し得る効果を推定してみることにする。

(1) 熱風温度に関する補正

これについては熱風温度、出鉄量、solution loss 炭素量、O/C ならびにガス利用率を未知数とし、総括の物質および熱バランスからこれらの間の関係式を導き、種々の送風温度における（冶金コークスおよびA焼結使用時の）コークス比の値を求めた。冶金コークスを対象にしたのは、はじめて使用する石油コークスの場合と異なり、従来の操業データとも対比検討し得るためである。このさい次のような仮定をもうけた：i) 銑鉄トンあたりの被還元酸素量および炉体その他の熱損失量等は一定とし、さらに銑鉄組成、送風量等も変わらないものとし

て実績値を採用、ii) 水素利用率 (η_{H_2}) は実績の η_{H_2}/η_{CO} 比を不変とみなし、 η_{CO} の関数として採用、iii) 炉頂ガス温度は thermal reserve zone におけるガス温度を $1000^{\circ}C$ 、固体温度を $950^{\circ}C$ として、Kitaiev の熱交換式⁹⁾を採用して算出、iv) η_{CO} については O/C の比較的狭い範囲において、O/C に関しほぼ直線的に変化するとみなし、前回の操業結果をも参考にして決定した。

こうして求めた熱風温度とコークス比ならびに炭素比の構成関係を Table 7 に示す。これによると熱風温度の変化に伴うコークス比の変化は、熱風温度ないしはコークス比の水準によつて若干異なるが、 $800\sim 850^{\circ}C$ の温度範囲では、 $1^{\circ}C$ あたり約 0.32 kg/t-pig となつている。この値は生産炉で取り扱われている値⁹⁾¹⁰⁾、 $0.2\sim 0.26\text{ kg/t-pig}$ よりやや大きな値となつている。しかし試験炉は大型炉にくらべてコークス比の水準が高く、銑鉄トンあたりの送風量が相対的に多いことを考えれば、ほぼ妥当な値と思われる。そこで基準操業時と石油コークス使用時の送風温度の差 $45^{\circ}C$ を $0.32\text{ kg-coke}/^{\circ}C$ として補正すると、 $14.4\text{ kg-coke/t-pig}$ となる。

(2) 焼結鉍銘柄の相違に関する補正

焼結鉍銘柄のコークス比への影響にはさまざまな側面があり、そのすべてについて補正を行なうことは不可能に近いと思われる。したがつてここではスラグ比の変化だけについて考えてみる。しかしこの場合も送風温度の

Table 7. Calculated coke rate and its constitution at several temperature (kg/t-pig)

Temperature (°C)	Constitution of carbon rate					Carbon rate (C _{total})	Coke rate
	C _{pig}	C _{elem}	C _{dust}	C _{sol}	C _{comb}		
850	37	6.985	10.59	91.58	427.3	573.5	652.4
800	37	6.985	10.59	90.09	442.7	587.4	668.3
750	37	6.985	10.59	88.54	458.7	601.8	684.6

C_{pig}: C in pig; C_{elem}: C for reduction of Si, Mn and P; C_{sol}: solution loss C. C_{comb}: C of combustion at tuyere.

場合と同様に、スラグ比の低下は単にこれに相当する顕熱の減少にちょうどみあうコークス比の低下を可能とするにとどまらず、増鉄に伴う利用率の向上や出鉄量の増大による熱損失の相対的減少などの効果が加算されるとみなければならない。それ故問題を簡単にするため、スラグ比の変化分に対応する顕熱量の変化を、送風温度の変化に換算し、前述の送風温度変化によるコークス比補正量を用いて間接的に補正を行なうこととした。

いまスラグの顕熱を 500kcal/kg とし、熱風の比熱を 0.32kcal/Nm³·°C とすれば、基準操業時における鉄鉄トンあたりの送風量が 1750Nm³ であるところから、スラグ比 1 kg/t-pig の変化は 500/(1750×0.32)=0.9°C の送風温度変化に相当する。したがってコークス比としては 0.29 kg/t-pig の変化に相当することになる。この値は送風温度の水準が 867°C、コークス比の水準が 590 kg/t-pig 程度であつた 1964 年当時、高炉の生産能力算定式に採用された値、スラグ 1 kg あたり 0.25 kg/t-pig にくらべてかなり大きい。この場合も送風温度の場合と同様小型高炉の特性を考慮すれば、不当に高い値とは思えない。むしろこの場合の補正值スラグ 1 kg あたり 0.29 kg-coke/t-pig が熱風温度に関する補正值熱風温度 1°C あたり 0.32 kg/t-pig に近いことは、上述の生産能力算定式で熱風温度に関する補正值としてスラグ比のそれと同じ 1°C 当り 0.25 kg/t-pig を用いていることと符合する。

ところで石油コークス使用時には基準操業時よりスラグ比で 40 kg/t-pig 高くなつてはいるが、これには B 焼結使用による脈石成分量の増加とコークス灰分減少との効果が重なつており、これをそのまま補正計算に用いることはできない。そこで上に述べた補正方式が、スラグ比の増加を送風温度の上昇によつて、補償することによつて、コークス比を一定に保つという考え方に立脚するものであることから、基準操業時で B 焼結を用いコークス比を実績値と同じくしたときのスラグ比の増分を計算すると 85.7 kg/t-pig がえられる。この値に上の補正係数 (スラグ 1 kg あたり 0.29 kg/t-pig) を適用すると、24.8 kg/t-pig となる。

上述の補正は仮定条件そのものの適否も含めて問題がないわけではないが、基準の熱風温度と鉦石銘柄を石油コークス使用時と同じにしたとした場合のコークス比補正分は 14.4+24.8=39 kg/t-pig (マイナス) となる。したがつて、基礎時の補正コークス比は 688 kg/t-pig となる。

そこで上述の補正コークス比と石油コークス使用時の実績コークス比 592 kg/t-pig を対比すると、この差は 96 kg/t-pig となり、さらに炭素比でもそれぞれ 604.7 kg/t-pig および 581 kg/t-pig となり、低反応性コークス使用により約 23 kg/t-pig の炭素比低下が期待されることになる。このほかに炉熱水準変化に関する補正が必要になるが現段階ではこれについての定量的な補正* は難しい。しかしこの条件を考えれば、炭素比の差はさらに大きくなり、PETERS らの示す値⁹⁾に近くなるように思われる。ただしこの結果には補正の難しい降下速度と密度の相異の影響が含まれているので、確定的なことはいえない。

4. 結 言

著者らは通常の冶金コークスよりも反応性が悪いと言われている石油コークスならびに普通冶金コークスに関する反応性の基礎的調査、さらにそれらコークスの試験高炉での比較使用試験を実施し、以下の点があきらかとなつた。

1) 小粒の石油コークスは冶金コークスにくらべて耐摩耗性、耐破碎性に優れている。反応性に関する試験では、900~1100°C の温度領域で冶金コークスと石油コークス間に反応性の明瞭な差が現れ、炭素のガス化速度で対比すると、後者は前者の 1/2 の値を示す。なおまたこれら両コークスのガス化速度を S. ERGUN の酸素交換説にもとづいて定式化を得たが、炭素のガス化反応を律速すると考えられている素反応 C₀→CO の活性化エネルギーとして、両コークスともほぼ同じ 60 kcal/mol の値を得た。

* 最近のわれわれの経験によれば、溶解帯の 100 mm 程度の変化は O/C で 0.3 程度の变化に相当する。

2) 試験高炉における石油コークスの使用試験では、コークス反応性以外の条件の相違が付随し、実績データそのものの直接的対比から、低反応性コークスのコークス比におよぼす効果を明確にし得なかつたが、熱風温度ならびに焼結鉱柄の相違に対する補正を試み、反応性の効果として PETERS らの指摘に近いものを推定しえた。しかしながら、これらの補正が部分的な要因に限定されている上に、石油コークスの性状が余りに特異的でこれに関する補正—たとえば、コークス密度の差に起因する荷下り速度の影響—などすべての要因を網羅できず、確実な結論を出し得なかつた。

なお本研究は日本鉄鋼協会試験高炉委員会の協力によつて行なわれたもので、委員長、辻畑敬治博士ならびに委員幹事各位に深謝する。

文 献

- 1) W. PETERS, et al. : Blast Furn. Coke Oven & Raw Mat. Comm. Proc., (1961), p. 158
- 2) J. E. BARKER : JISI, (1971) 2, p. 100
- 3) S. ERGUN : J. Phys. Chem., 60 (1956) 4, p. 480
- 4) 宮坂, 近藤 : 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1427
- 5) 田口, 岡部 : 川鉄技報, 2 (1970) 4, p. 358
- 6) A. KHAIBULLIN : Khimiia Tverdogo Topliva, (1968) 6, p. 1405
- 7) S. FEDOSEEV : Khimiia Tverdogo Topliva, (1970) 4, p. 109
- 8) B. I. KITAEV : Tieploobmien & Domiennoi Pechi, (1966), Izdatieletvo Miettallurgii
- 9) J. C. AGARWAL, et al. : Blast Furn. Steel Pl., 55 (1967), p. 405
- 10) G. A. FLIERMAN, et al. : Automation Amsterdam Session (日本鉄鋼連盟誌, 昭和 41 年), p. 105