

# 討 4 コークスの高温劣化挙動に関する基礎的検討

住友金属工業(株)本社

中村 文夫

中央技術研究所

栗田 興一

○岩永 祐治

高谷 幸司

鹿島製鉄所

山本 高郁

網永 洋一

## 1. 緒 言

高炉解体調査以降、炉下部におけるコークス挙動に対する関心が深まってきている。最近では、羽口サンプラーによる炉内コークス採取調査あるいは高速度カメラによるレースウェイ近傍コークスの直接観察<sup>2)</sup>がなされ、高炉操業上高温域におけるコークス性状の重要性を示す知見が得られている。

これまでにも、レースウェイでの粉化現象に着目した実験炉による燃焼実験<sup>3),4)</sup>が実施されているが、粉化機構とそれにおよぼすコークス品質の影響を明確化するためには、レースウェイ条件を考慮した反応実験等の基礎研究を積み上げた検討が必要と考えられる。

本報告では、レースウェイ部コークス挙動を究明し、高炉操業の立場からコークス品質評価を確立することを目的とした高温域対象の基礎実験結果について述べる。

## 2. 炉下部高温域を対象にした反応実験

### 2.1 1100°C小型CO<sub>2</sub>反応性と高温域でのBoudouard反応および燃焼反応との関係

冷間強度の高位安定化にともない、コークス品質の関心は熱間性状に移り、管理指標としては1100°C小型CO<sub>2</sub>反応量および反応後強度が使用されている。この試験法は温度的にはシャフト部ソリューションロス反応帯を対象としたものであるが、炉下部高温域におけるコークス性状とも対応関係が認められている<sup>5)</sup>。1100°C小型CO<sub>2</sub>反応性試験値と高温域での反応挙動との関連性の把握は、レースウェイ部での性状変化を解明する上で重要である。

三種類のコークスについて、1100°C小型CO<sub>2</sub>反応量と1700°CでのCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>反応に関する熱天秤試験結果との関係をFig.1に示す。反応ガスがH<sub>2</sub>Oの場合には、三種類のコークスとも類似した反応速度を示すが、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の場合にはコークスの種類による差が明確に認められる。このように、1100°CにおけるCO<sub>2</sub>反応性は高温反応性のある程度特徴づけているものと考えられる。また、CO<sub>2</sub>との反応性が大きければO<sub>2</sub>との反応性も同時に大きく、ガス境界内拡散が支配的であるとされているレースウェイのような高温域での反応もコークス品質によって相当異なる可能性を示唆する。

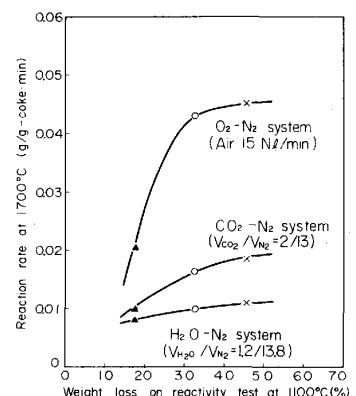


Fig.1 Relation between the reactivity at 1100°C and that at 1700°C.

### 2.2 反応ガスの種類による反応様式の違い

Fig.2は反応にともなう粒径の変化を示したものである。図中の実線は反応が表面反応で進行したときの粒径比（粒径の減少率）と総括反応率との関係を表わすが、O<sub>2</sub>反応の場合には概略この線上に位置するのに対して、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>反応の場合には上方に偏倚している。

総括反応率がほぼ同一（約0.5）の反応後コークスについて、粒内の反応状態を比較してFig.3に示

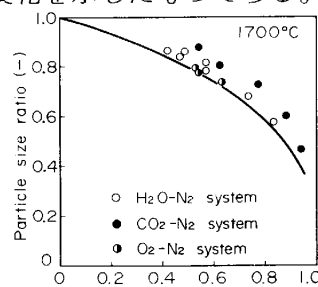


Fig.2 Change in particle size by reaction.

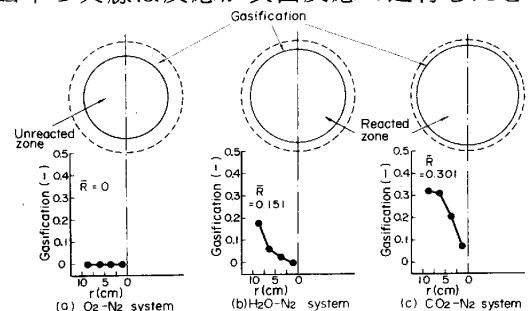


Fig.3 Gasification profiles within coke particles.

す。粒径の減少はO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> の順に小となるが、残留基質の平均反応率は逆にこの順で大となっている。とくに、O<sub>2</sub> 反応の場合は反応がごく表面に限られ中心部の健全性が維持されるのに比し、CO<sub>2</sub> 反応の場合には反応が内部まで進行して基質強度の低下をもたらす、同一反応率で比較すれば衝撃による粒度劣化率が大きいことを示唆している。

2.3 送風湿分の粉コークス除去効果

コークスのH<sub>2</sub>Oに対する反応性がCO<sub>2</sub>に対する反応性に比べて著しく高いことにより、送風中の水蒸気添加量を増加させると羽口前の粉率を抑制できることが報告されている<sup>5)</sup>。事実、同一分圧においてはCO<sub>2</sub>反応よりH<sub>2</sub>O反応の方が反応速度において速いが、Fig. 4に示すように、レースウェイ先端におけるCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oの平均的な分圧を与えた実験では、反応速度はむしろCO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系の方が高く、また粒径依存性についてもCO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系とH<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>系で大差はないことより、H<sub>2</sub>Oによるレースウェイのコークス粉率抑制効果については否定的な結果を示している。しかし、H<sub>2</sub>O添加が羽口前温度の低下を介して反応速度の低下をもたらす、粉の発生および消費速度のバランスを規制している可能性もあり、今後の検討課題と思われる。

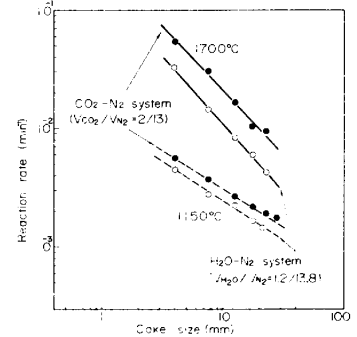


Fig. 4 Comparison of influence of coke size on the reaction rate depending on the kind of reaction gas.

3. コークスの急速加熱による劣化

羽口先へコークスが急降下し高温のガスで急速に加熱されると、粉子内部の温度勾配が大きくなり亀裂発生あるいは粒子破壊の可能性が生じる。

この点を明らかにするために、球状に成形したコークス粒内の中心部と中間部に熱電対を埋込み、所定温度の炉内に一定速度で投入して急速加熱させ、粒子内部の温度変化を測定した。Fig. 5に結果の一例を示す。図中実線で示される温度変化は伝熱基礎式(1)式を(2), (3)式の境界条件下で解いた計算結果である。粒子内温度変化の傾向は実験結果とよく対応しており、とくに表面近傍における温度勾配が非常に大きい。

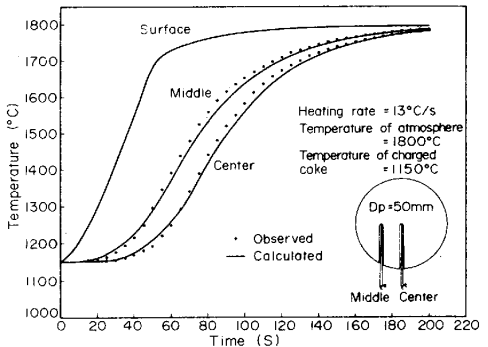


Fig. 5 Intraparticle temperature change of the spherical coke heated rapidly.

$$\text{基礎式: } \rho C_p (\partial T / \partial t) = k_e \{ \partial^2 T / \partial r^2 + 2/r \cdot (\partial T / \partial r) \} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{境界条件: } r = 0 \text{ で, } \partial T / \partial r = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$r = r_0 \text{ で, } k_e (\partial T / \partial r) = h_p (T_B - T) + e \delta (T_w^4 - T^4) \dots\dots (3)$$

T, T<sub>B</sub>, T<sub>w</sub>: コークス温度, バルク温度, 反応管壁温度 (K)

t : 時間 (s)      k<sub>e</sub>: 粒内有効熱伝導度 (kcal/m<sup>2</sup>・s・K<sup>4</sup>)

e : 黒度 (-)      δ: ステファンボルツマン係数 (kcal/m<sup>2</sup>・s・K<sup>4</sup>)

ρ : 密度 (kg/m<sup>3</sup>)    h<sub>p</sub>: 境膜伝熱係数 (kcal/m<sup>2</sup>・s・K)

C<sub>p</sub>: 比熱 (kcal/kg・K)    r : 中心からの距離 (m)

以上のような伝熱解析結果を用いて熱膨張率を温度の関数として与え、(4)~(6)式を連立させてσ<sub>r</sub>|<sub>r=r<sub>0</sub></sub> = 0, u|<sub>r=0</sub> = 0の境界条件で解いた応力解析結果をFig. 6に示す。

$$d\sigma_r/dr + 2/r \cdot (\sigma_r - \sigma_\theta) = 0 \dots\dots\dots (4)$$

$$du/dr = 1/E \cdot (\sigma_r - 2\nu\sigma_\theta) + \int_{t_0}^t \alpha dt \dots\dots\dots (5)$$

$$r/u = 1/E \cdot \{ (1-\nu)\sigma_\theta - \nu\sigma_r \} + \int_{t_0}^t \alpha dt \dots\dots\dots (6)$$

σ<sub>r</sub>: 半径方向応力 (kg/m<sup>2</sup>)    E: ヤング率 (kg/m<sup>2</sup>)

σ<sub>θ</sub>: 接線方向応力 (kg/m<sup>2</sup>)    ν: ボアソン比 (-)    u: 変位 (m)    α: 線膨張係数 (1/K)

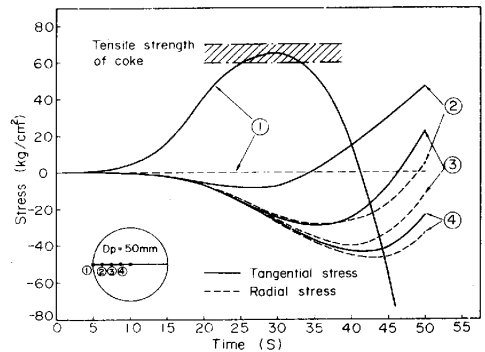


Fig. 6 Intraparticle stress distribution of the spherical coke heated rapidly.

表面では大きな温度勾配のために収縮にともなう引張り応力が円周方向に発生する。この引張り応力は温度上昇とともに大きくなり30秒後には約65 kg/cm<sup>2</sup>に達し、この状況は次第に内部へ伝播していく。コークスは通常60~70 kg/cm<sup>2</sup>の引張り強度を有するが、引張り強度以上の応力が働くと亀裂発生に至るものと推察されるが、事実 Photo.1 に示すように表面から内部へ進行した亀裂が観察

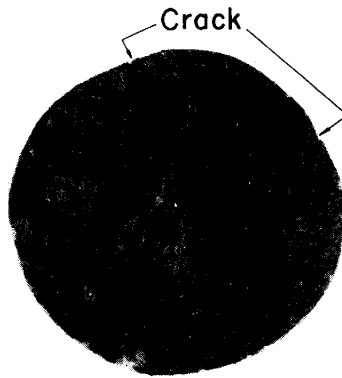


Photo.1 Macrostructure of coke.

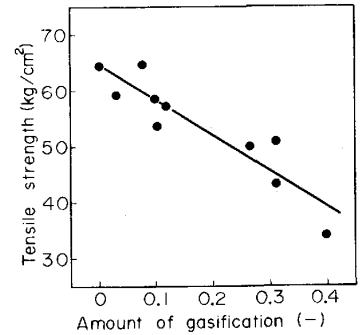


Fig.7 Change in tensile strength by gasification.

された。なお、ガス化反応履歴後のコークスを試料とした場合には亀裂が中心部にまで達しており、このことは Fig. 7 に示すようにコークスの引張り強度がガス化反応量の増大とともに低下することによるものと考えられる。したがって、シャフト部でソリュージョンロス反応により脆弱化したコークスは、レースウェイに急激に降下することにより熱的劣化が起りやすくなるものと推察される。

#### 4. レースウェイ内コークスの粒度分布の推定

高炉レースウェイに滞留するコークスの粒度分布計算に際しては、レースウェイ旋回中の衝撃による劣化とコークスの燃焼反応を同時に考慮する必要がある。

Fig. 8は羽口前レースウェイの内周を衝風によりコークスが急速旋回している状況を想定し、旋回中におけるコークスの粉化程度を把握することを目的とした装置である。コークス旋回部の横断面がレースウェイの縦断面に相当しており、その形状は直径1 mの円で与えられている。この装置を用いて劣化後の粒度分布におよぼすコークスの初期粒径、強度、送風量および送風時間等の影響を調査した。Rosin-Rammlerの分布式を適用すれば、劣化後の粒度分布は(7)式のように記述できる。

$$\log R = 2 - 10^{R'} \dots \dots \dots (7)$$

$$\log R' = h(\log vt - 1.81) + F + 0.39 \log x - 0.027 \log(D^2 - x^2) - 1.034 \dots (8)$$

$$h = -17.6 / (DI_{15}^{30} - 100.0) \dots \dots (9) \quad F = 65.1 / (DI_{15}^{30} - 100.0) \dots \dots (10)$$

R : ふるい目 x 以上の累積値(%)      v : 羽口風速 (m/s)  
 x : ふるい目 (mm)      D : コークス初期粒径 (mm)      t : 旋回時間(s)

コークスの燃焼による粒度変化に関しては小林の提案した式を採用し、レースウェイの大きさは一定で反応により消失した量が一定のコークス粒度分布をもって供給されるという仮定のもとに、レースウェイ内コークス粒度分布を推算した。高炉下部実験炉<sup>4)</sup>における装入前コークス粒度分布を用いて羽口前コークス粒径分布を計算し、実測値と比較した結果を Fig.9 に示す。両者はよく一致している。

Fig.10は送風量を変化させたときの粉発生状況をシミュレートした結果である。<sup>1)</sup>西らの羽口サンプラーによる採取コークス調査結果と同様な傾向が認められる。すなわち、送風量低下に応じて羽口風速を一定に保つために羽口径を縮小すると、コークスの劣化が著しくなり粉の発生が増大する。これは送風中酸素の低下によりコークス消滅までのレースウェイ内での旋回時間が長くなるためである。これに対して、羽口径一定で送風量を低下させると、羽口風速低下により衝風の与える衝撃力が小さくなるために、コークスの粉化傾向が緩和される。したがって炉芯不活性化等の問題を除外すると、送風量低下に際しては、レースウェイでの粉発生を抑制する観点からは後者の方が望ましい。Fig.11は冷間強度、ガ

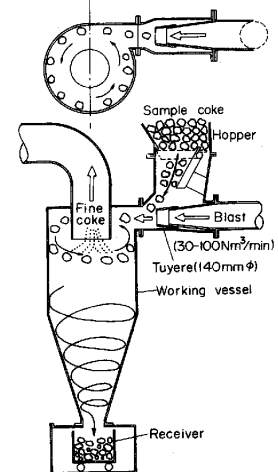


Fig. 8 Experimental apparatus for the degradation during circulating in the raceway.

ス化反応量の差による粉発生量の違いを示したものである。脆弱化し強度が低下した状態でレースウェイに降下してくると、旋回運動により大量の粉発生が顕在化することを示唆する。

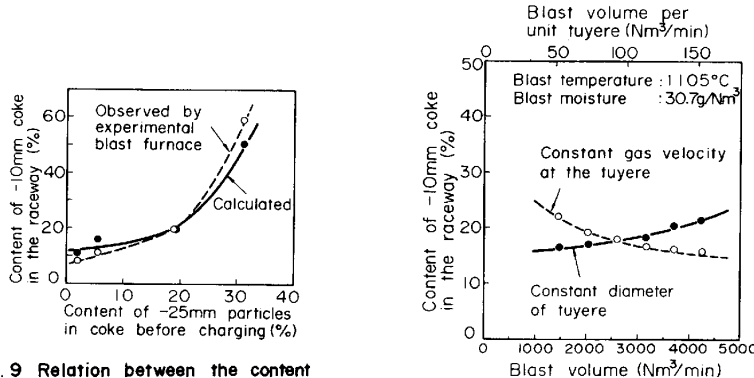


Fig. 9 Relation between the content of -10mm particles in the raceway and that of -25mm particles in coke before charging.

Fig. 10 Influence of blast volume on the degradation of coke in the raceway.

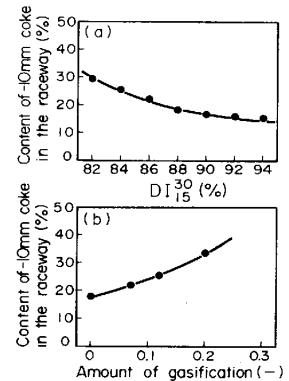


Fig. 11 Influence of coke properties on the degradation of coke in the raceway.

### 5. コークス反応性の高炉操業におよぼす影響

二次元高炉モデル<sup>7)</sup>を用いて、高炉内反応におよぼすコークス反応性の影響について検討した。結果を Fig. 12 に示す。

コークス反応性が上昇 (1100℃ 小型 CO<sub>2</sub> 反応量 30→40%) したときに、諸元 (送風条件, 装入物条件等) 一定のまま操業を継続すると、ソリューションロス反応量の増大や荷下り速度の上昇等により、溶銑温度は約 25℃ 低下する。

溶銑温度を一定に維持するためには O/C の低下 (3.59→3.50) が必要となるが、Fig. 12-(a) はこの調整前後のソリューションロス反応速度の半径方向分布を比較して示したものである。コークス反応性が高くなると、反応終了位置がほとんど変わらないにもかかわらず反応開始位置が炉上部へ移動するため、ソリューションロス反応帯が広がる傾向が認められる。また、コークス反応性増加の影響は O/C の高い炉中間部において顕著で、Fig. 12-(b) に示すように融着帯は低下する。

なお、コークス反応性の高低にかかわらず炉芯部ではソリューションロス反応速度は小さい。このような半径方向における反応量の相違は、炉内におけるコークス強度や粒度の分布に対しても偏差をもたらすものと推察される。

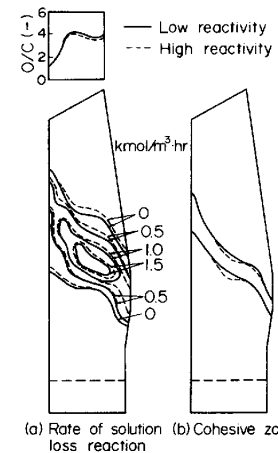


Fig. 12 Influence of coke reactivity on the distribution of rate of solution loss reaction and cohesive zone predicted by the model.

### 6. 結 言

高温域での反応に着目した基礎実験をおこない、レースウェイにおけるコークスの劣化挙動について検討を加えた。高炉内コークスの品質評価には、炉内でのコークス挙動を正確に把握することが第一である。今後は、稼動中高炉の実態調査からの情報および基礎研究結果を基盤として、特に物理性状と化学性状の相互関係を解明し、経験主導型の品質管理から理論主導型への脱皮を図りたい。

#### ( 参 考 文 献 )

- 1) 西 徹ら：鉄と鋼，66(1980)，p. 1820
- 2) 阿部幸弘ら：鉄と鋼，69(1983)，S85
- 3) 近藤真一ら：鉄と鋼，61(1975)，A5
- 4) 羽田野道春ら：住友金属，27(1975)，p. 303
- 5) Y. Ishikawa et al.: Abstracts of 42nd Ironmaking Conference of AIME(1983)，p. 96
- 6) 小林三郎：高炉反応部会中間報告，1979，日本鉄鋼協会，p. 168
- 7) 羽田野道春ら：鉄と鋼，66(1980)，p. 1898