

討 1 高炉内でのコークスの劣化挙動に関する最近の研究成果について

東京大学名誉教授

館 充

1. 最近の研究動向（討論会を中心として）

1960年代末に始まり、74年には頂点に達した原料炭の供給不足は、低成長への移行とともに解消して今日にいたっているが、この間その価格は急激に上昇し、原料炭範囲の拡大を可能とするコークス製造技術の開発を、長期的にも短期的にも重要な課題とし、その推進を促した。開発された新技術の評価は製品であるコークスの確性試験にまたねばならなかったが、成形コークスのように異質なものでは、熱間挙動の確認が不可欠と考えられた。一方劣質炭の使用を余儀なくされたためコークス品質の低下を招き、その結果多くの高炉が不調に陥った74年の事態は、通常コークスについても、その高炉内での劣化挙動とこれを支配する性質、すなわち熱間性状の本質の把握が重要であることを再認識させる契機となった。こうしてコークスの熱間挙動の解明は高炉操業、コークス製造のいずれからみても重要な研究課題となったのである。

高炉内でのコークスの挙動の解明は60年代末から行なわれていた解体調査の一つの課題であった。すでに75年の討論会¹⁾のさい、村上はその成果を高炉下部実験炉（住金）による試験結果などとともに総括して、コークスの炉下部での劣化が顕著であることをあげ、熱間性状の研究とともに、高炉の内部構造の観点からのコークスの機能の見直し、粉化と粉の蓄積の検討を今後の課題と指摘した。同じ討論会で近藤らは各種炭材のモデル燃焼炉での燃焼挙動を比較した実験結果を報告したが、これは結合様式の相違に由来するコークス性状の相違のレースウェイでの燃焼・粉化挙動への影響を把握しようとするものであった。さらにこの討論会で赤松らは和歌山1高炉でのDKS成型コークスの100%までの使用試験結果を報告したが、これは成型コークスの確性試験が最終的には高炉内でのその挙動の調査にまたねばならなかったことを示すものであった。

成型コークスについては、78年開催の討論会²⁾でも、鋼管川崎2、3高炉の解体調査結果（宮津ら）、新日鉄堺2高炉での試験操業時の羽口採取試料の調査結果（中村ら）が報告された。これらによって成型コークスが通常コークスに比べて顕著な表層劣化・粉化の傾向を示すことが知られ、コークスの結合様式または構造の相違による劣化機構の相違が推察されたほか、とくに中村らによって成型コークス使用時に羽口先（コークス履歴）温度分布が平坦化するという注目すべき事実が見出だされた。この討論会ではまた熱間性状を熱間ドラム強度（宮津ら）、燃焼粉化性（中村ら）、基質反応性（角南ら）などの指標によって評価する試みが報告されるとともに、熱的劣化とCO₂との反応による劣化との比較（宮津ら）や劣化の1要因としてのアルカリの吸収（近藤ら）などに関する基礎研究の結果も報告され、コークスの劣化挙動と熱間性状に関する研究の進展の一端がうかがわれた。

1980年に開催された討論会は「高炉用コークスの性状より見たる石炭組織の評価」を基調課題とするものであり³⁾、主として石炭組織またはこれによって強く規定されるコークス組織とコークスの熱間性状との関係が論ぜられたが、このさい熱間性状の指標としては熱間ドラム強度とならんで、反応性や反応後（冷間I型ドラム）強度が取り上げられた。これはCO₂との反応が高炉内でのコークスの劣化の一因とみられただけでなく、これらの指標、とくに反応後強度がコークスの耐劣化性をよく反映するという実績が積み上げられつつあったことによるものであった。

この間解体調査結果がつきつぎに発表されて高炉内でのコークスの劣化挙動の一般的傾向が確認されるとともに、試験高炉による試験や生産高炉の羽口試料採取などによって、操業中の高炉の下部でのコ

ークスの劣化—細粒化挙動に関する知見もえられた。ごく最近では反応後強度を熱間性状の指標とし、これを意図的に変えたコークスによる操業の状況と羽口採取試料の所見との対応関係などを調査して、コークス製造ならびに高炉操業の合理的指針をえようとする試みが行なわれている。

2. 解体調査の主要知見

2. 1. 高さ方向での変化

すべての調査が一致してつぎの事実をみとめている。

(1) コークスの平均粒度はシャフト下部から朝顔部にかけて次第に、そしてその後羽口部にむかって急激に小さくなる。この粒度変化とともにドラム（冷間）強度の低下もおこるが、マイクロ強度は上昇する（Fig. 1）。

(2) コークスの反応性は、おそらく触媒作用をもつアルカリの吸収のため、装入前コークスのそれに比べて上昇する（Fig. 1）。

平均粒度の低下が、基本的性格として、粒度の平均的低下、あるいは小粒、細粒、粉などの発生による粒度構成の変化、のいずれを意味するかは必ずしもあきらかでない。劣化の機構についても、発生小粒子（ -15 mm ）の気孔壁の薄弱化をガスとの反応による劣化とみるもの⁴⁾もあれば、

羽口のごく近傍（羽口上3 m以下）で著しくなる劣化に、（そこには存在しないはずの） CO_2 との反応が寄与するはずがないとみるもの⁵⁾もある。高炉下部実験炉のデータ（Fig. 2）は、ガス中に CO_2 が検出されない羽口上3 mの位置から性状変化がおこることを示すものようであり、他の機構による劣化を推察させる。しかし融着帯の存在する高炉の羽口近傍での急激な粒度低下に、 CO_2 との反応だけでなく、細粒の生成とその吹き上げを含めて、燃焼帯（ $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ の反応の進行域）での燃焼の影響がどの程度及ぶかは依然として未解明の問題である。

炉内でのコークスの反応性へのアルカリの影響は十分ありうることであるが、従来の解体調査結果はその吸収量の絶対値の点で問題を含むものであるほか、測定されている反応性はすべて、ある統一的条件のもとでの実験値であることに注意すべきである。垂直ゾンデによるガス組成の調査結果を活用して、これを確認することが望ましい。

2. 2. 径方向の変化など

複数高炉の解体調査を行なった新日鉄、鋼管両社の見解は、径方向の劣化挙動が操業法によって異なるとする点では一致しているが、その具体的状況については統一見解がない。炉のごく下部では羽口の周辺部への影響が著しく、また装入時の粒度偏析の影響が下部にも及ぶため、問題は簡単でないと考えられるが、もしソリューション・ロス反応（酸化鉄のガス還元由来 CO_2 との反応）による劣化が著しいものであるとすれば、融着帯の配置に対応する劣化開始帯の分布がみられるものと思われる。

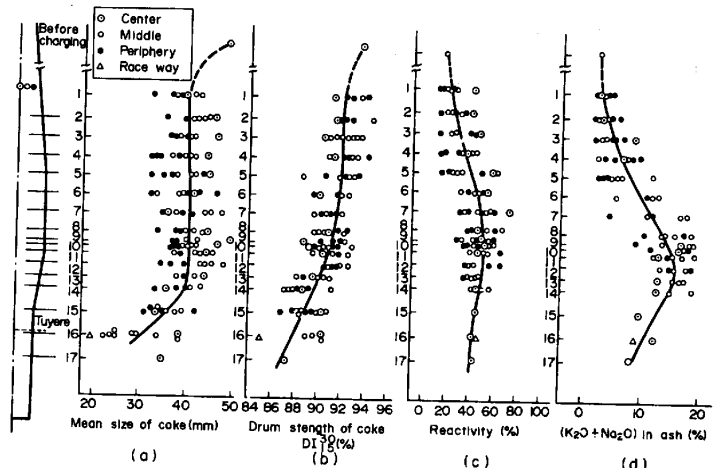


Fig.1 Variances of mean size, drum strength, reactivity of coke and content of alkali oxides in coke ash. (K.Sasaki, et al : Trans. ISIJ, 17(1977), P252)

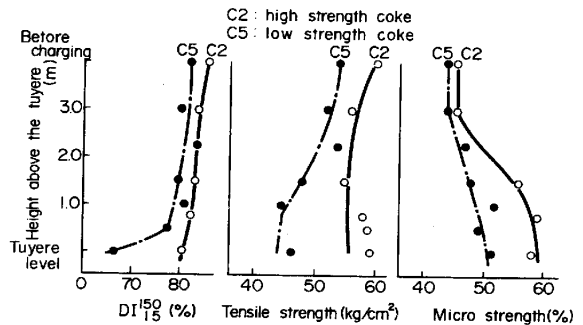


Fig.2 Changes of coke strength in the furnace (M.Hatano, et al : The Sumitomo Search, 15(1976), p1)

3. 羽口採取試料などによる知見

新日鉄君津3. 大分1. 室蘭1の各高炉で行なわれたCSR指数の異なるコークスの使用試験の結果が、羽口採取試料の調査結果を含めて、石川によって報告⁶⁾されている。同報告でも述べられているように、採取試料およびその調査には若干の問題点や不備があり、これから確定的な結論を導くことは控えねばならないが、炉下部における粉コークスの挙動を示唆する重要な情報であるという理由で、以下に若干の検討を試みる。

どの高炉でもつぎの傾向がみとめられている (Fig. 3)。

(1) 装入コークスのCSR指数を低下させると、レースウェイ部からの採取試料の-3mm粉含有率がむしろ減少し、CSR指数を上昇させていくと増加する。

(2) 中心に近い炉芯部の試料では逆の傾向である。

この傾向は、試験高炉のレースウェイ付近での細粒コークスの分布からみて、発生した粉コークスが炉壁側と炉芯側に堆積し、ガスが中間部に多く流れることを示すものと説明されている。

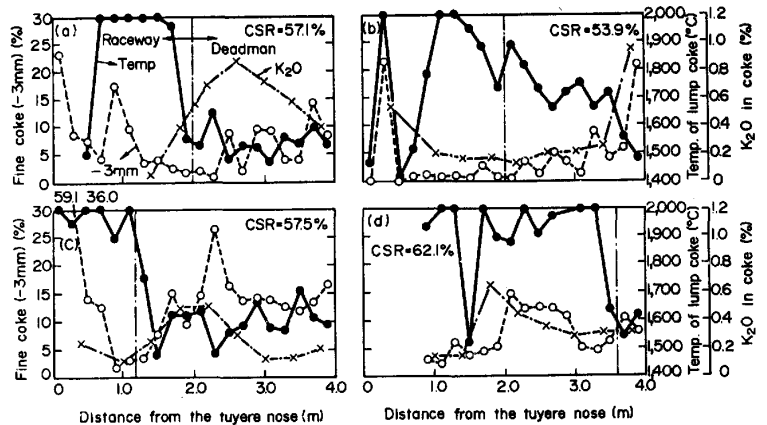


Fig.3 Temperature, fine fraction and K₂O content of coke sampled at tuyere (Kimitsu BF No. 3) (Y. Abe, et al. The 54th Committee JSPS Rep. No.1618 (1982))

CSR指数の57程度から54程度への低下が、-3mm粉の発生量と分布の明瞭な変化を生じるのに十分であるか、-3mm粉ではなく+3mmの細粒の発生量や分布の変化を生じるのではないか、といった懸念がないではない。この点はさておき、もしCSR指数のこの低下が-3mm粉の発生量の増加をもたらしたとすれば、レースウェイ内試料についてみられた粉率の減少は、この試料が-3mm粉発生域の状態を正確には反映しないことを意味しよう。実際、君津3高炉におけるレースウェイの観察⁷⁾のさい、-10mm粒子がみとめられていないことから推察されるように、休風状態で採取されたレースウェイ部試料中の-3mm粉の大部分は、送風中は浮游状態にあったものと思われる。この浮游帯の高さはレースウェイの深さによって異なるガス上昇速度に依存するはずであるから、CSR指数の低下によってレースウェイ深さが減少するとすれば、浮游帯はより上方に位置することになると考えられる。みとめられている-3mm粉分布の解釈にあたっては、この事情の考慮も必要と思われる。

なお君津3高炉では炉腹部からも試料が採取されている。この試料について、-3mm粉含有率はCSR指数の低下に伴って中間部で増加する傾向がみられた (Fig. 4) が、その履歴温度が+15mm粒子と同じ範囲にあることから、採取位置の近傍で発生したものと推定されている。しかしLcによる履歴温度の推定には、アルカリの影響を含めて、精度の点で問題があることは報告者自身によっても指摘されているところである。さらに同じくLcの測定に基づいて、解体調査のさいシャフト下段以下でみとめられた粉コークスを、レースウェイ付近で発生したもの

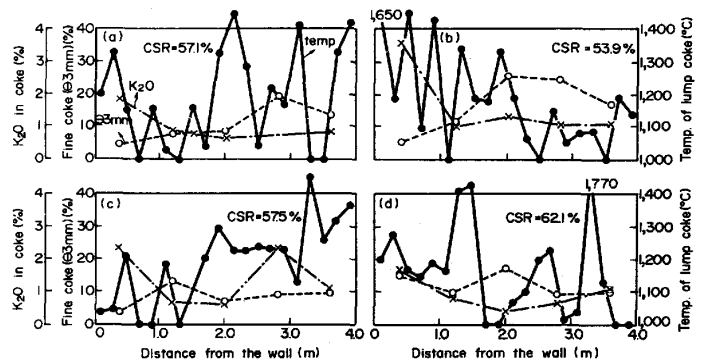


Fig.4 Temperature, fine fraction and K₂O content of coke sampled at belly (Y. Abe, et al. The 54th Committee JSPS Rep. No.1618 (1982))

と推定した事例⁸⁾もあることからみて、粉コークスの挙動についてはさらに多面的な検討が必要と思われる。

4. 熱間性状の指標

加瀬は羽口採取試料の平均粒度やレースウェイ深度とCSR指数とのよい相関をあげてこの指数の有意性を示した上で、つぎのように述べている。⁹⁾「反応性やCSR指数などは高炉シャフト部でのソリューション・ロス反応を想定したもので、高炉内のコークス挙動のすべてを律する性質ではない。さらに合理的な熱間性状パラメータが開発される可能性が十分にあると思われる」。

CSRないしこれと類似の反応後強度指数や反応性を、熱間性状の最善の指標とみる根拠がないことはいうまでもないが、1000℃付近で測られるCO₂反応性が、O₂による燃焼性と燃焼によって実現される温度をも左右するという事実が早くから知られていた¹⁰⁾ことを想起する必要がある。それは低温の反応性が高温の燃焼帯でおこるブードアール反応をも特徴づけることを意味するもののように思われる。さらに燃焼帯での劣化度の評価を意図して開発された燃焼粉化性試験法の一つの指標(MDR)が、CSR指数ともCRI指数(小型反応性)ともよい相関を示すという事実もある(Fig. 5)。したがって反応性や反応後強度の指数が、ソリューション・ロス反応だけによるとはいえ高温劣化の挙動をよく表わすのはなぜか、の問題を究明することが、より合理的な指標の開発にも導きうる現実的な路線ではないかと思われる。またそのさいCSR指数が炭素基質の反応性-基質の性質-によって左右されるとみられることに注目すべきであろう。

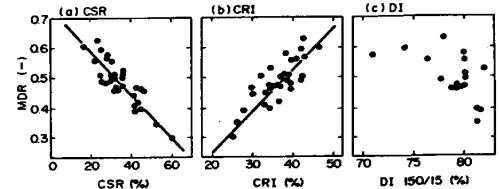


Fig. 5 Relation among MDR, CSR, CRI and DI¹⁵⁾
(Y. Hara, et al. 66 (1980) A.11)

強度を冷間で測定する反応後強度試験法が一定の有効性を実証したため、熱間ドラム強度試験法の検討は保留の状態にあるが、灰分の気化(など)による脱出や黒鉛化の進行に伴う収縮による劣化¹¹⁾を含む熱的劣化の検討が終ったわけではない。またレースウェイで考えられる熱衝撃による劣化については、問題とするにあたらないという見解¹²⁾もあるが、相対的に大きい熱応力の発生の可能性も報告されている¹³⁾ので、あらためて検討されることが望ましい。

5. 終りに

コークスの劣化挙動やそれを支配する熱間性状の指標についての最近の研究動向を概観し、いくつかの重要な知見と解明を求められている問題の摘出を試みた。劣化挙動と相互作用の関係にある運動、とくにレースウェイ付近でのそれについては、紙数の関係でふれえなかった。またコークス製造工程に由来する性状の不均一分布の影響も重要と思われるが、現状ではこれを論じるほどの資料がなく、その検討も一つの課題として今後に残されていることを付言する。

文 献

1. 第89回講演大会討論会講演概要：鉄と鋼 61(1975) A 1~12.
2. 第95回講演大会討論会講演概要：ibid 64(1978) A 1~16.
3. 第99回講演大会討論会講演概要：ibid 66(1980) A 1~24.
4. 小島、西、山口、仲摩、井田：ibid 62(1976) 570.
5. 奥山、柳内、宮津：コークス・サーキュラー、28(1979) 130.
6. 石川：第18回鉄鋼製錬研究懇話会資料(1982、東北大学選鉱製錬研究所)
7. M. Kase, M. Sugata, K. Yamaguchi, M. Nakagome：Trans. I S I J 22(1982) 811.
8. 原口、西、美浦、郷農、牛窪、野田：鉄と鋼 69(1983) S. 91.
9. 加瀬：鉄と鋼 68(1982) 2124.
10. R. A. Mott (堀江抄訳)：燃協誌, 57(1978) 276.
11. 角南、西岡、岩永、小川、押柴：鉄と鋼 66(1980) A. 17.
12. 奥山、宮津、柳内：ibid. A. 13.
13. 阿部、須賀田、梅津、山口、中込：ibid. 68(1982) S. 124.