

UDC 669.162.263.45 : 669.88 : 662.749.2

論 文

コークス性状におよぼすアルカリの影響*

羽田野道春**・宮崎 富夫**・岩永 祐治**

Influence of Alkali on the Coke Properties

Michiharu HATANO, Tomio MIYAZAKI, and Yuji IWANAGA

Synopsis:

Experiments were conducted on the influence of alkali on the coke properties and the following results were obtained.

- (1) The rate of solution loss reaction is dependent appreciably upon the adsorbed alkali in coke ash.
- (2) There is little possibility that the alkali attacks the specific coke texture selectively.
- (3) It seems that alkali acts as catalysis for solution loss reaction.
- (4) The remarkable gasification of coke with alkali degrades the coke properties and makes worse the gas permeability.
- (5) Control of the gasification of coke by solution loss reaction is an effective method for preventing the degradation of coke.

1. 緒 言

高炉装入物から炉内に持ち込まれる微量なアルカリは、出鉄時にその大部分がスラグとともに炉外に排出されることが知られている。しかしながら、主として次の三点を通じて高炉操業に悪影響をおよぼすことから、有害元素とされ装入量が規制されている。

- (i) 付着物生成および炉壁侵食
- (ii) 鉱石の軟化還元特性
- (iii) コークスのソリューション・ロス反応

一方、アルカリは気化・凝縮をくり返して高炉内には大量のアルカリが常時循環していることが高炉解体調査^{1)~5)}から明らかとなり、この分布を制御することは高炉の安定操業にとって極めて重要であることが認識される。

本報告では基礎実験をおこないアルカリのガス化反応促進効果、コークス強度およびコークス組織の変化におよぼす影響等について検討した結果について述べる。

2. 高炉内におけるアルカリの挙動 (高炉解体調査結果^{1)~5)}による検討)

当社の小倉 2 高炉解体調査結果⁵⁾から、炉内各位置におけるアルカリの循環量を試算したところ、

- (i) 循環アルカリ濃度は装入時の約 10 倍に達する。
- (ii) 循環温度範囲は 1100°C 以上の高温帯で、位置としてはシャフト中段から羽口上部である。
- (iii) アルカリ種別では K_2O は Na_2O より常に多く、その比率は約 5 : 1 である。

ということがわかった。高炉内におけるアルカリ問題は、このように装入量それ自体は微量であるにもかかわらず、炉内で気化・凝縮をくり返してかなりの量のアルカリが常時循環・蓄積することにより生じているものと考えられる。

さて、炉内に蓄積したアルカリは炉壁侵食あるいは付着物生成に影響することが経験的に知られている。また、最近にいたつては Fig. 1 に示すように高炉の通気・通液性維持体として重要な役割を果たすコークス性状に関係することが示唆され、高炉操業者にとって重大な関心事となつてきている。

そこで、高炉内におけるアルカリの挙動を、特にコークス性状との関係に重点を置いて調査した。

3. 実験方法および実験結果

3.1 コークスのガス化反応実験

3.1.1 実験方法

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。実験には堅型電気

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 11 月 27 日受付 (Received Nov. 27, 1978)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所波崎研究センター (Hasaki Research Center, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Sunayama Hasaki-machi Kashima-gun Ibaraki 314-02)

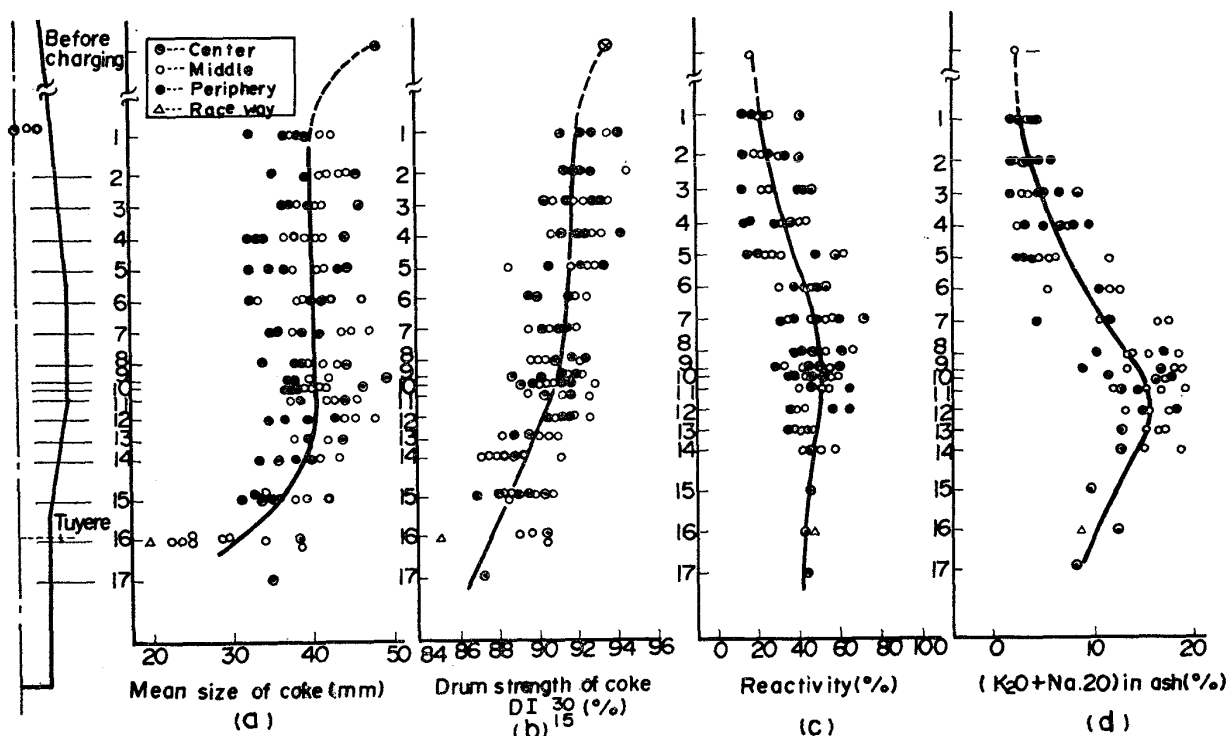


Fig. 1. The longitudinal distribution of mean size, drum strength of coke, reactivity and content of alkali oxides in coke ash.

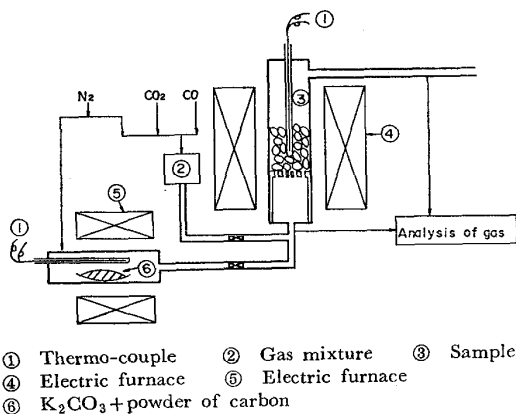


Fig. 2. The experimental apparatus for gasification.

炉を使用した。炉内に挿入されたステンレス製反応管内に、あらかじめ所定の粒度 (20±1 mm) に整粒した塊コークス約 200 g を充填して、N₂ ガス (5Nl/min) を流しながら所定の温度 (1 000°, 1 100°, 1 200°C) まで加熱する。アルカリは炭酸カリウム (K₂CO₃) に粉カーボンを混合し、N₂ 雰囲気中で 800°~1 000°C に加熱することにより発生させる。そして、アルカリ蒸気を反応炉内に導入し、コークスをアルカリ蒸気を含む雰囲気下にさらしてアルカリを添加した。このような手順をへた後、N₂ ガスを (CO+CO₂) 混合ガスに切換えてソリューション・ロス反応をおこなわせた。ガス化反応は、ガス化量が 40% 程度までは一定の速度で反応が進行する

ことが確認されているので⁶⁾、反応速度は反応前後の重量を測定し(1)式より求めた。

$$R_a = \frac{-\ln(W/W_0)}{t} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、R_a は反応速度 (min⁻¹)、t は反応時間 (min)、W₀ および W は反応前後のコークス重量 (g) である。

3.1.2 実験結果

Table 1 に示すような温度、ガス組成、ガス流量条件でガス化反応実験をおこなった。試料として用いたコークスは A, B, C の三種類で、そのうち A, C は通常高炉に装入されているコークス、B は実炉缶焼コークスである。その結果を Fig. 3 に示す。同一実験条件下では添加アルカリ量がふえるとともにガス化速度は増加している。小林らは⁷⁾、添加アルカリ量に対して①ガス化速度の増大が著しい領域②比較的緩慢な領域③および停滞する領域が認められることを報告している。本実験においてはこのような区別は不明確であつた。コークス灰分中アルカリ量が 10% 程度以上になると、実験条件にかかわらずガス化速度のレベル差がなくなる傾向にある。アルカリのガス化反応に対する作用が、ガス化条件によって異なるものと推定される。

3.2 コークスの組織変化

アルカリによるコークス組織の選択的アタックの有無を、ガス化反応前後のコークスについて微細構造組織変

Table 1. Experimental conditions for gasification.

No.	Symbol	Kinds of coke	Reactivity(%)*	Temperature(°C)	P_{CO_2} (atm)	Gas flow rate (NI/ min)
1	○	A	30.0	1 000	0.17	12.0
2	△			1 000	0.72	14.0
3	□			1 100	0.17	12.0
4	×			1 100	0.72	14.0
5	●	B	51.0	1 000	0.17	12.0
6	▲			1 000	0.72	14.0
7	■			1 100	0.17	12.0
8	★			1 100	0.72	14.0
9	⊙	C	31.8	1 100	1.00	5.0

* Weight loss after 2 hours by reaction with 5NI/min CO₂ gas at 1100°C.

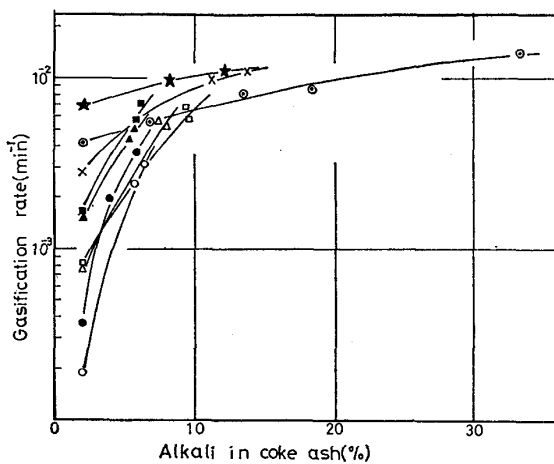


Fig. 3. Effect of alkali in coke ash on gasification rate.

化の面より調査した。

3.2.1 微細構造組織の分析方法

ガス化反応前後のコークス試料を樹脂埋めする。表面を研磨後、偏光顕微鏡下で 10mm 四方を 0.5mm おきにポイントカウント (倍率 250 倍) し、各測定点下に位置した鉱物および気孔部分を除いた炭素質分のコークス組織を分類計数し百分率で表示した。

3.2.2 組織分析結果

Fig. 4 に組織分析結果を示す。ガス化反応の進行とともに等方性構造、微粒モザイク構造、破片状構造の急速な減少が認められる。繊維状構造は約 20% 程度までのガス化量ではガス化消失しにくい、それ以上になると減少している。粗粒モザイク構造はガス化に対する抵抗が一番強く、ほぼ初期の分率を維持している。葉片状構造、フジット構造は絶対値が小さく、ガス化に対する抵抗力について論じることはむつかしいが、定性的には減少傾向にある。

一方、アルカリ添加の有無という観点にたつてみると、両者の差は小さくアルカリ添加により著しく劣化の

進むコークス組織は見当たらない。アルカリ存在下においても、ガス化反応によるコークス組織の劣化傾向に差は認めがたく、アルカリによる特定コークス組織の選択的アタックの可能性は薄いようである。

3.3 通気性実験

3.3.1 実験方法

実験装置の概略を Fig. 5 に示す。反応管 (SUS-310 S) 内にコークスを充填する。試料粒度は管径 (70φ) の制約から 20±1mm に整粒し、層高は 100mm とした。アルカリは Fig. 2 のガス化反応実験装置を使つて同様な手法で事前に添加し、アルカリ発生炉の温度を変えて添加量に差をつけた。実験は Fig. 6 に示す温度、ガス組成、荷重条件下でおこない、層内の圧損、荷重棒の降下率 (ロッド沈下率)、排ガス組成を測定した。ガス流量は 50 NI/min とした。

3.3.2 実験結果

実験結果を Table 2 に示す。-10mm 粉発生率、平均粒径は実験後の粒度分布より、ガス化反応量は重量減率より求めた。また、通気抵抗は(2)式より、ロッド沈下率は(3)式より算出した。

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

$$\alpha = \frac{H_0 - H}{H_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、KR は通気抵抗 (MKS 単位)、 ΔP は圧損 (kg/m²)、 ρ はガスの密度 (kg/m³)、 μ はガスの粘性係数 (kg/m/s)、 u はガスの空塔流速 (m/s)、 β はガス流れによる定数 (-) であり、また α はロッド沈下率 (%), H は層高 (m)、 H_0 は初期層高 (m) である。

-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) により増加している。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幅が著

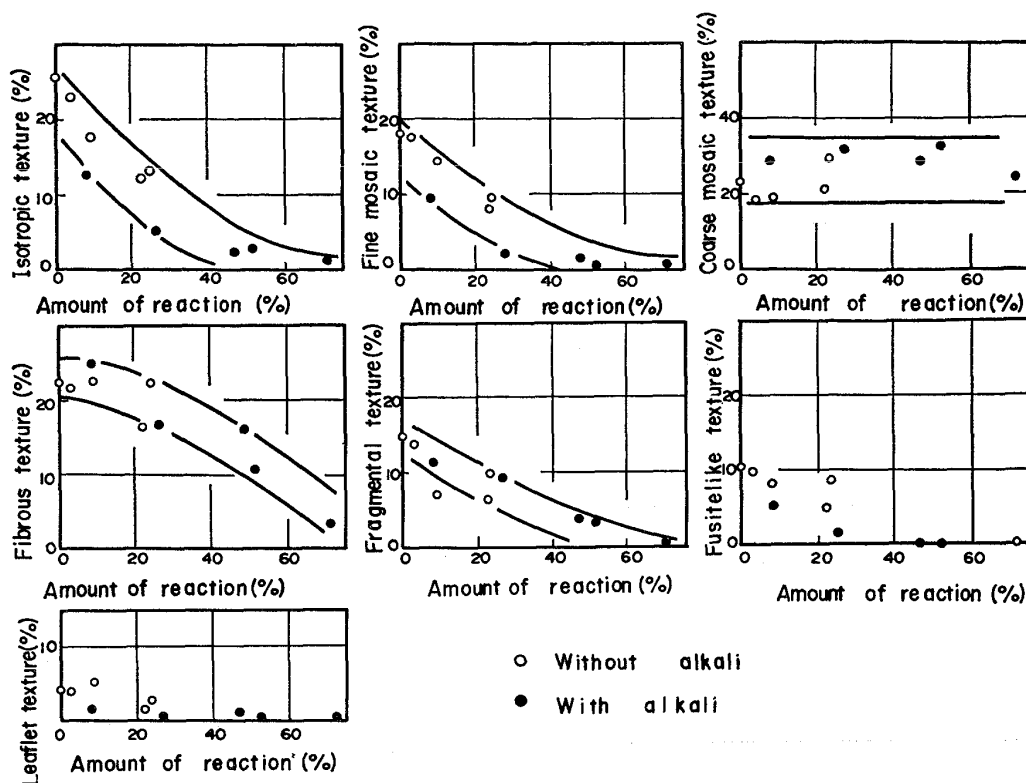


Fig. 4. Change of coke texture with addition of alkali.

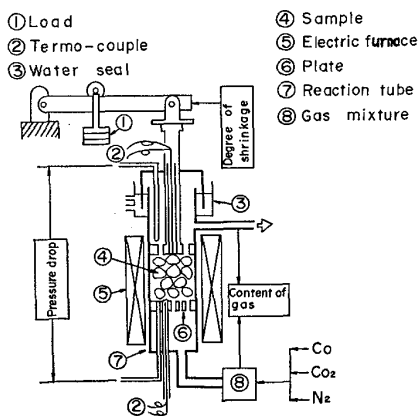


Fig. 5. The experimental apparatus for measurement of coke permeability.

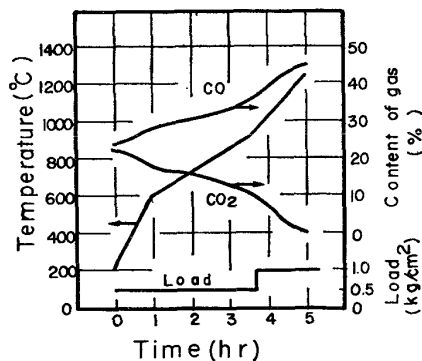


Fig. 6. The experimental condition.

Table 2. Experimental results for measurement of coke permeability.

	I	II	III
Alkali	Without alkali	With alkali	With alkali
Alkali in coke ash (%)	~ 2	5~7	12~15
-10 mm (%)	1.0	5.1	17.2
Mean size (mm)	18.2	14.2	9.3
Permeability resistance (=RK, MKS unit)	1 075	1 805	4 701
Degree of shrinkage (=α, %)	6.6	11.7	40.0
Amount of gasification (%)	9.5	17.6	44.1

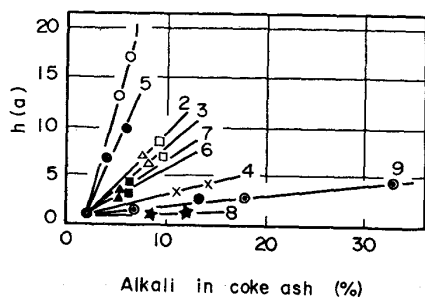


Fig. 7. Effect of alkali on solution loss reaction.

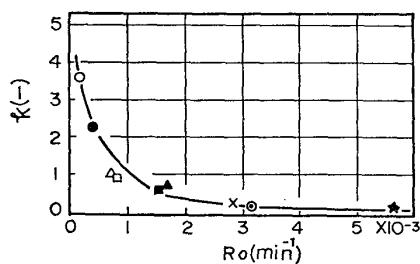


Fig. 8. Relationship between k and R_0 .

しく大きくなっているのが特徴的である。

4. 考 察

4.1 アルカリのガス化反応促進効果

ソリューション・ロス反応におよぼすアルカリの影響 $h(a)$ を(4)式で表わし、 $h(a)$ とコークス灰分中アルカリ量との関係を Fig. 7 に示す。

$$R_a = h(a) \cdot R_0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 R_a 、 R_0 はそれぞれアルカリ添加および無添加時の反応速度 (min^{-1}) である。図中符号の同一なものが同一実験条件における $h(a)$ と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整理できる。直線の傾きを各条件下におけるアルカリの影響を示す係数とみなすと、この値 k は Fig. 8 に示すようにアルカリ無添加時の反応速度 R_0 の大小に関係している。 R_0 の大きくなるほど(反応抵抗が小さいほど) k は小さくなる傾向があり、従来の研究結果⁷⁾⁸⁾ と一致している。これらの関係は(5)、(6)式で表わされる。

$$h(a) = 1 + k \cdot (A - 2) \dots\dots\dots (5)$$

$$k = 2.68 \times 10^{-4} R_0^{-1.145} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 A はコークス灰分中アルカリ (%) である。

R_0 は前報⁶⁾で報告しているように、反応温度、ガス組成、全圧等に依存している。したがって、 k も本質的にはこれらに依存している。換言するとガス化条件が明らかとなれば、(5)、(6)式よりその条件下におけるアルカリの影響度を算定することができる。また、この数値を用いれば(4)式からアルカリ存在下のガス化反応速度

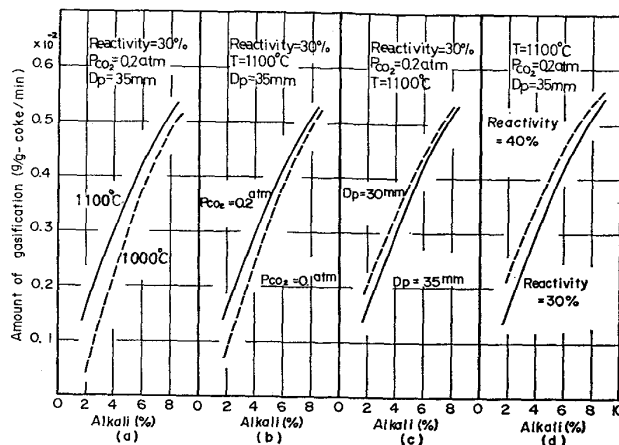


Fig. 9. Comparison of effect of alkali on gasification by gasification conditions. ((a) Temperature (b) Partial pressure of CO_2 gas (c) Coke size (d) Coke reactivity).

を見積ることができる。そして、高炉内におけるコークスのガス化状況も推定可能となる。

なお、前記微細構造組織観察によればアルカリによる特定構造組織の選択的アタックの可能性が薄く、アルカリはソリューション・ロス反応に対して触媒的效果を果しているものと推定される。

4.2 高炉内におけるコークスの性状変化とアルカリ

(4)~(6)式を用いて、ガス化条件によるアルカリのガス化反応促進効果の違いを調べた結果を Fig. 9 に示す。各条件ともアルカリ量がふえるとともにガス化速度は増加している。しかしながら①反応温度② CO_2 分圧③コークス反応性が低く、また④コークス粒径の大きいほうがアルカリの影響が強くと現われることから、図中2本の線はアルカリ量がふえるとともにしだいに接近している。③、④によれば、かなりの量のアルカリが循環している高炉内では、コークス粒径が大きいとか反応性が低いとかいつたような装入時の優位性が薄らぐことが示唆される。

Table 3 はコークス付着アルカリ量とコークス強度、操業成績の関係を解体調査4高炉について比較したものである。ソリューション・ロス反応が進行する割合の高い軟化帯においてアルカリ付着量の多いH高炉は強度低下が著しい。他の3高炉についてはアルカリ付着量にはほとんど差が認められないが、I高炉のみが強度の低下が著しく小さい。これは表にも示されているように溶解帯の断面平均高さの高いことが関係しているものと推察される。すなわち、操業方法の違いによる炉内温度分布、ガス組成、アルカリ濃度分布の差が①、②に関係してコークスの性状変化に差をもたらしたものであろう。今後はこれらの関係を究明していくことが高炉操業上非

Table 3. Coke strength and alkali content of burdens obtained by water quenched blast furnace research.

Item		H B.F.	I B.F.	J B.F.	K B.F.
Coke strength DI_{15}^{150} (% , before charging)		82.0	80.0	78.0	80.3
Coke strength DI_{15}^{150} (% , tuyere)		65.8	77.0	72.0	73.5
Adsorbed alkali in softening zone (kg/t-p)		11.6	6.2	6.5	7.3
Melting level (m)		3.0	7.0	5.0	3.0
Type of melting zone		Reverse V	Reverse V	W	Reverse V
Operating results	Production (t/d)	581	3 289	2 268	2 187
	Coke rate (kg/t-p)	527	471	387	471
	Fuel rate (kg/t-p)	554	502	465	514

常に重要になるものと考えられる⁹⁾。

ところで、高炉に装入するコークスの体積は全装入物の50%以上を占める。特に炉下部においては唯一の固相として、ほとんどがコークスによつて占められているといつても過言ではない。したがつて、コークスの性状変化は炉内ガスの通気性に影響するであろう。通気性実験におけるロッド沈下率、通気抵抗と温度との関係を

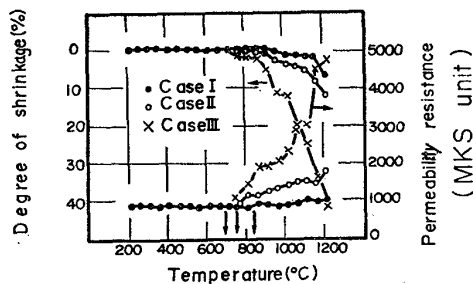


Fig. 10. Effect of temperature on degree of shrinkage and permeability resistance.

Fig. 10 に示す。たとえばアルカリ添加量が12~15%のケースⅢの場合に、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幅が大きくなり、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・ロス反応開始温度に相当するものと考えられる。なお、通気抵抗とロッド沈下率はよい対応を示している。Fig. 11 に実験後取り出したコークスの粒度分布、平均粒径を示す。アルカリを添加していないケースⅠの場合に15mmアンダーがほとんどないのに対して、ケースⅡでは15mmアンダーが増加し始めている。さらに、ケースⅢでは10~15mmの中間粒度の増加が目立ち、調和平均粒径ではケースⅠの約1/2以下に低下している。

これらのことより、温度上昇とともに顕著となる通気抵抗増大は次のような理由によるものと考えられる。コークスとCO₂ガスとの反応によりコークス表面の強度

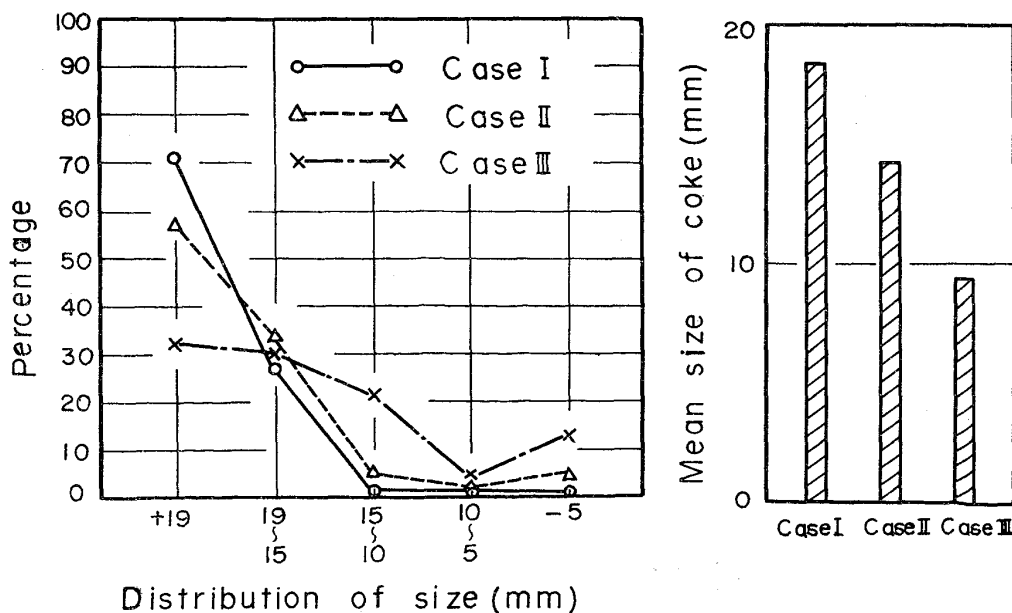


Fig. 11. Distribution of coke size and mean size of coke after permeability experiment.

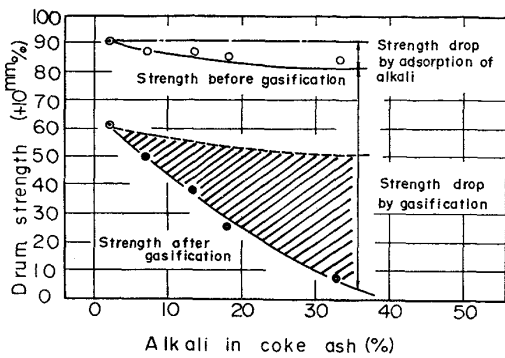


Fig. 12. Effect of alkali on drum strength of coke.

が低下する。この強度が荷重力以下になると粉化が始まり粒径が小さくなる。そして空隙率も減少して通気抵抗が上昇する。アルカリ添加量がふえるにしたがって通気抵抗の増大が著しいのは、Fig. 10 中矢印で示したようにソリュージョン・ロス反応開始温度が引き下げられ、同反応が促進されたためと解釈される。

さて、コークス表面に付着したアルカリは、層間化合物の生成による異常膨張を伴ってき裂発生あるいは表層部の剝離をもたらすことが指摘されている⁹⁾¹⁰⁾。それでは、高炉でのコークスの劣化にとつて、アルカリによるこのようなガス化促進はどのような位置を占めるのであろうか。Fig. 12 はアルカリによるコークス強度の変化を調べたもので、強度はI型ドラム試験機 (130φ×700l, 20 rpm×30min) による試験後コークスの +10 mm% で表示した。図中○印はガス化反応前の強度、●印はガス化反応後の強度を示している。両者ともアルカリ量の増加とともに低下しており、特に反応後強度の低下は著しい。

ここで、アルカリ無添加時 (○印) を基準として反応前後の強度を I_0 , I_0' およびアルカリ添加時の反応前後の強度を I_a , I_a' とすると、 $I_0 - I_0'$ および $I_a - I_a'$ がコークスのガス化に由来する強度低下分、 $I_0 - I_a$ をアルカリ吸収に由来する強度低下すなわちアルカリによるミクロ的な結合状態の変化に起因する強度低下分とみなすことができる。一方、アルカリを添加しなくてもガス化 (反応量 31.8%) により $I_0 - I_0'$ だけの強度低下があるので、アルカリ添加によりガス化が促進された効果による強度低下は(7)式で表わされ、図中では斜線部で示される。

$$\Delta I_a' = \Delta I_a - \Delta I_0 \dots\dots\dots (7)$$

ΔI_a : アルカリ添加時のガス化反応前後の強度差
($= I_a - I_a'$)

ΔI_0 : アルカリ無添加時のガス化反応前後の強度

$$\text{差} (= I_0 - I_0')$$

図からも明らかのようにアルカリ吸収によるミクロ的な結合状態に起因する強度低下は、ソリュージョン・ロス反応による炭素消費に起因する強度低下に比較してその割合は小さい。すなわち、ソリュージョン・ロス反応によるガス化のウェートは大きく、この反応を極力抑えることがコークスの劣化防止に効果的であるものと考えられる。これに関しては次報⁹⁾で詳細に述べる予定である。

5. 結 言

高炉内で気化・凝縮をくり返しているアルカリについて、コークス性状におよぼす影響を調査して以下の知見を得た。

- (1) コークスのガス化反応実験により、ソリュージョン・ロス反応速度のコークス中アルカリ吸収量への依存性は非常に大きいことが判明した。
- (2) コークスの組織分析の結果によれば、アルカリによる特定コークス組織の選択的アタックの可能性は少なく、アルカリはソリュージョン・ロス反応に対して触媒的効果を果しているものと推定される。
- (3) アルカリ添加によりソリュージョン・ロス反応開始温度が引き下げられる。また、著しいコークスのガス化は粉化を進め通気性を悪化させる。
- (4) アルカリ吸収によるミクロ的な結合状態の変化に起因する強度低下は、ソリュージョン・ロス反応による炭素消費に起因する強度低下に比較してその割合は小さく、ソリュージョン・ロス反応によるガス化を極力抑えることがコークスの劣化防止に効果的である。

終わりに、本研究の遂行にあたり、終始有益な御助言御鞭達を賜った住友金属工業(株)中央技術研究所小田尚輝所長、西岡邦夫副所長、赤松経一所次長に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 535
- 2) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 547
- 3) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 559
- 4) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 571
- 5) 佐々木寛太郎, 羽田野道春, 渡辺雅雄, 下田輝久, 横谷勝弘, 伊東孝夫, 横井 毅: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 580

-
- 6) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1979). p. 1365
- 7) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), S 527
- 8) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 63 (1977), S 525
- 9) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼に投稿中.
- 10) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978), A 13
-