

討 6 CO₂ 反応劣化の面よりみた高炉用コークスの熱間性状評価

新日本製鐵生産技研 ○西 徹

原口 博 工博 美浦義明

1. 序 言

高炉の解体調査にともないコークスの熱間性状が重要視され種々検討が進められており、新日鐵でも反応後強度 (CSR) 指数¹⁾ がコークスの品質管理に利用されている。この指数に関しては、コークスの高炉内挙動との関係で議論がなされているが、いまだ十分な解答が得られているとはいえない。このような状況より当社では高炉内でのコークスの細粒化(劣化)メカニズムを明らかにするため研究を進めている。

2. コークスの炭酸ガス反応後強度におよぼす反応温度の影響

1000℃~1600℃の範囲でのソリューション・ロス量とコーク

Table 2. Conditions for the coke-gas reaction

Charging method	ore/coke and size	Heating pattern	Gas composition and Volume	Weight
$\begin{matrix} \text{---}200\text{mm}^{\phi} \\ \text{ore} \\ \text{COKE} \\ \text{ore} \\ \text{---}200\text{mm}^{\phi} \\ \text{ore} \\ \text{gas} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{ore/coke} \div 4 \\ \text{size} \\ \text{ore}=15\sim 25\text{mm} \\ \text{coke}=40\sim 50 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{Room temp}\sim 1100\text{C}:10 \\ 1100\sim 1200 : 2 \\ 1200\sim 1600 : 7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{Room temp}\sim 1100\text{C}: \\ \text{N}_2(200\text{NL}/\text{min}) \\ 1100\sim 1600\text{C}: \text{CO}40\% \\ +\text{N}_260\%(200\text{NL}/\text{min}) \end{matrix}$	1Kg/cm ² -from 800℃

スの劣化状況について検討した。

2.1 実験方法

1) 供試コークス: Table 1 に示す通常レベルの性状を有する実炉コークスを用いた。

2) 実験方法... A, 1000~1600℃までの昇温反応実験: Fig 1 に示すような装置を開発し、Table 2 の示す高炉内状況をシミュレートした条件下で 1600℃までの昇温反応実験を行った。 B, 1000℃における定温反応実験:

大型反応性試験装置²⁾により、反応時間を変えて反応量を変化させ、実験 A と対応した反応量で劣化状況を比較した。 C, 実験 A では 1300℃以下での反応量が少いので、実験 B により約 10% 反応させた後、Fig 1 の装置により 1000~

1600℃までの昇温反応実験を行った。 D, 1100℃における定温反応実験: 比較のため 20±1mm のコークスを CSR 装置により反応時間を変えて反応量を変化させ、反応量と強度の関係を求めた。

2.2 結果および考察

1) 塊コークスの CO₂ 反応後強度は、同一反応量においても、CO₂ との反応をうける温度条件によって異なる。(Fig 2)

①実験 B, D (1100℃以下の定温反応) では反応量と強度低下の間には相関が認

Table 1. Properties of coke

DI ₁₅ ¹⁵⁰	Reactivity		C S R		Proximate analysis (d, %)		
	Reactivity	R. DI ₁₅ ¹⁵⁰	CR I (%)	CSR (%)	V. M	A sh	T. S
85.3	7.20	80.2	26.8	61.5	0.69	11.01	0.56
MSI (%)	JIS-Reactivity (AG)	True specific gravity	Apparent specific gravity	Porosity			
30.9	29.5	1.92	0.99	48.4			

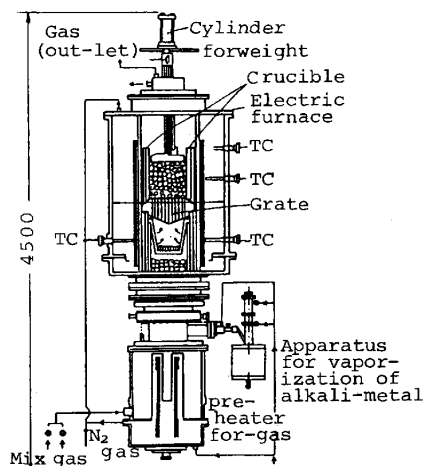


Fig 1. Apparatus for the coke-gas reaction under the BF condition

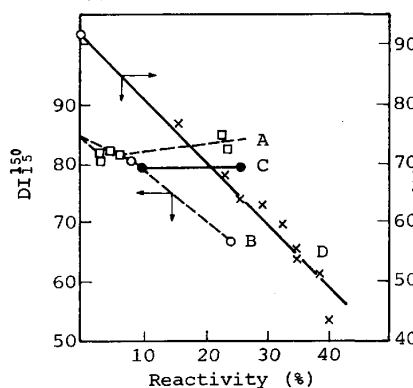


Fig 2. Relation between reactivity and DI₁₅¹⁵⁰, II₁₀⁶⁰⁰ at each reaction-condition

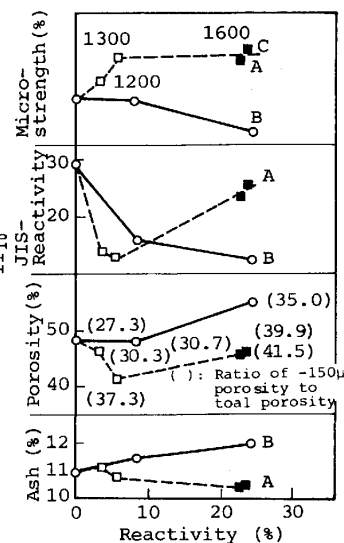


Fig 3. Relation between reactivity and coke qualities

められる。(DI₁₅⁵⁰ 低下0.75/1% CO₂ 反応量) ②実験A, C (1000~1600℃までの昇温反応) では約1300℃までは反応によって強度低下するが, それ以上の温度では反応量が増加しても強度は低下しない。また, 実験AとCを比べると, 1000℃であらかじめ7~9%反応させた後, 1600℃までCO₂と反応させると強度が異なり, 低温領域での反応状況により1400~1600℃での強度は左右される。

2) 実験Aの1000~1600℃までの昇温条件下でCO₂との反応をうけたコークスは, 基質性状が向上し, 気孔構造が緻密化するが, 実験Bの1000℃でCO₂との反応をうけたコークスは組織の選択反応により, 気孔率が増大し, 気質性状が劣化する。(Fig 3)各偏光組織の温度によるCO₂との反応に対する選択性を1000℃と1600℃で比較した。1000℃では等方性, ファインモザイク組織が選択的に反応をうけるが, 1600℃では, コースモザイク, 葉片状組織も反応されていること

Table 3. Reactivity of each coke texture (%)

Temp (°C)	Reactivity (%)	Isotropic	Fein mosaic	Coarse mosaic	Fibrous	Leaflet	Fragment Fusit
1000	24.6	42.2	62.7	0	0	0	33.9
1600	23.8	20.8	32.5	17.6	0	15.3	30.5

がわかる。(Table 3) 3) これらの結果を温度別に反応形態で整理するとつぎの様に考えられる。

①~1300℃: コークスの異方性組織の選択反応によって, コークス塊は表層部からの劣化に伴って強度低下する。②1300~1600℃: コークス塊は表層部から均一反応し, 反応部はガス化消滅するとともに, コークス塊内部は焼じまり現象によって基質性状が向上するため, そのバランスで強度低下は大巾に小さくなる。

4) Fig 4 に当社の既解体高炉のDI₁₅⁵⁰の変化状況^{3),4)}を示した。高炉内コークスの強度はシャフト部下段まではほとんど低下しておらず, 炉腹部以下で約5~8%の強度低下がある。この値は, Fig 2 ④, ⑤の場合とほぼ対応している。一方高炉内でのソリューション・ロス量は18~25%^{5),6)}と言われており, この値もFig.2 ④, ⑤の場合とほぼ対応している。以上のことより, 高炉内反応装置 (Fig 1)による1600℃処理コークスの強度変化挙動は, 従来の高炉解体調査によるコークスの強度変化の挙動とほぼ対応している。これに対して, 1200℃以下でソリューション・ロス反応を行わせる反応後強度測定装置では反応量と強度低下がリニアな関係にあり, 高炉内コークスの強度低下挙動に比べて異常に強度低下巾が大きく, 高炉内におけるコークスの反応劣化に関するシミュレータとして使用するには問題がある。

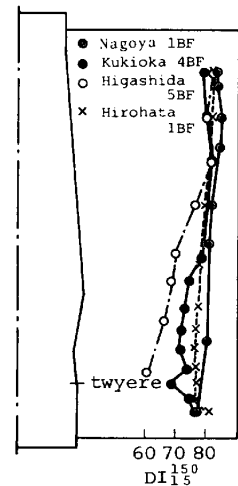


Fig 4. DI₁₅⁵⁰ in Blast furnace

3. 高炉内におけるコークスの挙動

2の項で述べたように高炉内反応装置による処理コークスの挙動は高炉内におけるコークスの挙動をある程度表現していることが判明したので, この装置を利用して君津3BFで実施されたCSRの高炉操業への影響に関する実炉試験に際し使用されたコークス試料を用いて1600℃までの高炉高温部におけるコークスの熱間挙動について検討した。

Table 4. Properties of cokes

No	Kinds of Manufacturing coke	DI ₁₅ ⁵⁰	CRI (%)	CSR (%)	JIS Reactivity (AG)	MSI	Porosity (%)
1	NC	85.3	26.8	61.5	25.3	30.9	48.4
2	BBCP	84.6	35.5	52.0	34.0	32.7	45.6
3	"	84.6	29.3	60.6	28.0	33.1	44.7
4	"	85.3	25.6	63.8	23.0	32.4	46.9

3.1 実験方法

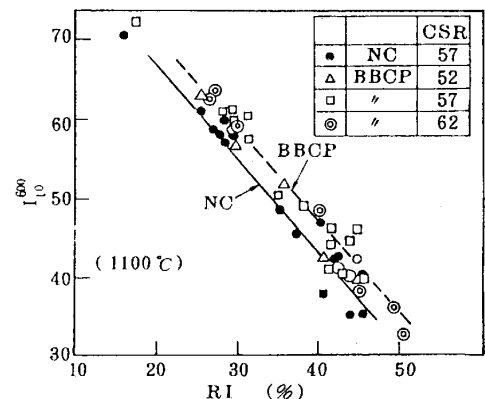


Fig 5. Relationship between reaction index and coke strength (I₁₀⁶⁰⁰)

1) 供試コークス: Table 4 および Fig 5 に示す性状を示すものを使用した。その特徴は DI_{15}^{150} は一定で, CSR に差のあるコークスである。反応後強度面より普通コークスと BBCP コークスを比べると Fig 5 に示すように, 同一反応量では普通コークスより BBCP コークスの方が, 反応後強度が高い。

2) 実験方法: 前述した高炉内反応装置 (Fig 1) を用い, 1000~1600℃ の昇温反応実験を行なった。

3.2 結果

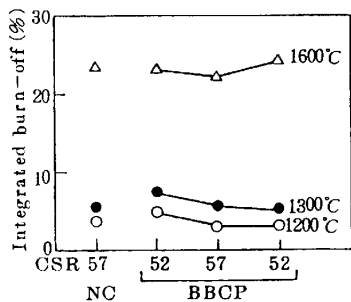


Fig 6. Gasification of coke on heating

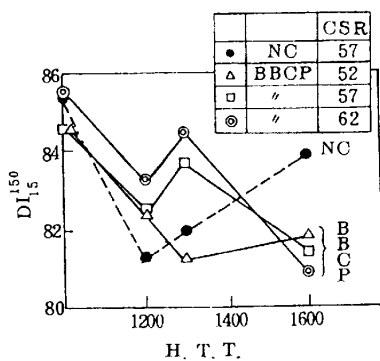


Fig 7. Change of DI_{15}^{150} by CO_2 gasification on heating

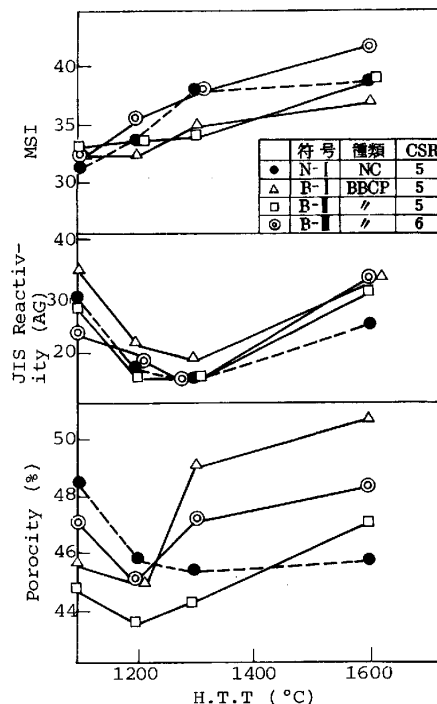


Fig 8. Change of coke qualities by CO_2 gasification on heating

1) 1200, 1300, 1600℃まで CO_2 と反応させた 3 種の BBCP コークス (CSR = 52, 57, 62) の反応後強度は, 1600℃では 3 者とも差がないが, CSR の低いコークスは, Table 4 に示したようにコークス基質の反応性が高いため 1200~1300℃の低温域でソリューション・ロスが増大し, 強度低下が大きくなる。(Fig 6, 7)

2) DI_{15}^{150} , CSR とともに等しい普通コークスと BBCP コークスを比べると, 両者間では強度低下の傾向が異なる。普通コークスは低温 (1200~1300℃) での強度低下が最も大きい, 1600℃では再び上昇する。これに対して BBCP コークスはその挙動が異なっている。

3) Fig 8 に昇温反応程でのコークス性状の変化状況を示した。この図で明らかなようにいずれのコークスも温度の上昇とともにマイクロストレングスは向上する。一方, JIS 反応性はいずれのコークスも 1200~1300℃で低くなり, 1600℃で再び高くなる。この挙動はコークス組織の CO_2 による選択反応やコークス灰分の溶融, 蒸発現象により, 気孔分布や気孔状態 (閉気孔化率の変化) に差が生じたためと思われる。⁷⁾ 一方, 最も特徴的なのは普通コークスは温度上昇とともに気孔率が低下するのに対し, BBCP コークスは 1200℃で気孔率が極少値を示すが, 1300, 1600℃では再び増大していることである。これは両者の気孔率の挙動のちがいが 1600℃での強度のちがいに影響しているものと思われる。

3.3 考察

高炉用コークスの熱間性状を評価するために CSR 指数が広く使用されている。前述した高炉内反応装置による実験結果と対応させて君津 3 BF での試験結果を解析し, 高炉内反応における CSR の意味づけについて若干の検討を行った。

1) CSR の低いコークスは CSR の高いものに比べて 1200~1300℃の低温域で強度が低い。すなわち CSR の低いコークスは CSR の高いコークスに比べて 1200~1300℃での反応量が多く, 低温領域での反応量の増大は直接強度低下に結びつくため強度が低くなっている。このため CSR の低いコークスは高炉内の 1200~1300℃領域で細粒化や粉化が起ることが推定される。しかし, 1400~1600℃では CSR と強度は相関が認められない。

2) 君津 3 高炉における CSR 変更試験時に高炉内より採取したコークスの性状変化を Fig 9 に示す。

炉腹コークスについては、CSRの低いものは平均粒度が小さく、-3mm粉コークスが長く、強度が低く、反応性が高い傾向が認められている。この結果より高炉内反応装置による実験の結果が高炉内でのコークスの劣化状況と対応していることがわかる。

3) 前述したごとく、コークスのCO₂反応後強度は反応温度の影響を大きく受け、1100~1200℃でもっとも弱くなることが判明している。CSRの低いコークスは1200~1300℃での反応量が多く、CO₂反応後強度も低い。このことから考えると高炉内でも炉腹部近傍でコークスは細粒化し、粉コークスが増加することによって高炉操業へ悪影響を及ぼすものと推定される。これらのことより、高炉用コークスの熱間性状はCSRでも評価できるが、CSRは1100℃で求めた特性値であるため、1600℃までの高温

域におけるコークスの挙動特性を正確には反映していない。したがって、高炉用におけるコークスの劣化状況を正確に把握するためには、CO₂反応量とその時の反応温度に応じた炉内衝撃条件を与える装置を開発し評価する必要がある。また、これらの結果から、高炉用コークスとしては、1100~1300℃で反応量の少ないものが望ましいことが判明しており、今後この特性を明確にしていく予定である。

4. 結 言

コークスの高温性状評価の面からは、高炉内で想定される各温度領域でソリューション・ロス反応を行なわせた塊コークスの反応進行状況の把握が重要である。この結果に基づいて高炉内でのコークスの細粒化メカニズムを解明すると共にコークスの細粒化におよぼすコークスの品質特性との関係を明確にして、新しい熱間性状評価法の提示と同時にこれらの特性を有するコークスを製造するコークス製造法の研究へフィードバックさせたいと考えている。

参考文献

- 1) 西 徹, 原口博, 西本慶二; 燃協誌, 61, (1982) P 668
- 2) 井田四郎, 西 徹, 仲摩博至; コークス・サーキュラー, 21 (1972) P 258
- 3) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎; 鉄と鋼, 62 (1976) P570
- 4) 原口博, 西 徹, 美浦義明, 郷農雅之, 牛窪美義, 野田多美夫; 鉄と鋼, 69 (1983) S91
- 5) 日本鋼管福山技研; 第13回製鉄部会コークス分科会資料コ13-B(13)自1, (1976.12)
- 6) 住金, 住金化工; 第13回製鉄部会コークス分科会資料コ13-D(2, 11, 20), 共1, (1976.12)
- 7) 神下護, 塚島佳子, 嵯峨三男, 谷原秀太郎, 小笠原武司; 鉄と鋼, 66 (1980) S713

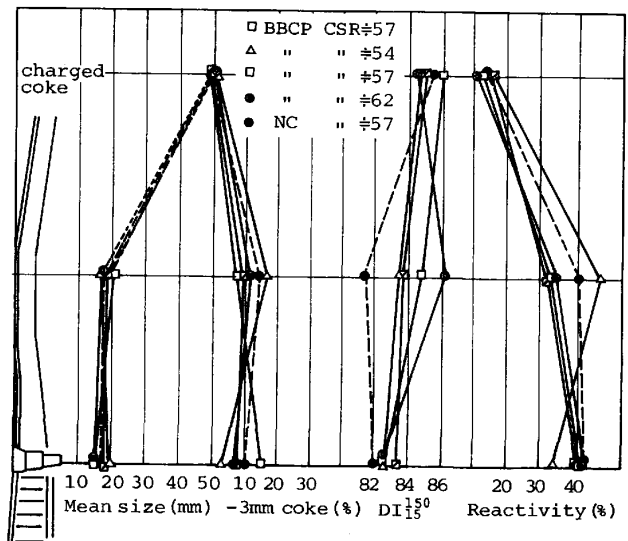


Fig 9. Changes of coke properties in B.F.