

論 文

UDC 669.162.263.234.662.749.2 : 669.162.267.34

高炉内におけるコークスの性状変化*

(高 炉 解 体 調 査-4)

小嶋鴻次郎**・西 徹***・山口徳二***
仲摩 博至***・井田 四郎****

Change of Coke Properties in Blast Furnace (Report on the Dissection of Blast Furnaces-4)

*Kojiro KOJIMA, Tetu NISI, Tokuji YAMAGUCHI,
Hiroyuki NAKAMA, and Shiro IDA*

Synopsis:

The change of coke properties in the blast furnace was investigated using samples from Higashida No. 5, Hirohata No. 1 and Kukioka No. 4 blast furnaces, which were dissected after being quenched with water in normal operating state.

The results of the research are summarized as follows:

- 1) The change of coke properties becomes remarkable below the lower shaft level.
- 2) According to the microscopic observation, this change of coke properties seems to be due to the selective carbon solution-loss reaction at specified textures of coke, resulting in the weakening of strength and the generation of fine particles.
- 3) This phenomenon is particularly remarkable around the race-way of blast furnace.

1. 緒 言

高炉々内においてコークスがいかなる状態変化をうけながら、羽口付近まで降下してくるかを明確にすることは、高炉操業の安定化、高炉操業上のコークス品質条件の究明、この品質条件を持ったコークスを製造するコークス炉操業上の管理体制の確立等のために重要な問題である。我々は、高炉を稼動状態のまま吹き止めて急冷し、解体して炉内状況を調査する試みを、昭和43年東田5高炉¹⁾(646 m³)、昭和45年広畑1高炉²⁾(1407 m³)および昭和46年洞岡4高炉³⁾(1279 m³)と行なってきた。今回は、洞岡4高炉の調査結果を主体にして、東田5高炉、広畑1高炉の結果を対比させながら、高炉々内におけるコークスの変化状態に、装入コークスの性状の

差、高炉操業方法の差が、どのように影響をおよぼしているかをまとめてみた。

2. 炉内コークスの性状変化

2.1 粒 度

コークスの粒度変化は、Fig. 1 に示すように3高炉の場合とも、シャフト下部から朝顔部にかけて、しだいに細かくなり、それ以降羽口部にかけて急激に細かくなる傾向を示している。一方、炉径方向に関しては、高炉の操業法が大きく影響し、操業状況によつて異なるようである。また、装入時の粒度の差が、羽口部での粒度変化にまで影響をおよぼしているようである。もちろん、高炉の操業方法、炉容がそれぞれ異なるため、単純にその結果を比較するわけにはいかないが、常温強度が低目な

* 昭和50年4月、10月本会講演大会にて発表。昭和50年11月13日受付 (Received Nov. 13, 1975)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyu-shu 805)

**** 三井鉱山コークス(株)工博 (Mitsui-Kozan Coking Industry Co., Ltd.)

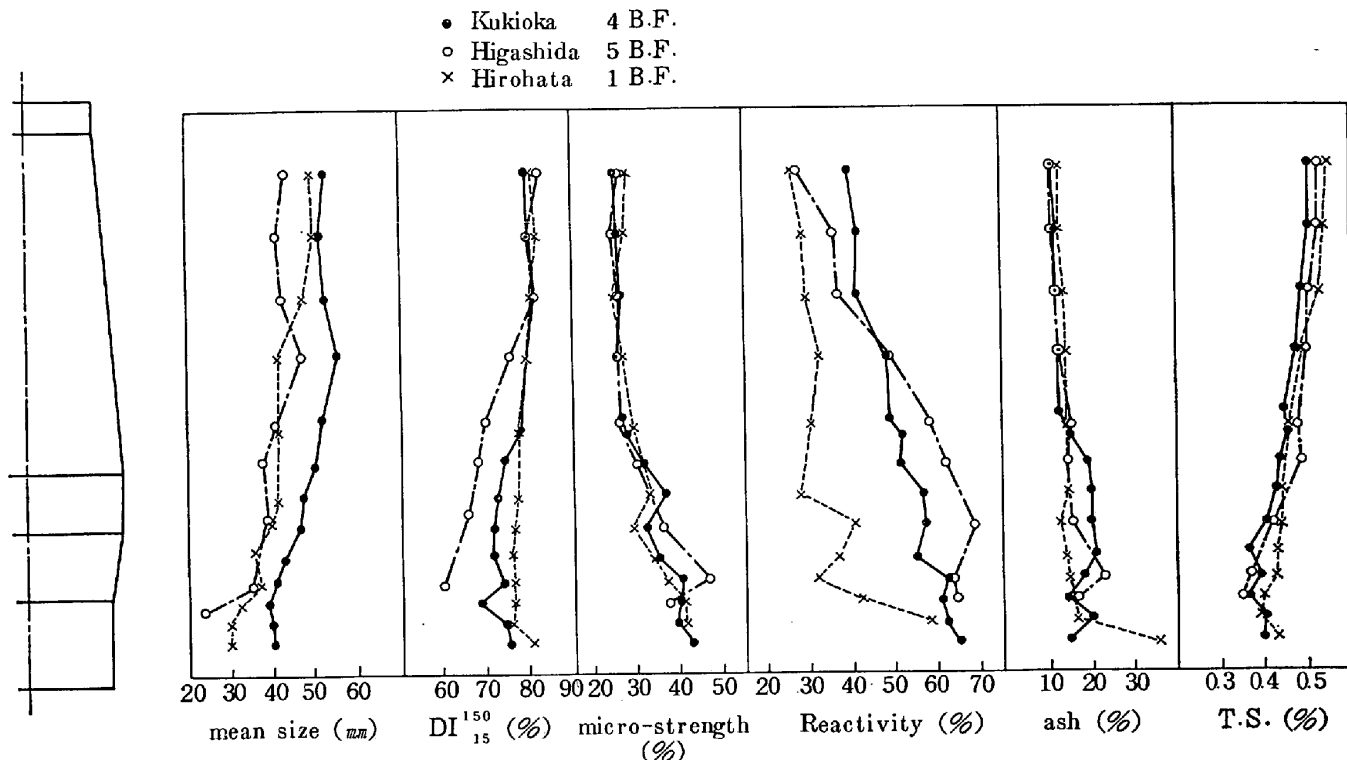


Fig. 1. Changes of coke properties in B.F.

コークスを使用する場合には、粒度を大きめにすると、高炉々内での細粒化がある程度防止できるのではないかとと思われる。実際、実操業においても使用するコークスのアンダー・サイズの上昇という対策がとられている。特に粒度変化の結果で注目される点は、Fig. 2 に示す -15 mm の細粒コークスの高濃度分布が羽口先端を中心に炉下部炉壁側に位置していることである。この結果より判断すると、高炉々内におけるコークスの性状変化を考える場合、レース・ウェイ近傍でのコークスの変化状態およびその高炉々況への影響について詳細に検討されるべきであると思われる。

2.2 強度

3 高炉におけるコークスの DI_{15}^{150} 指数の対比を Fig. 1 に示した。その特徴点は、

- ① 東田 5 高炉コークスが、装入前コークスの常温強度が高いにもかかわらず、炉内での強度変化が大きい。
- ② 広畑 1 高炉の場合は、全体的に強度の低下率が小さいのが目だつている。

一般に装入前コークスについては、供試々料の平均粒度が細くなるにつれて DI_{15}^{150} 指数は、上昇する傾向にある。しかしながら、炉内採取コークスにおいては、シャフト部中段までのコークスでは、粒度が細くなると DI_{15}^{150} 指数は上昇し、装入前コークスと同傾向を示すが、高炉々内でのコークス性状変化がみられるシャフト下部

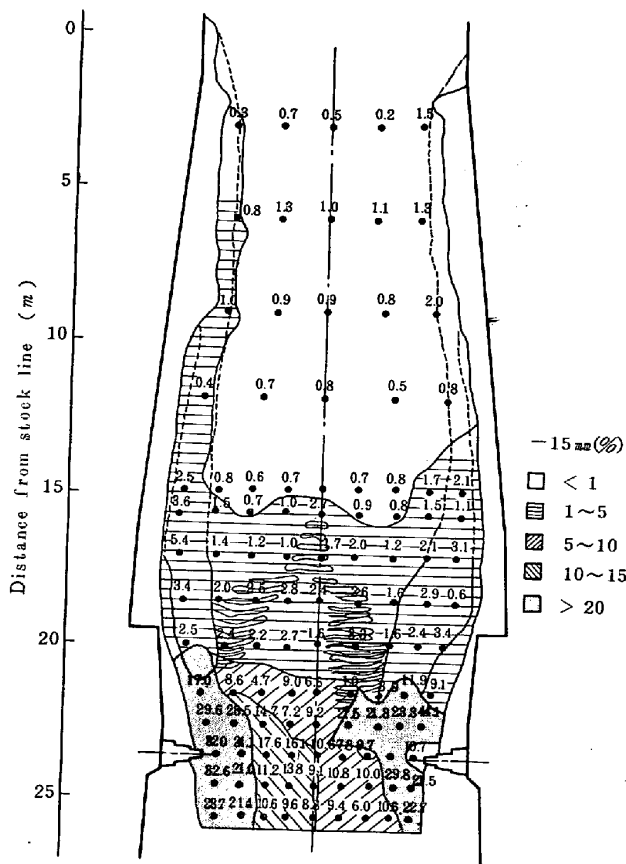


Fig. 2. Distribution of -15 mm coke size in B.F. (Kukioka 4 BF).

以降のコークスになると、供試々料の粒度が細かくなると DI_{10}° 指数が低下する傾向を示す。このことより、シャフト部中段付近までは、コークスは温度およびガスの影響をほとんど受けていないものと考えられる。また、シャフト部下段以降でのコークスの粒度が小さくなるほど DI_{10}° 指数が低下するのは、小塊コークスほどガスにより反応を受けた表面積が大きいためと考えられる。一方、炉内におけるコークス気孔壁の強度（マイクロストレングス）は全般的には温度の影響を受けて、高くなる傾向にあり、炉内におけるコークスのミクロ的強度は、問題にする必要はないように考えられる。しかし、 -15 mm サンプルのマイクロストレングス指数が、塊試料の指数に比較して低いことから判断して、炉内コークスの表面層は、ガスとの反応により、コークス気孔壁が薄くなり、その結果、もろくなっているものと判断される。このような、コークス表面の劣化に伴う粉の発生が、高炉々況に影響するのではないかと考えられる。

2.3 反応性

シャフト部下段付近より変化が始まっている。一般にコークスは高温で処理されると気孔壁が固くなり、反応性は低くなる傾向にある。しかし、炉内から採取したコークスに関しては、炉内の温度履歴によつて黒鉛化が進み、気孔壁は固くなり、良質コークスになつているにもかかわらず、反応性が高くなつている。炉径方向の変化状況の1例をみると (Fig. 3)、後述するアルカリ分布状態とよく一致している。このことから、炉内コークスの反応性が高いのは、コークス表面へのアルカリの付着現象に左右されるものと考えられる。3高炉の比較を Fig. 1 に示した。変化度合は、東田の場合が最も大きく、広畑の場合が特に小さい。この両者の差異は、高炉操業方法の差によるアルカリ濃度分布、ガス雰囲気と温度分布の差によつて生じたものであると考えられる。すなわち、東田の場合、炉内のアルカリ濃度分布の高いところが、 CO_2 雰囲気、かつ温度が $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ であつたために炉内のコークスの CO_2 による劣化が著しく、粒度、強度の低下も大きい。この結果、炉内採取コークスの反応性が、アルカリの多量付着とコークス自体の劣化の両方から高く表示されたものと思われる。一方、広畑の場合は、 CO 雰囲気下で、かつ高温部 (1200°C 以上) にあつたために、炉内でのコークス強度の低下が小さく、反応性が、コークス表面へのアルカリの付着にもかかわらず、高目に表示されなかつたものと考えられる。この現象が特に3高炉の炉内コークスの粒度変化、強度変化に差をもたらしているようであり、この差の生じた原因を究明することは、炉内におけるコークス

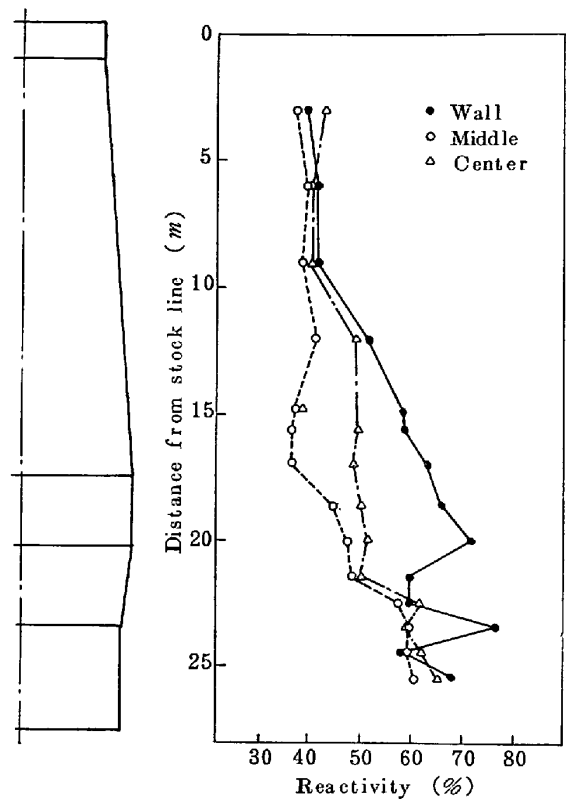


Fig. 3. Change of coke reactivity in B.F. (Kukioka 4 BF).

の変化状態を把握するうえで、大切なことと思われる。

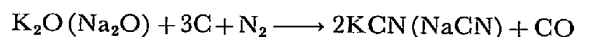
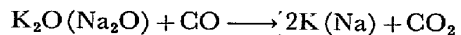
2.4 化学成分

2.4.1 灰分、硫黄

朝顔上部より、各高炉での炉内コークスの灰分に差がでている (Fig. 1)。これは炉内での反応性の差、炉内の温度分布の差によるものと思われる。炉床レベルでの広畑と洞岡との差は、炉底出鉄の有無によるものと思われる。一方、硫黄は、シャフト部下段から減少しているが、各炉の差はあまり顕著ではない。

2.4.2 アルカリ

炉内におけるアルカリの分布は、塊状帯では装入量の約2倍の量が濃縮されている程度であるが、融着帯にはいると急に濃度が増加する。それ以降ではまた減少してくる。この理由は次のように考えられる。アルカリの沸点は $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ($\text{K } 760^{\circ}\text{C}$, $\text{Na } 880^{\circ}\text{C}$) であり、この温度以上の還元雰囲気のもとで次の反応により、還元揮発が起る。



したがつて、融着帯にはいるとこの還元揮発がはじまるが、その下部の滴下帯および羽口上部の高温部で盛んに

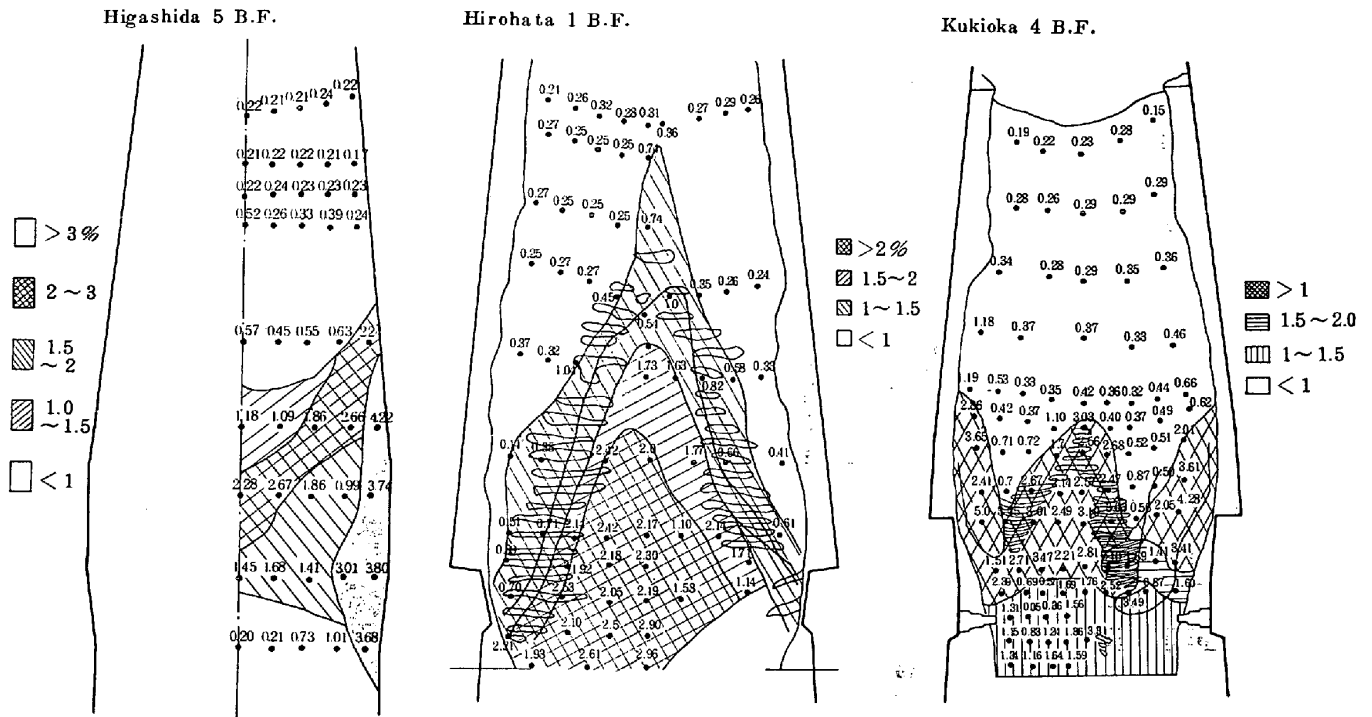


Fig. 4. Distribution of alkali concentration of coke in B.F. (K_2O+Na_2O in coke) (%).

なりガス中に移行する。融着帯ではこの高濃度のアルカリを含んだガスから逆に装入物にアルカリが吸収され装入物中のアルカリは増加する。それが降下するとふたたび一部は揮発しガス中に入り、炉内で循環するものと考えられる。3高炉のコークス中のアルカリの濃度分布をFig. 4に示す。広畑1高炉は、逆V型の濃度分布、東田5高炉は、炉壁側に高濃度分布があり、洞岡4高炉は、両者の中間的分布で、W字型のアルカリ濃度分布となっている。これは、各高炉の操業方法の差に左右されているものと思われる。これら3高炉の炉内でのアルカリ濃度分布の差が、直接的に、あるいは間接的に炉内のコークスの性状変化に差をもたらしているものと判断される。

3. 羽口先および炉床部の コークス性状変化

3.1 レースウェイ近傍の状況

一部の羽口を除き、羽口直前には空洞が存在し、空洞は大塊コークスで囲まれている。この空洞は休風に至る過程でコークスがせり合つてできたものと考えられる。レースウェイ近傍の状況は、前出の報告書⁴⁾の中に詳細に述べられているが、解体調査から判断するとレースウェイ近傍でのコークスの変化が高炉操業上の重要な因子となつているように思われる。

3.2 粒度

Fig. 5に示すように炉床コークスの+5mmコーク

スの平均粒度は、

- ① レースウェイ近傍および下方での粒度が小さい。
- ② 炉床中心部(羽口上1mから羽口下2m範囲)では上部コークスよりも下部コークスの粒度が若干大きい。

炉床コークスに関しては、吹止め後のメタル滴下粒によるコークスの細粒化の影響が、比較的小さいものと推定されるので、実操業中でも上記傾向にあるものと考えて大きな誤りはなからう。また、レースウェイ内には細粒コークスが少ないことから判断して、レースウェイで発生する細粒コークスは大部分が風とともに塊コークスの間隙を抜けて、レースウェイ外へ吹きとばされ、一部はレースウェイ下に沈積し、下部塊コークス間へ拡散しているようである。この結果、レースウェイ外周部には、細粒コークスが沈積したような現象を呈しているが、これが、高炉操業にいかなる影響をおよぼしているかについては、実際の高炉での実体把握が困難なことから、高炉下部実験炉やモデル燃焼炉による実験によつて詳細に検討が進められている⁵⁾⁶⁾。それによると

- ① 高炉下部におけるコークス粒度構成の影響として、コークスに粉が多いと、レースウェイは吹抜け型となり、レースウェイ内圧も上昇し風は炉壁側寄りとなる。
- ② 一様な組織を有するものは、細粒化しにくく、通常の高炉用コークスも強粘結炭由来の融合組織により固

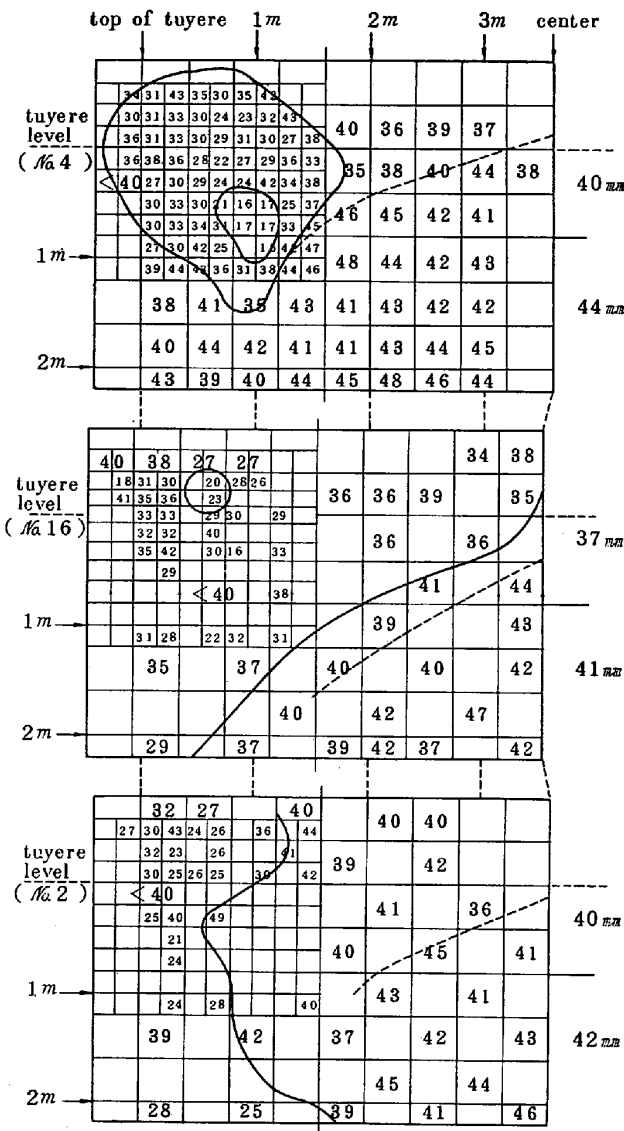


Fig. 5. Mean size of coke in hearth (+5 mm sample) (Kukioka 4 BF).

く結合されているため粉化性は小さい。また、弱粘結炭によるコークスは、非常にぜい弱で粉の発生率が大きい。

と報告されており、解体調査時のレースウェイ近傍の状態を再現した実験であることがうかがわれ、レースウェイ近傍での細粒コークスの挙動が高炉操業上の重要な因子となつていことがうかがわれる。

3.3 強度

炉内コークスのドラム強度は、おもに供試コークスの劣化した表面積に大きく左右されるものであるが、炉床部コークスの強度は、羽口径および重油吹込みなどの違いからくる燃焼温度（融着物の位置）の差や炉床滞留時間の差に大きく影響を受けているようである。すなわ

ち、コークス塊からの Si, S 分の蒸発や、付着・浸入してきたスラグ成分 (SiO₂, P₂O₅, MnO, K₂O, Na₂O など) との反応により、コークス塊の内部気孔壁が薄くなつたり、切断されたりしているため強度は低くなつており、コークス塊表面からコークスのぜい弱化の進行状況がうかがわれる。

3.4 羽口間コークスの性状

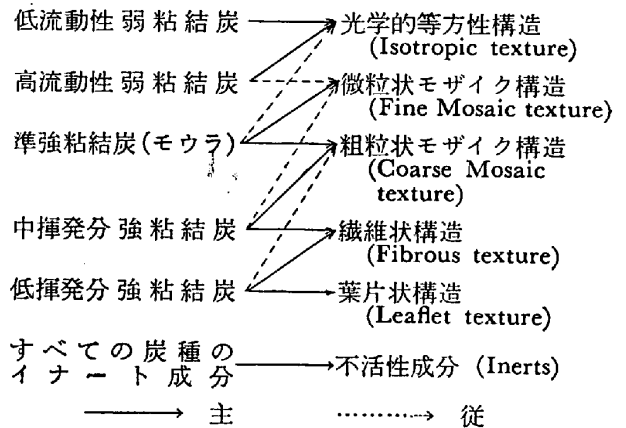
- ① 羽口間コークスの粒度は若干大きい。
- ② 羽口径が小さく、重油を吹込んでいない羽口前のほうが粒度が若干小さいようである。

4. コークスの微細構造変化

コークスは、マクロ的にもミクロ的にも不均質組織で、各組織によつて物理的・化学的性質をこにしている。したがつて、コークスが高炉内条件におかれたとき、どの組織が劣化の原因となつているかを明らかにすることにより、コークス製造面および原料炭選択に対して有力な指針を得ることができるものと考えられる。

4.1 ガス化によるコークス組織の変化

高炉内でコークスは主として CO₂ によるソリューション・ロス反応により消費され、劣化していく。参考までに炭種とコークスの微細構造との関係を示す。



炉内でのコークスの微細構造変化を調査するための参考資料とする目的で、机上実験でコークスのガス化実験を行ない、コークスの微細構造変化を調査した。すなわち、同一塊コークスの頭部より切断した 10 mm 角のサンプルを熱天秤に入れ一定重量減まで CO₂ でガス化し、これを中央部で切断し研磨後研磨面をポイントカウンター方式により偏光組織分析を行なつた。その結果を Table 1 に示す。

- ① 弱粘結炭由来の Isotropic texture および Fine Mosaic texture がガス化率の増加に伴つて減少する。
- ② Inert 成分中 Fusite-like texture もガス化の進行に伴つて減少する。

Table 1. Change of microscopic analysis of coke by gasification.

Rate of gasification (%)	Microscopic texture	Isotropic texture	Mosaic texture		Fibrous and leaflet texture		Fragment and fusite-like texture		Mineral matter
			Fine mosaic texture	Coarse mosaic texture	Fibrous texture	Leaflet texture	Fragment texture	Fusite-like texture	
0		28.0	21.4	8.6	9.7	3.3	13.2	10.4	5.4
20		17.1	21.0	9.5	14.5	3.5	17.4	10.2	6.8
30		20.0	15.4	8.9	16.0	6.1	15.8	9.9	7.9
40		17.5	20.0	17.5	11.0	4.9	17.0	2.9	9.2
50		9.7	20.2	13.0	16.2	6.1	20.6	3.2	11.0
60		4.9	5.9	29.2	5.1	3.4	36.5	1.0	14.0

Condition of gasification : Sample 10mm cubic, Temp. 1200°C, Gas CO₂ 100%

Table 2. Microscopic analysis of coke (% , VOL). (Kukioka 4 BF)

Sampling position	Microscopic texture	Isotropic texture	Mosaic texture		Fibrous and leaflet texture		Fragment and fusite-like texture	
			Fine mosaic texture	Coarse mosaic texture	Fibrous texture	Leaflet texture	Fragment texture	Fusite-like texture
Wall side	Shaft upper	19.8	57.9		8.1		14.2	
	// middle	10.3	54.1		15.5		20.1	
	// down	15.6	49.2		21.8		13.4	
	Bosh	13.7	53.8		18.5		14.0	
	Tuyere	27.6	36.1		23.8		12.5	
	Hearth	17.3	39.2		25.7		17.8	
Center	Shaft upper	19.8	44.2		16.7		19.3	
	// middle	26.0	34.4		27.9		11.7	
	// down	25.8	43.4		18.0		12.8	
	Bosh	15.5	41.3		29.5		13.9	
	Tuyere	22.8	37.1		20.0		20.1	
	Hearth							
	Fused zone	24.3	40.8		9.6		26.3	
	Melting zone (Mix-zone)	13.4	34.8		10.8		28.3	
	Melting zone	16.8	41.0		8.4		34.0	
	Small size coke (top of tuyere)	12.6	40.8		10.6		36.0	
	Lump coke (top of tuyere)	19.1	34.8		9.8		36.3	
	Circumference of race-way	26.2	39.8		18.6		15.4	
	Circumference of race-way (-5mm size coke)	10.8	56.8		14.4		18.0	

③ 強粘結炭由来の Fibrous texture および Leaflet texture は、ガスの進行に伴って、相対的に富化してコークス壁を維持しているが、ガス化率 50% はを超えるところの部分も破片状に崩壊する。

④ Coarse mosaic texture および Inerts 中の Fragment texture (石炭中の Micrinite および Sklerotinite) は、ガス化により富化するが、ガス化率 60% に達すると指先で容易に崩壊する程度になるので、高炉内では塊コークスの表面に数 mm の厚さに付着しているか、粉コークス中に多く含まれている。

4.2 炉内コークスの組織変化

高炉内でコークスが物理的・化学的作用を受けた場

合、化学的に反応性の高い組織がさきに反応を受け、変質、ガス化して消失すること、および機械的に弱い部分がさきに粉化することによって、コークスはぜい弱化し、消滅していくので、残留した炉内コークスの組織変化を観察することにより、どの部分が先に劣化していくかを追跡することが可能である。洞岡 4 高炉の炉内コークスについて偏光組織分析を行なった結果を Table 2 に示す。観察結果の特徴点を下記に示す。

① シャフト部上段では変化はみられず、中段以降 Fusite-like texture および弱粘結炭由来の Isotropic texture 部分が、ソリューション・ロス反応により表面のみ部分的に変質している。これがシャフト部下段にな

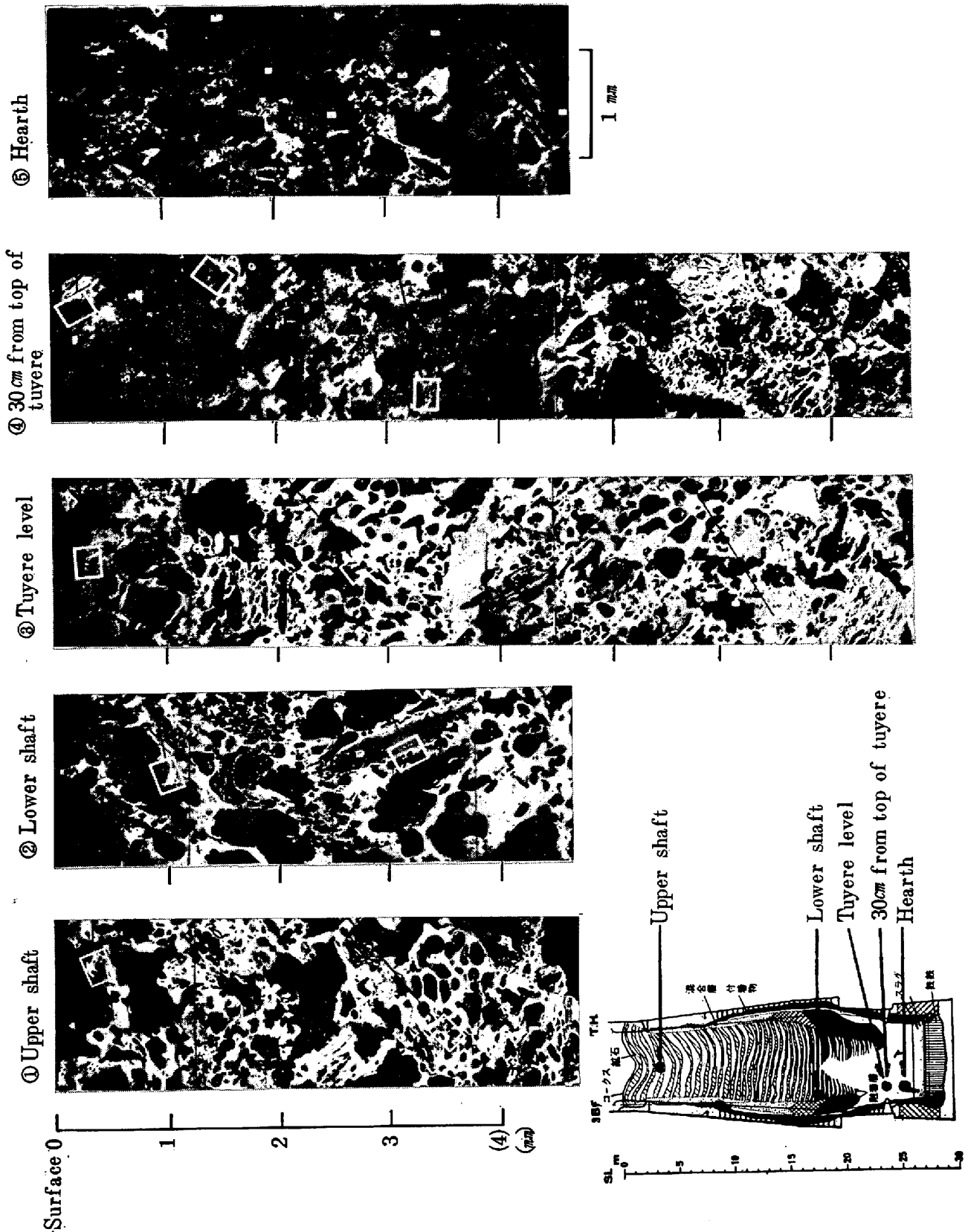


Photo. 1. Changes of coke texture ($\times 20$) (Kukioka 4 BF).

ると表面の変質がより進み、表面より 3 mm 程度まで、選択的な反応により気孔が大きくなっている。

② 朝顔部では、表面の劣化が非常に大きく、コー

クス塊内部でも弱粘結炭あるいは準強粘結炭クラスの Fusite-like texture が Isotropic texture と同様、選択的に消失し、コークス壁中に空洞が生じている。したが

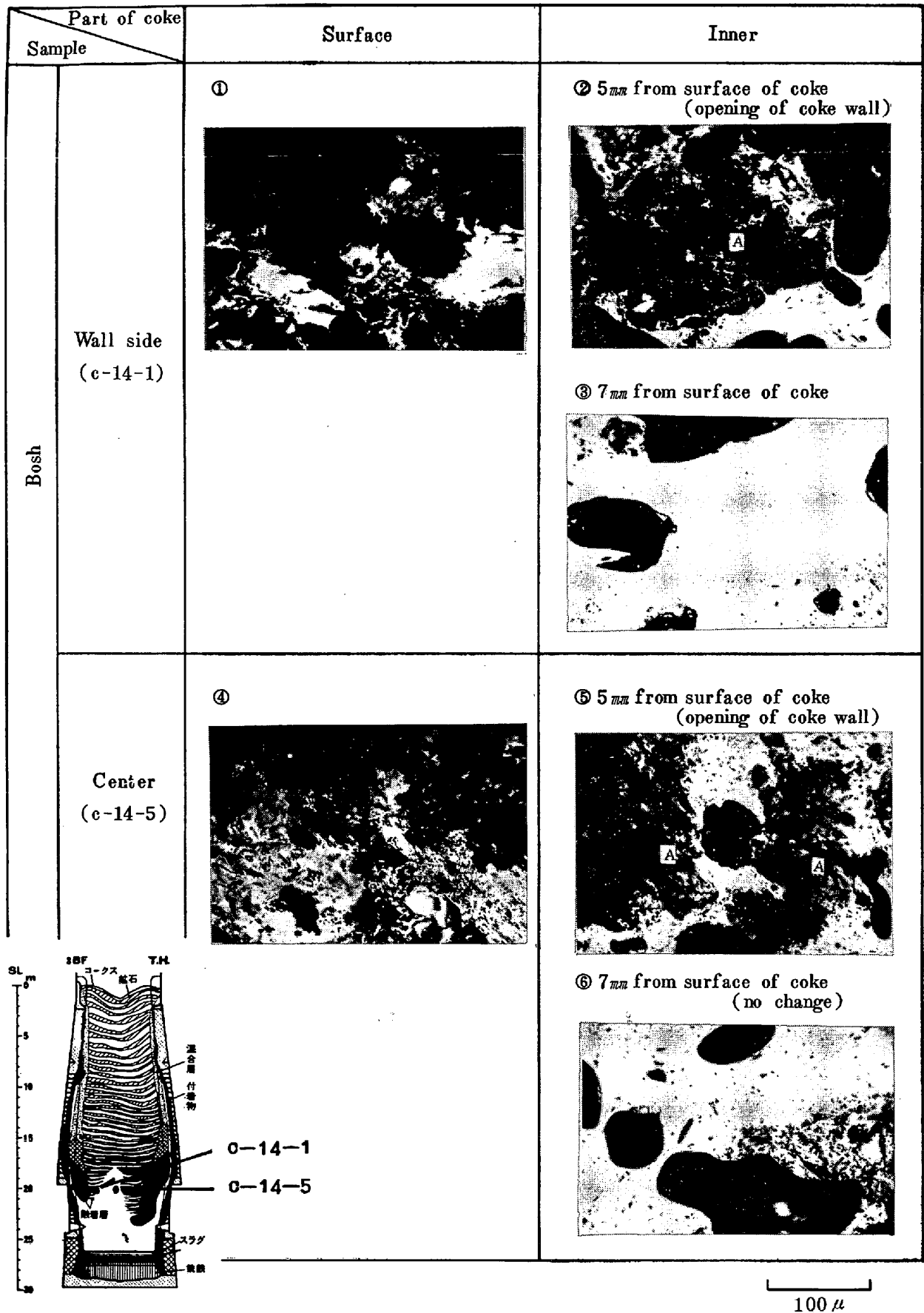
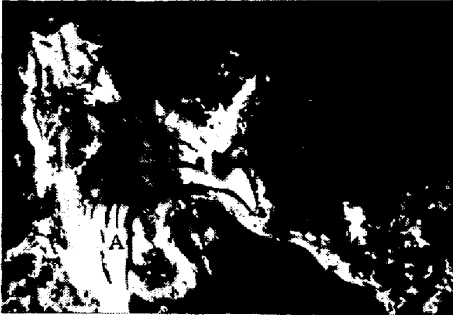
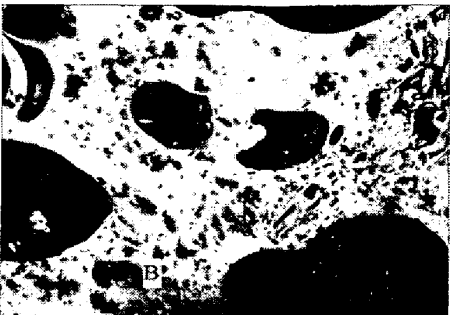
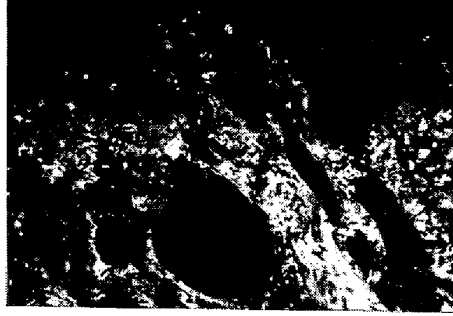
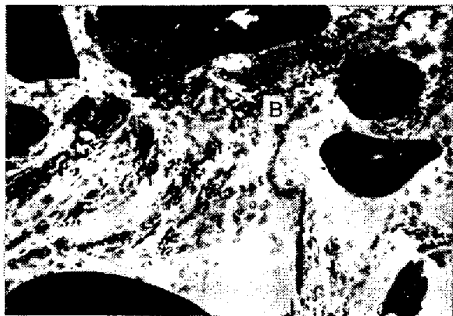


Photo. 2. Changes of coke texture ($\times 200$ oil) (Kukioka 4 BF).

Part of coke		Surface	Inner
Sample			
Between tuyere	Wall side (c-16-1)	① 	② 5mm from surface of coke 
	Center (c-16-3)	③ 	④ 9mm from surface of coke 

100 μ Photo. 3. Changes of coke texture ($\times 200$ oil) (Kukioka 4 BF).

つて、機械的衝撃に弱いコークス組織となつている。

③ 羽口間では、朝顔部と同程度の劣化であるが、このレベルの特徴は Isotropic texture 部分に、 SiO_2 の還元揮発によるものと思われる斑点状組織が出現していることである。

④ レースウェイ内では、コークス表面はもとより内部まで選択的にコークス・カーボンが、消失している部分があり、コークスは多孔質化し、ぜい弱なコークス組織となつている。

⑤ 炉床部コークスは、場所によつて異なるが、スラッグが浸入し、コークス壁が薄くなつているのがみられる。これらの特徴点を Photo. 1~3 に示した。

Photo. 1 にみられるように、コークス・ネットワークは、シャフト部では変化はないが、羽口先端および炉床ではコークス壁が薄く、気孔が大きくなつている。

Photo. 2 は、朝顔部の状況であるが、A 印をつけた場所のようにコークス壁が空洞化しているところがみられる。Photo. 3 は、羽口部の状況であるが、B 印をつけた場所のように斑点状組織が発生しているのが特徴である。

4.3 考察

以上のような解体調査における観察ならびに検討の結果に基づき、コークス製造上および高炉作業上参考と思われる点を考察すると

① 弱粘結炭由来の等方性 Reactives と Fusit (ただし、Fusit でも、石炭の溶融成分に囲まれているものはガス化に対して強い。) は、 CO_2 との反応性が高く、選択的にガス化されるためコークスのぜい弱化の原因となつているようである。これは、等方性 Reactives 由来のコークスは、カーボン質自体が、化学的に反応を受けや

すいためか、高揮発分のため気孔が多くなり、反応表面積が大きくなるためかの両要因によるものと考えられる。また、Fusit に関しては、もともと多孔質な木炭状の組織であるため酸化性雰囲気下では容易にガス化されるものと考えられる。

② 高炉操業においてコークスの反応性の高低は、コークス比と熱量のバランスの面に影響すると考えられ、反応性の高低を議論する事は難しいが、ガス化により強度が著しく低下して微粉の発生が多くなることは高炉々況上好ましくないと思われるので、1200~1450°C におけるコークスの反応を受けたあとの強度が重要な因子となり、この結果より判断すると反応性は低いほうがよいようである。前述の温度間では、コークスと CO₂ ガスとの反応は化学反応律速と気孔内拡散律速の間で、コークスのガスによる組織変化は、コークス塊表面から数 mm の間でおこるので、コークスの粒度や密度の改善により、現在よりも適当なコークスを製造できる可能性があるものと考えられる。

③ コークスの劣化は、朝顔部からレースウェイ近傍にかけて著しいが、特に炉内採取コークスの 15 mm を境として粒度による差が顕著である。この現象は、もともと弱い部分が割れて 15 mm 以下になつたためか、著しくガス化して小さくなつたためかは別として、小粒コークスは内部まで変質している。これは、1450°C 以上の高温では、コークスと CO₂ ガスの反応は、気孔内拡散律速または境膜拡散律速段階であるので、外部表面積すなわち粒度の影響が大きいことは当然である。ゆえに、装入コークスを大きくすることによつてもコークスの粒度低下と粉化はある程度おさえることができるものと思われる。

④ 弱粘結炭由来の等方性 Reactives および Fusit は、前述したように、CO₂ ガスとの反応を受けやすいということから判断して、コークス製造時には、弱粘結炭由来の等方性 Reactives および Fusite は、微粉碎してコークス壁内に分散させて反応されても影響を少なくする方法を考えると、熔融成分の配合量を増す方策をとることによつて、高炉内における、両成分の選択的ガス化に伴うコークスのぜい弱化はいくぶん抑制されるものと考えられる。(豪州系石炭を高配合使用する場合は、特に、この手段は有効であると思われる。)

5. ま と め

① 炉内でのコークスの性状変化は、シャフト部下段から始まるようである。その変化の程度は、炉容の差、操業方法の相違および装入前コークスの性状差に関連するものと考えられる。

② 炉床上部コークスは、主に表面から消耗し、特にレースウェイ近傍のコークスは、消耗が著しく、かなり内部までガス化が進行している。

③ コークス組織の変化は、選択的なソリューション・ロス反応を受けながら多孔質化する。

④ 多孔質化の現象により、コークス組織は弱くなる。このため炉内を降下する時に生ずる摩耗あるいは、レースウェイ内での衝撃などによつて粉化が起こるものと推察される。

⑤ 化学的にソリューション・ロス反応を受けやすい偏光組織成分より順次列記すると

- (i) 弱粘結炭の等方性 Reactives.
- (ii) 弱粘・準強粘結炭の多孔質な Fusit・コークス.
- (iii) Mosaic 構造.
- (vi) 異方性をおびた Reactives により完全にコーティングされている Inerts, Micrinite および繊維状、葉片状構造.

以上、炉内におけるコークスは、コークス組織の選択的ソリューション・ロス反応により、コークスが多孔質化し、コークス組織が弱くなり、炉内を降下する時に生ずる摩耗あるいはレースウェイ内での衝撃などにより粉化していくものと推察される。

文 献

- 1) 井田, 西, 仲摩: 燃協誌, 50 (1971) 532, p. 645~654
- 2) 神原, 小嶋, 西, 仲摩, 山口: 鉄と鋼, 61 (1975) (第 89 回大会講演集)
- 3) 小嶋, 西, 仲摩, 山口, 井田: 鉄と鋼, 61 (1975) (第 90 回大会講演集)
- 4) 神原, 萩原, 重見, 近藤, 金山, 若林, 平本: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 535
- 5) 赤松, 羽田野, 福田, 竹内: 学振 54 委, 1332 (1974)
- 6) 近藤, 中村, 杉山, 鶴野: 鉄と鋼, 61 (1975), A 5