

討2

669.162.263.45: 669.88: 662.749.2
 高炉内におけるコークスにおよぼすアルカリの影響

住友金属工業㈱中央技術研究所 羽田野道春 宮崎富夫
 ○岩永 祐治 山県千里

1. 緒言

高炉装入物成分中アルカリは、炉壁の侵食原因となるほか付着物生成にも影響することから、高炉ではその装入量が規制されている。一方、最近の高炉解体調査の結果、高炉内のコークス劣化がアルカリの分布状態とよく対応しており、かつアルカリ分布には濃縮部のあることが判明している。^{1)~3)}コークスの性状劣化は、アルカリの触媒的効果による急速なソリューション・ロス反応が、コークスのポーラス化→脆弱化をもたらしたものとして認識されるが、アルカリの濃縮部とソリューション・ロス反応帯の一致が性状劣化に拍車をかけたものと推察される。逆にこの事実は、アルカリ濃縮部をソリューション・ロス帯から偏奇させることがコークスの劣化防止として有効であることを示唆していると考えられる。本報告ではこのことを究極の目的としてアルカリのガス化反応促進効果、アルカリ分布がガス化反応におよぼす影響等について調査した結果について述べる。

2. コークスのガス化反応におよぼすアルカリの影響

コークスの品質劣化をもたらすアルカリのガス化反応促進効果を定量的に把握する為に基礎実験を行った。

表1. ガス化反応実験条件

No.	記号	コークス種類	コークス反応性* (%)	温度 (°C)	P _{CO2} (atm)	ガス流量 (NL/min)
1	○	A	30.0	1000	0.17	12.0
2	△			1000	0.72	14.0
3	□			1100	0.17	12.0
4	×			1100	0.72	14.0
5	●	B	51.0	1000	0.17	12.0
6	▲			1000	0.72	14.0
7	■			1100	0.17	12.0
8	★	C	31.8	1100	1.00	5.0
9	◎			1100	1.00	5.0

* CO₂ 5NL/min, 1100°Cで2時間反応後の重量減%

2-1. 実験方法

実験は堅型電気炉を使用し、炉内に挿入されたステンレス製反応管内に、予め所定の粒度に整粒した塊コークス試料約200gを充填し、N₂ガスを流しながら加熱後、所定温度に達してから(CO+CO₂)ガスに切換えてソリューション・ロス反応を行なわせた。反応速度は反応前後の重量を測定し①式より求めた。実験条件としては表1に示す温度、ガス組成でおこない、アルカリはコークスをアルカリ蒸気(K₂O)を含む雰囲気下にさらすことにより添加した。

$$Ro = -\ln\{(Wo - W)/Wo\} / t \dots\dots\dots ①$$

Ro: 反応速度 [min⁻¹] Wo, W: 反応前後のコークス重量 [g] t: 反応時間 [min]

2-2. 結果

結果を図1に示す。縦軸の反応速度比h(a)は、アルカリ添加時の反応速度(R)をアルカリ無添加時の反応速度(R₀)で除した値で表示した。図中符号の同一なものが、同一実験条件におけるh(a)と

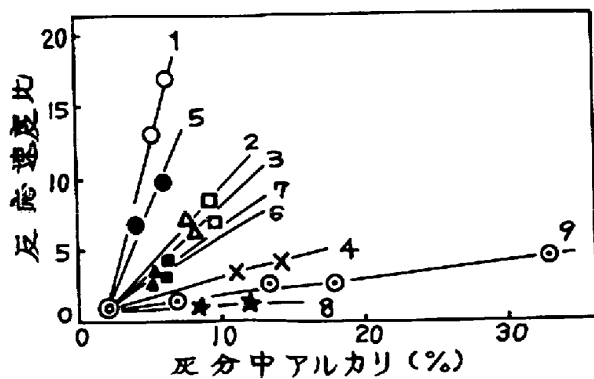


図1. コークスのガス化反応におよぼすアルカリの影響

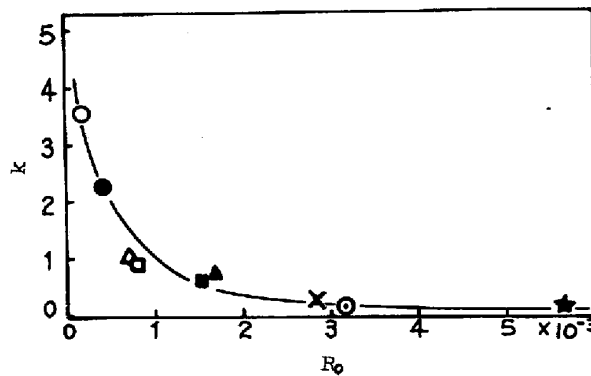


図2. kとRoの関係

アルカリの関係を示しており、このように単純な直線群として層別できる。すなわち同一条件においてはアルカリ量に比例して反応が進行しやすいことが明らかとなった。

各直線の勾配が各条件下におけるアルカリの影響を示す係数とみなすことができるが、この値(k)はアルカリ無添加時の反応速度(Ro)に関係し、Roの大きくなるほどkは小さくなる傾向がみられる。この関係を図2に示す。またこれらの関係を示す回帰式として②、③式を得た。

$$h(a) = 1 + k[A - 2] \quad \text{----- ②}$$

$$k = 2.68 \times 10^{-6} Ro^{-1.145} \quad \text{----- ③}$$

A : コークス灰分中アルカリ (%)

コークスの反応性が低い場合、温度の低い場合、CO₂分圧の低い場合にはこれらの条件はいずれもRoを小さくする方向に働くので、これらの条件下ではコークスのガス化反応速度におよぼすアルカリの影響度は強く表われるであろう。実炉内ではこれらの因子が単独で変化することなく、各因子の複合効果の結果としてのRoを見積ったうえでアルカリの影響を評価しなければならない。

3. アルカリ分布パターンがガス化反応におよぼす影響(モデルによる検討)

コークス反応性モデル⁴⁾に②、③式を入力して、アルカリ分布がソリューション・ロス反応におよぼす影響を検討した。アルカリ分布については前記解体調査によれば融着帯形状に類似しており、また高炉によって異なる。このような差は操業方法に基くようであるが、操業条件とアルカリ分布を関連づけることは現状ではむづかしく、ここでは操業条件を固定して一義的にアルカリ分布のみを図3-(1)に示す三つのパターンに変化させることにより計算を実行させた。

結果を図3に示す。大略次のことがいえる。

- (i)アルカリ分布が炉下部にずれるにしたがい、ソリューション・ロス反応開始位置は14 m, 14.5 m, 15 mと炉下部に移動する。
- (ii)ソリューション・ロス帯を通過するまでにうけるガス化反応量はパターンbが22%で最も大きく、次いでc, aの順である。

このようにアルカリの分布パターンによりガス化反応量が異なることは、アルカリの影響を最小に抑えるような適性なアルカリ分布のパターンが存在することを示唆しており、操業条件

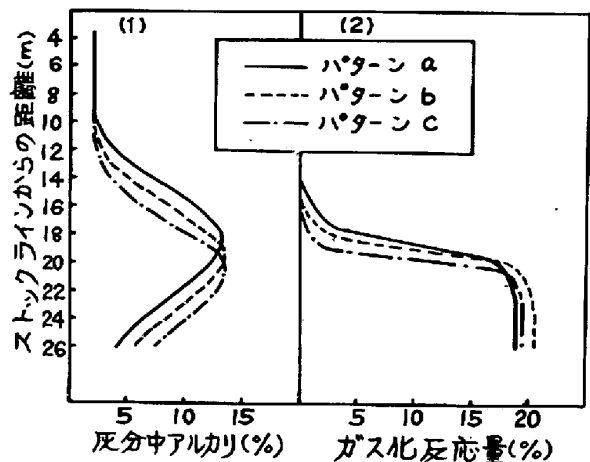


図3. アルカリ分布パターンのガス化反応におよぼす影響
 ガス化反応を最小限に抑制することは可能と考えられる。しかしながら、このためにはアルカリの循環機構、コークスのアルカリの吸着・蒸発速度等の基礎データを得たうえで、操業条件とアルカリ分布の関係の明確化が今後の課題として残されている。

4. ガス化反応を介したアルカリの通気性におよぼす影響

コークスは高炉内においては通気性維持に対する役割が大きく、コークスの性状変化は炉内ガスの通気性に影響を与えるものと考えられる。

そこで、コークスについて荷重下でガス化反応を行なわせた状態で通気性実験を実施して、アルカリがコークスのガス化反応を介して通気性に与える影響について調査した。

4-1. 実験方法

実験装置の概略を図4に示す。本装置は鉬石の荷重軟化試験を主目的に製作された装置で、最高1300

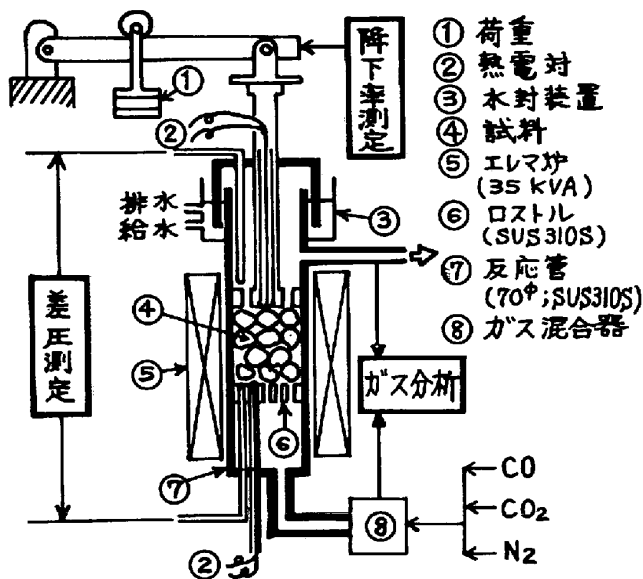


図4. 通気性実験装置

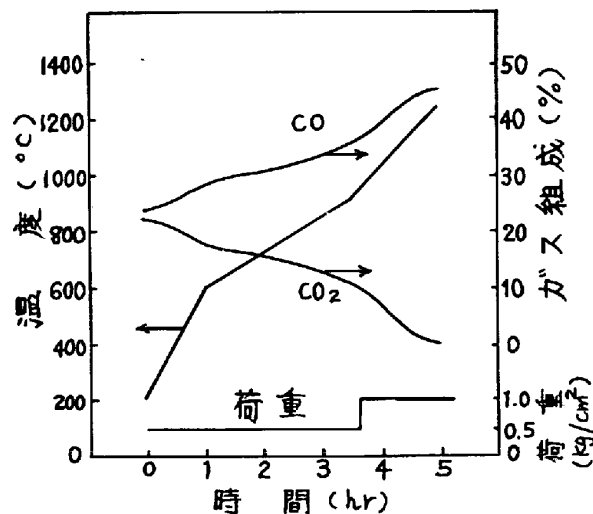


図5. 実験条件

℃まで昇温が可能である。試料粒度は反応管径(70φ)の制約から $20 \pm 1 \text{ mm}$ に整粒して使用し、層高は100mmとした。荷重、ガス組成、昇温条件を図5に示す。これらの条件は数式モデル計算結果および垂直ゾンデ測定結果を参考に設定した。またガス流量は $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 = 80 \text{ N} \ell / \text{min}$ とした。

4-2. 結果

実験結果を表2に示す。-10mm粉発生率、平均粒径は実験後の粒度分布より、ガス化反応量は実験後の重量減率より求めた。また通気抵抗、ロッド沈下率は最終温度1200℃における値を示した。尚、通気抵抗、ロッド沈下率は④、⑤式より算出した。

表2. 通気性実験結果

項目	ケース	I	II	III
アルカリ添加の有無	無	有	有	
灰分中アルカリ(%)	~2	5~7	12~15	
-10mm粉発生率(%)	1.0	5.1	17.2	
平均粒径(mm)	18.2	14.2	9.3	
通気抵抗(MKS単位)	1075	1805	4701	
ロッド沈下率(%)	6.6	11.7	40.0	
ガス化反応量(%)	9.5	17.6	44.1	

$$KR = \frac{\Delta P / H}{\rho^{1-\beta} \cdot \mu^\beta \cdot u^{2-\beta}} \dots\dots ④$$

$$\alpha = \frac{H_0 - H}{H_0} \times 100 \dots\dots ⑤$$

KR: 通気抵抗 ΔP: 圧損 [kg/m²]

ρ: ガスの密度 [kg/m³]

μ: ガスの粘性係数 [kg/m/sec]

u: ガスの空塔流速 [m/sec]

β: ガス流れによる定まる定数

α: ロッド沈下率 [%]

H: 層高 [m]

H₀: 初期層高 [m]

-10mm粉発生率、通気抵抗、ロッド沈下率、ガス化反応量はいずれもアルカリ添加(ケースII, III)により増加しており、II, IIIの比較ではアルカリ添加量の多いケースIIIはケースIIに比べていずれの値も増加巾が著しく大きい。

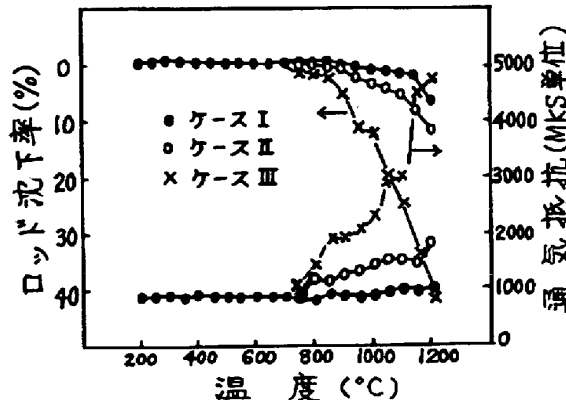


図6. ロッド沈下率、通気抵抗と温度の関係

図6にロッド沈下率、通気抵抗と温度との関係を示す。例えばケースⅢの場合、通気抵抗は約700°Cより増加し始め、約800°Cを過ぎたところで増加率は大きくなり、1000°C以上で急激な上昇が認められる。排ガス中のCO %が700°Cあたりより増加し始めていることから、この温度はソリューション・ロス反応の開始温度に相当するものと考えられる。一方、通気抵抗とロッド沈下率はよい対応を示しておりガス化→破碎→通気抵抗増大の関係として説明できる。また、通気抵抗、ロッド沈下率の増加開始温度はアルカリ添加により低下していることから、ソリューション・ロス反応の開始温度が引き下げられたものと推定される。

5. 結 言

コークスのガス化反応におよぼすアルカリの影響について調査し次のことが明らかとなった。

- (i) ガス化反応はガス組成、温度、コークス粒径等が一定の条件下ではアルカリ量に比例して進行しやすくなる。
- (ii) ガス化促進におよぼすアルカリの影響度はコークス反応性が低く、低温度、低CO₂分圧の条件の時に強く表われる。
- (iii) アルカリ分布パターンが高炉内ガス化反応量に影響をおよぼすことがモデル計算により定量的に示された。
- (iv) アルカリ添加による著しいコークスのガス化は、コークスの破碎、粉化を進め通気性を悪化させることが実験的に確認された。

このようにコークスの品質劣化とアルカリ量の関係が把握されてきたが、操業との関連を含めて高炉内におけるアルカリの循環量、分布パターンについては今後検討すべき問題点であろう。

参 考 文 献

- 1) 下村, 西川, 有野, 片山, 肥田, 磯山: 鉄と鋼, 62(1976), P.547
- 2) 小嶋, 西, 山口, 仲摩, 井田: 鉄と鋼, 62(1976), P.570
- 3) 佐々木, 羽田野, 渡辺, 下田, 横谷, 伊藤, 横井: 鉄と鋼, 62(1976), P.580
- 4) 羽田野, 宮崎, 下田, 岩永: 鉄と鋼, 62(1976), S409
- 5) 板谷, 福武, 岡部, 長井: 鉄と鋼, 62(1976), P.472