

CO<sub>2</sub> との反応によるコークス強度低下の予測

© 1990 ISIJ

論文

西 徹\*・原口 博\*<sup>2</sup>・奥原 捷晃\*Estimation of Deterioration of Coke Strength by CO<sub>2</sub> Reaction

Tetsu NISHI, Hiroshi HARAGUCHI and Toshiaki OKUHARA

## Synopsis :

The deterioration of coke in the blast furnace has been evaluated as the change in coke size due to reaction between coke and CO<sub>2</sub> gas. To clarify the deterioration mechanism, a series of experiment has been carried out at each reaction temperature by using an apparatus for high temperature CO<sub>2</sub> reaction.

The main results obtained are as follows.

1) Based on the findings mentioned above, a model was developed for estimating the deterioration of coke strength by CO<sub>2</sub> reaction.

2) The model contained the influence of alkali in coke on deterioration of coke strength in the blast furnace.

3) The deterioration of coke strength estimated by the model closely agreed with that measured at different reaction temperatures by using an apparatus for high temperature CO<sub>2</sub> reaction.

4) The influences of coke properties, operation condition in the blast furnace and alkali in coke on the deterioration of coke strength were discussed by using this model.

**Key words :** coke ; CO<sub>2</sub> reaction ; gasification ; strength after reaction ; blast furnace ; deterioration of coke ; estimation ; alkali.

## 1. 緒 言

高炉の安定操業を確保していくためには、高炉内がいかなる状態にあるかを把握しながら操業条件を制御していくことが重要である。そのためには、高炉内を推定できるモデルが必要であり、その開発が望まれている。焼結鉱、コークスの高炉内への装入時の装入物分布の推定に関しては RABBIT モデルが<sup>1)</sup>、高炉内の流動、反応、伝熱を同時解析するための二次元の高炉数式モデルとして BRIGHT システム<sup>1)</sup>が開発され、高炉の安定操業のために大いに役立っている。また、コークスが高炉内でどのように変化していくかを推定できるモデルに関しては、羽田野らが<sup>2)</sup> 小型熱間性状試験 (SL) を基準にした実験室的検討から、ソリューションロス反応による性状変化モデルを導き、高炉内のコークスの粒径変化を推定している。上條らは<sup>3)</sup>、ソリューションロス反応によるコークス塊内反応率分布および実験室的な強度分布の検討から高炉内のコークス粒径変化を推定するモデルを

提案している。著者らは、コークス塊と CO<sub>2</sub> との反応によるコークスの粒径変化を高炉内のソリューションロス反応が関与する 1100~1500°C の温度範囲で、その細粒化のメカニズムをコークスの基礎特性 (構造と組織) の要因としてとらえ、

(1) 温度別のコークスの細粒化機構の差異、(2) コークスの基礎特性によって、それがどう変わるかに重点をおいて検討している。その研究の一環として、反応後強度 (CSR) 測定装置を使用して、1100°C での検討結果<sup>4)</sup> および高温 CO<sub>2</sub> 反応性測定装置 (~1500°C) を使用して、1500°C までの検討結果<sup>5)</sup> について報告した。その検討結果に基づき、単粒子モデルの概念を利用して、「高炉内におけるコークスの反応劣化予測モデル」の開発を行った。

2. コークスの CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルの検討

Fig. 1 に示す塊コークスの反応モデルを用いて、Table 1 に示した解析パラメーターによって、塊コーク

昭和 57 年 9 月, 59 年 10 月, 62 年 4 月, 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 8 月 28 日受付 (Received Aug. 28, 1989)

\* 新日本製鉄(株)製鉄研究センター (Ironmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日鉄化学(株)君津製造所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)製鉄研究センター (Ironmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Analyzing parameter for CO<sub>2</sub> reaction of a single particle coke.

Item Zone	Thickness (mm)	Weight before reaction (%)	Weight after reaction (%)	Weight after I type drum treatment (%)	Gasified amount (%)	Reaction index (%)	Ratio of reaction index (%)
A	$l_A$	$W_A$	—	—	$G_A$	$RI_A$	$RI_A/RI$
B	$l_B$	$W_B$	$RW_B$	—	$G_B$	$RI_B$	$RI_B/RI$
C	$l_C$	$W_C$	$RW_C$	$IW_C$	$G_C$	$RI_C$	$RI_C/RI$

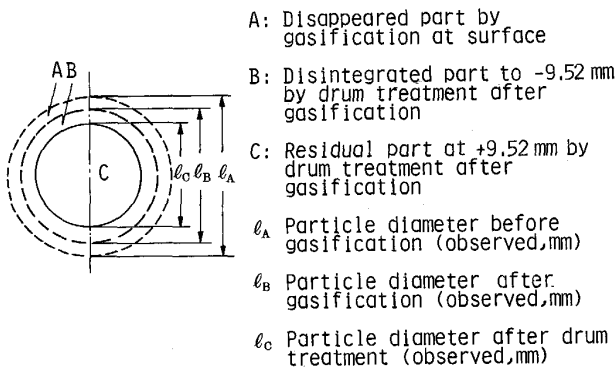


Fig. 1. Reaction model of a single particle coke.

ス内のガス化率分布を推定し、高炉内の任意の位置で塊コークスが CO<sub>2</sub> 反応で受けた全ガス化率 (RI) が明らかになれば、反応後強度 ( $I_{10}^{600}$ :  $\phi 130 \times 700$  mm ドラム, 20 rpm, 600 回転後の 10 mm 以上の指数) が明らかになるような CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルを導出することにした。

## 2.1 アルカリなしの場合

### 2.1.1 実験方法

#### 1) 実験装置

Fig. 2 に示すコークスの高温反応性測定装置を用いた。

#### 2) 試料コークス

Table 2 に示すような  $DI_{15}^{150}$  が 84~87, 反応性 (CRI) が 19~35% と性状が大幅に異なる 4 種のコークスを用いた。

#### 3) 実験条件

次のような条件で実験を行った。

① 供試粒度および重量:  $20 \pm 1$  mm, 200 g

② 反応ガス: CO<sub>2</sub>, 5 Nl/min

③ 反応温度: 1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C

#### 4) 実験操作

$20 \pm 1$  mm のコークス 200 g を反応装置に装入し、N<sub>2</sub> ガスを流しながら所定の温度まで昇温し、その後、CO<sub>2</sub> ガスに切り替え、任意の反応時間反応させた後、N<sub>2</sub> ガスで室温まで冷却する。その後、反応後試料および I 型ドラム処理後の試料について ① 重量 ② 個数 ③ 粒度 ④ 見掛け比重 ⑤ 気孔率 ⑥ 強度 ( $I_{10}^{600}$ ) ⑦ ガス化率

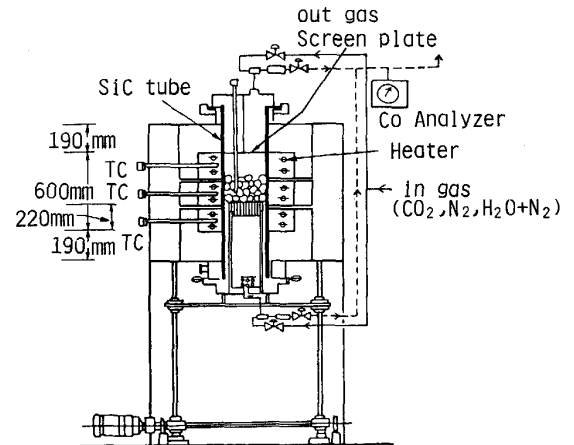
Fig. 2. Apparatus for high-temperature CO<sub>2</sub> reaction.

Table 2. Coke qualities.

Coke	$DI_{15}^{150}$	CRI	CSR	Reactivity by JIS method (%)	MSI (%)	Porosity (%)	$I_{10}^{600}$ (%)
I	85.3	26.8	61.5	25.3	30.9	48.4	86.9
II	83.7	35.1	52.7	54.0	25.1	41.4	85.2
III	84.6	29.3	60.6	28.0	33.1	44.7	88.3
IV	87.3	18.6	75.3	9.5	30.4	46.2	89.5

Note: MSI (Microstrength Index) CRI<sup>(7)</sup> (Coke Reactivity Index) CSR<sup>(7)</sup> (Coke Strength after Reaction)  $I_{10}^{600}$  ( $\phi 130 \times 700$  mm, 20 rpm, plus 10 mm index after 600 revolutions)

[ $RI = (200 \text{ g} - \text{反応後重量}) / 200 \text{ g} \times 100\%$ ] を測定した。

### 2.1.2 実験結果および解析

#### 1) 反応後強度

Fig. 3 にガス化率 (RI) と反応後強度の関係を示した。Fig. 3 に示すように、ガス化率と反応後強度 ( $I_{10}^{600}$ ) の関係は反応温度により異なり、反応温度が高くなるほど、RI 増加に対する  $I_{10}^{600}$  の低下幅は小さくなる傾向が認められる。

コークスの CO<sub>2</sub> による反応劣化を単粒子反応モデルの概念<sup>(4)</sup> に基づいて解析した場合、コークス粒は表層のガス化で消滅する部分 (A 部) と、I 型ドラム処理後細粒になる部分 (B 部) および塊として残る部分 (C 部) に区別される。反応後の強度  $I_{10}^{600}$  は C 部の量を表す指数であるが、コークスの反応形態から判断すると B 部の反応の状況が反応後強度には大きく影響するものと考えられる。そこで、塊コークスの反応モデルで解析した塊

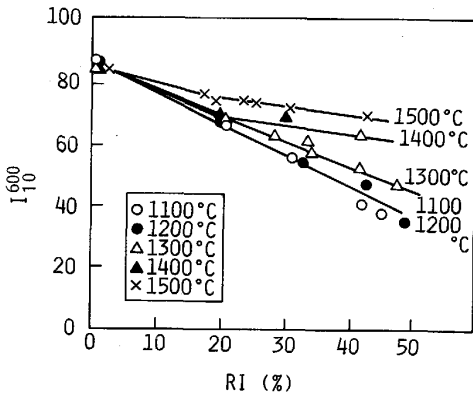


Fig. 3. Relationship between weight loss and strength after reaction.

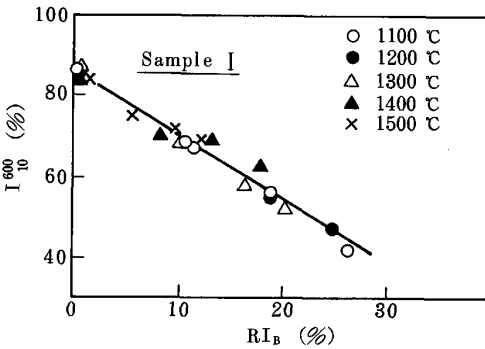


Fig. 4. Relation between  $RI_B$  and  $I_{10}^{600}$ .

コークスのB部の反応状況を示す  $RI_B$  と  $I_{10}^{600}$  の関係について整理した。

その結果を Fig. 4 に示す。  $I_{10}^{600}$  と  $RI_B$  の関係は温度に関係なく、  $RI_B$  が増加すると  $I_{10}^{600}$  が低下し、  $y = b - a \cdot x$  の1次関数で表現できる。この関係がコークスの種類が変わった場合にどうなるかについて3種のコークスで検討した。試料 I ~ IV についての  $I_{10}^{600}$  と  $RI_B$  の関係を Fig. 5 に示す。この図より、いずれのコークスも  $I_{10}^{600}$  と  $RI_B$  の間には直線的な関係が認められ、各試料の相関式は下記に示すようになる。

- ①コークス I :  $I_{10}^{600} = 86.6 - 1.62 \cdot RI_B$  ( $r = 0.973$ ) ..... (1)
- ②コークス II :  $I_{10}^{600} = 83.3 - 1.47 \cdot RI_B$  ( $r = 0.992$ ) ..... (2)
- ③コークス III :  $I_{10}^{600} = 85.6 - 1.65 \cdot RI_B$  ( $r = 0.947$ ) ..... (3)
- ④コークス IV :  $I_{10}^{600} = 87.6 - 2.07 \cdot RI_B$  ( $r = 0.965$ ) ..... (4)

すなわち、各コークスにおいて  $I_{10}^{600}$  と  $RI_B$  の間には  $I_{10}^{600} = K1 - K2 \cdot RI_B$  ..... (5) の関係が成立する。ここで、  $K1$ 、  $K2$  は(1)から(4)

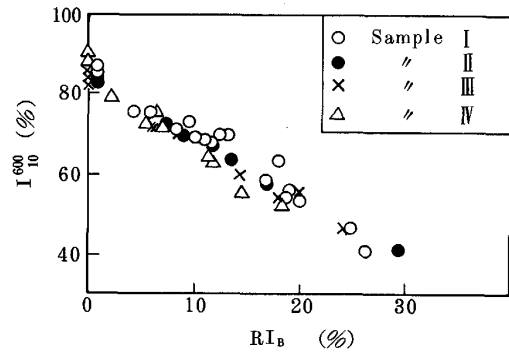


Fig. 5. Relation between  $RI_B$  and  $I_{10}^{600}$ .

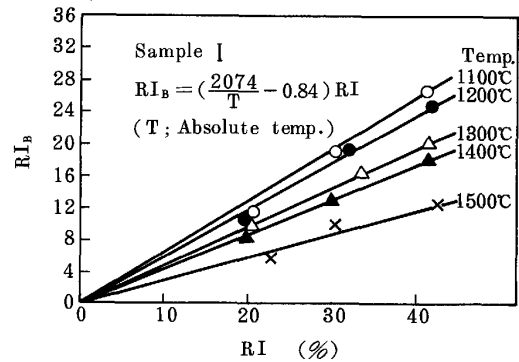


Fig. 6. Relation among  $RI$ , reaction temperature and  $RI_B$  at sample I.

式にみられるように、コークスの種類によって異なっているこの  $K1$ 、  $K2$  をコークスの特性で整理し、上記の関係を一般化することを試みた。その結果、  $K1$  は  $DI_{15}^{150}$  で、  $K2$  は  $CRI$  で整理でき、反応後強度  $I_{10}^{600}$  は(6)式で一般化できた。

$$I_{10}^{600} = (1.1 \cdot DI_{15}^{150} - 8.0) - (-0.034 \cdot CRI + 2.65) \cdot RI_B \dots\dots\dots (6)$$

2) ガス化率から  $RI_B$  の推定

コークスの反応後強度  $I_{10}^{600}$  が  $RI_B$  で推定することが可能であることより、この  $RI_B$  がコークスのガス化率  $RI$  から推定できれば、1回1回単粒子モデルで  $RI_B$  を計算して  $I_{10}^{600}$  を推定する方法をとる必要がなくなる。そこで、  $RI_B$  と  $RI$  との関係について検討した。  $RI$  と  $RI_B$  との関係を温度で層別して Fig. 6 に示した。  $RI$  は  $RI_B$  の増加に伴い増加し、  $RI_B = K3 \cdot RI$  ( $K3$ : 定数) の関係があり、温度が高くなるほど  $K3$  は小さくなる。また、  $K3$  が温度によって変化することより、  $K3$  と温度との関係について検討したところ、  $K3 = K4/T - K5$  ( $K4$ 、  $K5$ : 定数、  $T$ : 絶対温度) の関係が成立するコークスの種類をかえて同様な検討を行った結果、それぞれのコークスについて(7)から(10)式の関係が得られた。

①コークス I :  $RI_B = (2074/T - 0.84) RI \dots (7)$

②コークスⅡ :  $RI_B = (2546/T - 1.19) RI \dots (8)$

③コークスⅢ :  $RI_B = (2453/T - 1.16) RI \dots (9)$

④コークスⅣ :  $RI_B = (1375/T - 0.54) RI \dots (10)$

それぞれのコークスによって、 $K4, K5$  が異なっており、一般化するために  $K4, K5$  とコークスの特性間の関係について検討した。その結果、コークスの特性値  $CSR, CRI$  で整理でき、(11)式で一般化できた。

$RI_B = (K4/T - K5) RI \dots (11)$

$K4 = 5490 - 54 \cdot CSR, K5 = 0.042 \cdot CRI - 0.232$

すなわち(11)式で  $RI_B$  が推定でき、推定した  $RI_B$  より(6)式により  $I_{10}^{600}$  が推定できる。

2.1.3 CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルの作成

2.1.2 で述べた結果を基礎としてモデルの作成を試みた。

1) ガス化率の推定式

(1) 反応開始温度

コークスが CO<sub>2</sub> と反応しやすいものであれば、CO<sub>2</sub> との反応を開始する温度も低くなるものと考え、コークスの反応性 ( $CRI$ ) と CO<sub>2</sub> との反応開始温度の関係について検討した。その結果、反応開始温度 ( $T_0$ ) はコークスの反応性 ( $CRI$ ) と関係があり、(12)式で推定できる。

$T_0 = 1349.5 - 4.55 \cdot CRI \dots (12)$

(2) ガス化率の推定

(12)式よりコークスと CO<sub>2</sub> ガスとの反応開始温度 ( $T_0$ ) を求め、次いでなるべく最少単位の温度範囲 ( $\Delta T$ ) の  $T_0 + \Delta T$  の中心温度 ( $T_i$ ) の反応速度 ( $R_i$ )<sup>6)</sup> を求め、また、高炉内の装入物の降下速度より  $\Delta T$  の滞留時間 ( $TM_i$ ) を求め、(13)式により、ある温度範囲のガス化率 ( $RI_i$ ) を求める。同様な手法で高炉内の各温度範囲のコークスのガス化率を 1500°C まで(14)式のように求める。

$RI_i = \{1 - \exp(-R_i \times TM_i)\} \times 100 \dots (13)$

$RI = \sum RI_i = RI_1 + RI_2 + \dots + RI_n \dots (14)$

2)  $RI_B$  の推定式

(11)式で示したように、各コークスの  $RI_B$  は  $RI$  と  $T$  で求められ、ある温度範囲の  $RI_{Bi}$  は、ある温度範囲の  $RI_i$  が明らかになると(11)式で

$RI_{Bi} = \{(5490 - 54 \cdot CSR)/T_i - (0.042 \cdot CRI - 0.232)\} RI_i$

のように求められる。

ついで、各温度までの累計の  $RI_B$  ( $\sum RI_{Bi}$ ) を(15)式で求める。

$RI_B = \sum RI_{Bi} = RI_{B1} + RI_{B2} + \dots + RI_{Bn} \dots (15)$

3) CO<sub>2</sub> 反応後強度の推定式

CO<sub>2</sub> 反応後強度 ( $I_{10}^{600}$ ) と  $RI_B$  の間には反応温度に関係なく、(6)式に示した関係がある。したがって、高炉内のある温度における  $I_{10}^{600}$  は、その温度までの  $RI_B$  が明らかになれば推定でき、(16)式で求められる。

$I_{10}^{600} = (1.1 \cdot DI_{15}^{150} - 8.0) - (-0.034 \cdot CRI + 2.65) \cdot \sum RI_{Bi}$   
 $= (1.1 \cdot DI_{15}^{150} - 8.0) - (-0.034 \cdot CRI + 2.65) \cdot \{ (5490 - 54 \cdot CSR)/T_1 - (0.042 \cdot CRI - 0.2) \} RI_1 + \{ (5490 - 54 \cdot CSR)/T_2 - (0.042 \cdot CRI - 0.2) \} RI_2 + \dots + \{ (5490 - 54 \cdot CSR)/T_n - (0.042 \cdot CRI - 0.2) \} RI_n \dots (16)$

4) CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルの構成

CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルのブロックダイアグラムを Fig. 7 に示す。Input data としてコークスの特性 ( $DI_{15}^{150}, CSR, CRI$ )、高炉内条件 {温度 ( $T_0, \Delta T, T_i = T_0 + \sum_i \Delta T$ ),  $TM_i$ } を入れ、 $R_i, RI_i, RI_{Bi}$  を計算し、その結果に基づき  $I_{10}^{600}$  を推定するシステムである。

2.2 アルカリが存在する場合

高炉内でアルカリは循環成分として存在しており、高炉内でのコークスの劣化挙動を解明のためには、アルカリの影響を無視するわけにはいかない。そこで、アルカ

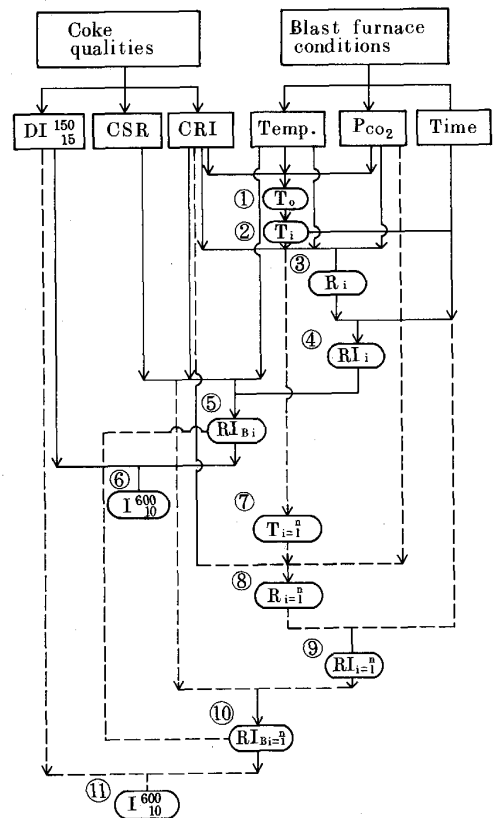


Fig. 7. Flow diagram of the deterioration of coke by CO<sub>2</sub>.

りの影響について検討した。

2.2.1 実験方法

1) 実験装置

(1) アルカリ蒸着装置

Fig. 8 に示すように、CSR 試験装置の反応管をカリウム (K) 蒸発部とコークスへのカリウム蒸着部とに改造して使用した。カリウム (K) 蒸発部はロストルのアルミナボールを除き、その中に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と粉コークスを層状に装入了。

(2) 反応性測定装置

通常の CSR 測定装置を使用した。

2) 試料コークス

Table 3 に使用した 5 種試料コークスの特性を示す。

3) 実験条件

次のような条件で実験を行った。

① 供試粒度および重量 : 20 ± 1 mm, 200 g

② カリウム蒸着条件

	(a)	(b)	(c)	(d)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	10	20	30	35
蒸発時間 (min)	50	60	90	120
N <sub>2</sub> ガス (l/min)	5	5	5	3

③ カリウム蒸着後コークスの CO<sub>2</sub> 反応実験

カリウム蒸着条件 : (a)~(d)

温度 : 1100°C, CO<sub>2</sub> : 5 Nl/min

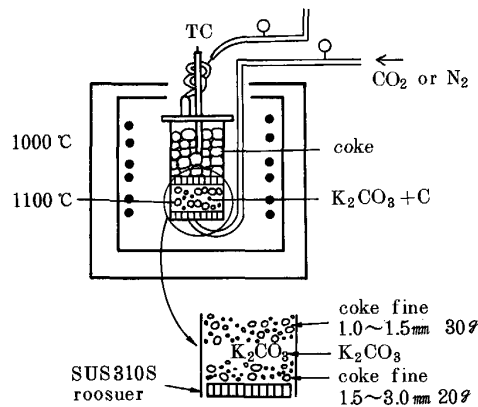


Fig. 8. Experimental apparatus.

反応時間 : 20~60 min

4) 実験操作

(1) カリウム蒸着方法

カリウム蒸発部を 1100°C に保持し、発生したカリウム蒸気を N<sub>2</sub> ガスをキャリアーとして、1000°C に保持したコークス層へカリウムを蒸着させる。その後、N<sub>2</sub> ガスで室温まで冷却し、重量を測定し、蒸着前後の重量差よりカリウムの蒸着量を計算で出した。

(2) カリウム蒸着後コークスの反応性測定

カリウム蒸着後コークス 200 g を反応装置に装入し、N<sub>2</sub> ガスを流しながら所定の温度まで昇温し、その後 CO<sub>2</sub> ガスに切り替え、任意の反応時間反応させた後、N<sub>2</sub> ガスで室温まで冷却する。その後、反応後および I 型ドラム処理後コークスについて①重量 ②個数 ③粒度 ④見掛け比重 ⑤気孔率 ⑥強度 (I<sub>10</sub><sup>600</sup>) ⑦ガス化率を測定した。

2.2.2 実験結果および解析

1) コークス中へのカリウム蒸着量

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 10~35 g 蒸発させることにより Fig. 9 に示すように、コークス中の K<sub>2</sub>O 含有量として 0.5~5.5% 蒸着させることができた。高炉の解体調査結果によると、高炉内でのコークス中のアルカリ含有量は Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O として Max 5~6% であるので、今回のカリウム蒸着コークスは高炉内コークスのアルカリ含有量と同じレベルのものが得られたことになる。

2) アルカリ蒸着コークスの CO<sub>2</sub> 反応性と反応後強度

(1) ガス化率

アルカリ蒸着なしコークスは、同一反応時間で比べるとコークスの種類によりガス化率に差が認められるが、アルカリ蒸着コークス (K<sub>2</sub>O : 4.2~4.6%) は、Fig. 10 に見られるようにコークスの種類に関係なくガス化率はほぼ一定である。

(2) 反応速度

反応時間とガス化率 (RI) との関係から 1100°C における反応速度 (Ra) を求め、1100°C, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 atm における反応速度 (Ra) とコークス中の K<sub>2</sub>O 量の関係をコークスの CRI で層別して Fig. 11 に示した。このア

Table 3. Coke qualities.

Coke sample		DI <sub>15</sub> <sup>150</sup>	CRI	CSR	Reactivity by JIS method (%)	MSI (%)	Porosity (%)	I <sub>10</sub> <sup>600</sup> (%)
Formed coke	L	85.7	31.7	58.8	38.5	30.9	39.4	87.4
	M	85.3	42.3	46.8	51.0	19.4	43.4	87.1
	H	85.7	46.6	44.5	56.5	17.4	43.7	87.7
Ordinary coke	T5	84.7	28.6	59.7	21.5	25.8	47.7	87.1
	MK	85.6	32.7	52.1	22.0	26.5	46.5	85.4

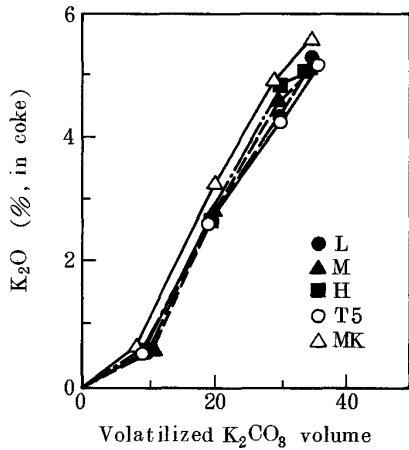


Fig. 9. Relation between volatilized  $K_2CO_3$  volume and  $K_2O$  in coke.

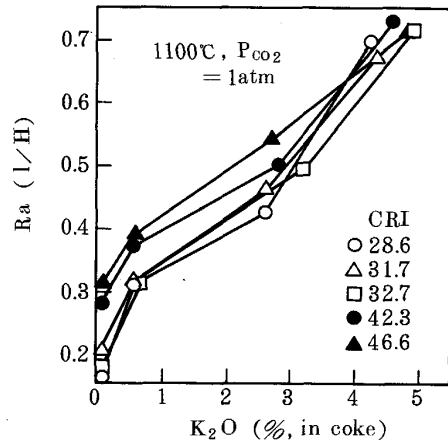


Fig. 11. Relation between  $K_2O$  in coke and  $Ra$ .

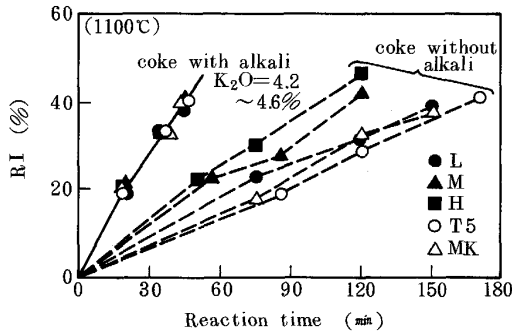


Fig. 10. Relation between  $RI$  of coke with alkali and without alkali and reaction time.

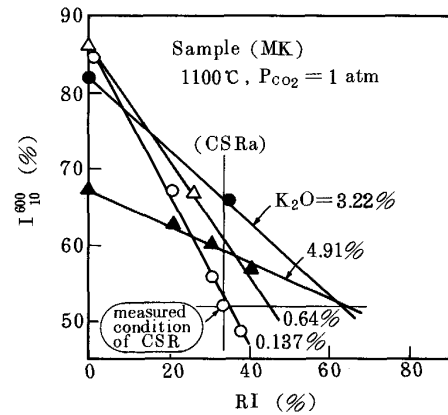


Fig. 12. Influence of alkali and  $RI$  on  $I_{10}^{600}$ .

ルカリ蒸着コークスの反応速度 ( $Ra$ ) をコークス中の  $K_2O$  と  $CRI$  とで整理してみると(17)式に示すような関係が得られた.

$$Ra = 0.0046 \cdot CRI + 0.097 \cdot K_2O + 0.073 \quad \dots(17)$$

1100° でのアルカリ蒸着コークスの反応速度の結果から、1500°C までのアルカリ蒸着コークスの反応速度を推定することを試みた。そこで、アルカリの影響を表す触媒因子 ( $Fa$ ) を導入し、アルカリ蒸着コークスの反応速度 ( $Ra$ ) を(18)式のように表すことにした。

$$Ra = Fa \cdot R \quad \dots(18)$$

$Fa$  の考え方については、1100°C におけるアルカリ蒸着コークスの反応速度 ( $Ra$ ) とアルカリ蒸着無しコークスの反応速度の比が 1500°C までも一定であると仮定した。そして、1100°C,  $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  の条件でのアルカリ蒸着無しコークスの反応速度 ( $R$ ) を著者らの式<sup>6)</sup>を使用して求め、 $Fa$  は(19)式のように表すことにした。

$$Fa = Ra/R$$

$$= (0.0046 \cdot CRI + 0.097 \cdot K_2O + 0.073) / R$$

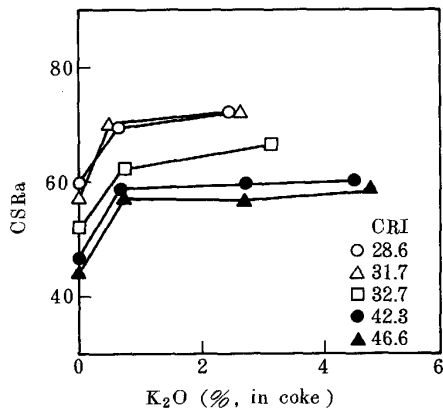
$$\dots\dots\dots(19)$$

(3) 反応後強度

Fig. 12 に示すように、アルカリ蒸着コークスの反応後強度 ( $I_{10}^{600}$ ) とガス化率 ( $RI$ ) の間には、 $I_{10}^{600} = b - a \cdot RI$  の関係が認められるが、アルカリ蒸着量が増加すると係数  $a, b$  とも小さくなる傾向が認められた。図中に、通常の  $CSR$  測定条件下で求めた  $CRI$  値と  $CSR$  値を示したが、この点を基準にとり、同一ガス化率に比べるとアルカリが蒸着することにより  $I_{10}^{600}$  は大幅に高くなり、同一反応後強度で比べるとアルカリが蒸着することによってガス化率は大幅に多くなっている。

2・1・2 項で論議したように、アルカリが存在しない場合の  $CO_2$  反応後強度は B 部のガス化率  $RI_B$  が推定できれば反応温度に関係なく前述の(6)式より求めることができる。

また、 $RI_B$  は前述の(11)式に示すように、反応温度 ( $T_i$ ),  $CSR, CRI, RI_i$  (各温度での反応量) より推定で



CSRa:  $I_{10}^{600}$  of coke with alkali be equivalent to CRI of each coke  
Fig. 13. Relation between K<sub>2</sub>O in coke and CSRa.

きる。

そこで、アルカリ蒸着コークスの CO<sub>2</sub> 反応後強度は (11) 式を補正することとした。補正の方法としては、(11) 式の中の CSR について、Fig. 12 の CSR 測定条件の CRI を基準値として、同一 CRI 値でのアルカリ蒸着量と反応後強度との関係を求め、これをアルカリ蒸着コークスの補正 CSR と定義し、CSRa とした。CSR の異なる 5 種のコークスについて、前述の方法で求めた CSRa とコークスのアルカリ蒸着量との関係を Fig. 13 に示す。この図で明らかなように、CSRa (y) とコークス中の K<sub>2</sub>O (x) とは  $y = a \cdot x^n$  の相関が認められ、(20) 式のように整理された。

$$CSRa = (6.0 + 1.05 \cdot CSR) \cdot K_2O^{0.05} \dots \dots \dots (20)$$

この結果より、アルカリ蒸着コークスの RI<sub>B*i*</sub> については、(21) 式で推定することとした。

$$RI_{B_i} = \{ (5490 - 54 \cdot CSRa) / Ti - (0.042 \cdot CRI - 0.232) \} \cdot RI_i \dots \dots \dots (21)$$

2.2.3 アルカリ蒸着コークスの CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルの作成

2.1.3 項と同様な手順で CO<sub>2</sub> 反応劣化予測の推定を行った。

1) 反応開始温度 (T<sub>0</sub>)

反応開始温度は 3.1.3 の (1) 項で述べた方法で検討し、(22) 式で推定できる。

$$T_0 = 1299.5 - 4.55 \cdot CRI \dots \dots \dots (22)$$

2) ガス化率 (RI)

反応速度 (Ra) を求め、(23)、(24) 式に従ってガス化率 (RI) を求める。

$$RI_i = \{ 1 - \exp(-Ra \times TM_i) \} \times 100 \dots \dots \dots (23)$$

$$RI = \sum RI_i = RI_1 + RI_2 + \dots + RI_n \dots \dots \dots (24)$$

3) B 部のガス化率 RI<sub>B</sub> の推定

(21) 式に従って RI<sub>B*i*</sub> を計算し、(25) 式で RI<sub>B</sub> を計算

した。

$$RI_B = \sum RI_{B_i} = RI_{B_1} + RI_{B_2} + \dots + RI_{B_n} \dots \dots \dots (25)$$

4) CO<sub>2</sub> 反応後強度 (I<sub>10</sub><sup>600</sup>) の推定

(16) 式に従って、I<sub>10</sub><sup>600</sup> を計算した。

$$I_{10}^{600} = (1.1 \cdot DI_{15}^{150} - 8.0) - (-0.034 \cdot CRI + 2.65) \cdot \sum RI_{B_i} \dots \dots \dots (16)$$

5) CO<sub>2</sub> 反応劣化予測モデルの構成

CO<sub>2</sub> 反応予測モデルのブロックダイアグラムは 2.1.3 の 4) 項の Fig. 7 に示した手順と同様である。

3. 本モデルによる推定

2.1.3、2.2.3 項で求めたモデルを使用して、ガス化率の推定を行いモデルの妥当性を検討した。また、このモデルを使用してコークス品質、高炉内コークスのアルカリ量の影響について検討した。

3.1 CO<sub>2</sub> 反応後強度

Fig. 14 に CO<sub>2</sub> 反応後強度 (I<sub>10</sub><sup>600</sup>) の実測値と (16) 式より求めた CO<sub>2</sub> 反応後強度 (I<sub>10</sub><sup>600</sup>) 推定値を比較して示した。コークス I では実測値と推定値は非常に良い対応が見られたが、コークス IV では、1300°C までは良い対応があるが、1400~1500°C で両者に若干の差が見られた。しかし、昇温反応過程での I<sub>10</sub><sup>600</sup> 低下の傾向は本モデルでよくシミュレーションされていることがわかる。

3.2 コークス品質の影響

DI<sub>15</sub><sup>150</sup> = 82, 84, CSR = 54, 57 と品質の異なる 4 種類のコークスを想定し、本モデルによるコークスの高炉内における変化状況のシミュレーション計算を行い、コークス品質のコークスの CO<sub>2</sub> 反応劣化におよぼす影響度合いについて検討した。その結果を、Fig. 15 に示した。この結果、①ガス化率はコークスの CRI が高いものほど増加量が多い。②I<sub>10</sub><sup>600</sup> の低下は、DI<sub>15</sub><sup>150</sup>,

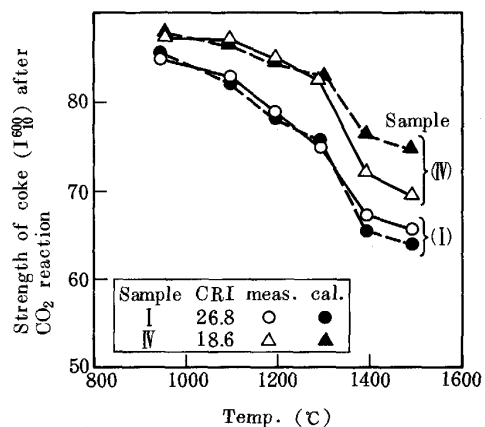


Fig. 14. Measured value and estimated value of I<sub>10</sub><sup>600</sup>.

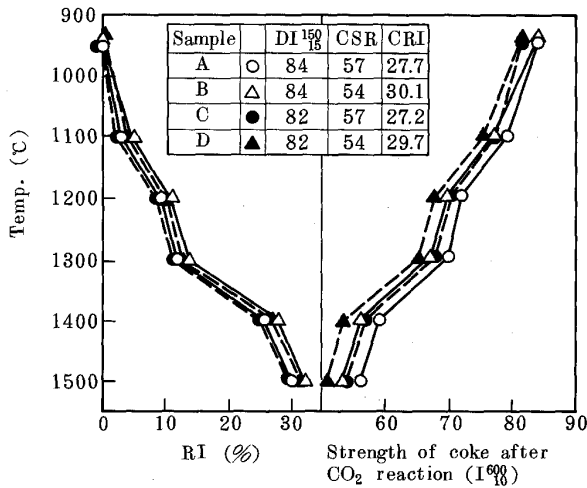


Fig. 15. Influence of  $DI_{15}^{150}$ , CSR on deterioration of coke under blast furnace conditions.

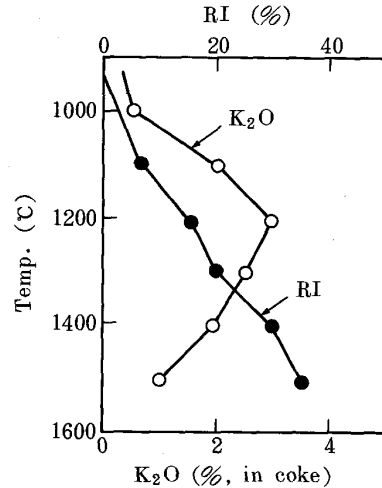


Fig. 16. Relation among  $K_2O$  in coke, RI and temperature in BF.

CSRの低いものほど大きく、 $I_{10}^{600}$ の低下状況からみると、 $DI_{15}^{150}$ の2.0低下とCSRの3.0低下が強度にほぼ等しい影響を与えている、ということが判明した。

3.3 アルカリの影響

高炉内でアルカリは炉内循環成分として存在しており、高炉内でのコークスの劣化に大きな影響をおよぼしているものと考えられている。そこで、2.2項で検討したアルカリが存在する場合の $CO_2$ 反応劣化予測モデルを使用してアルカリのコークスの劣化に対する影響について検討した。

その際の高炉内のアルカリの存在状況は Fig. 16 に示すように仮定した。その結果を、Fig. 17 に示す。Fig. 17 は、Fig. 16 に示すように高炉内での各温度でのソリューションロス量に上限があるものと仮定して行ったものである。この結果、アルカリが蒸着すると1100°C以上ではコークスのCRIが27から36と大幅に異なるコークスでも同じようなガス化率の挙動を示し、同一のCSRでもCRIの高いコークスの方が強度低下が大幅に小さくなることが明らかとなった。

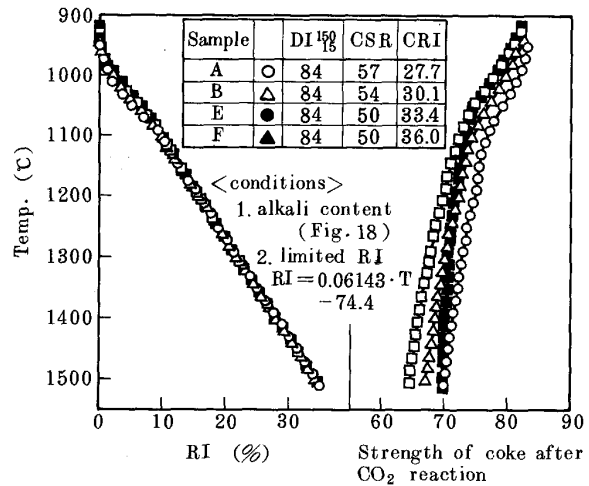


Fig. 17. Simulated results (Limited solution loss in BF under alkali atmosphere).

との比較より、モデルの妥当性を確認した。

(2)コークスの品質の差、高炉操業条件の差、アルカリの存在が、コークスの反応劣化に対していかなる影響を与えるかについて検討した。

4. 結 言

高炉内におけるコークスの $CO_2$ 反応劣化予測モデルの開発を行った。

- 1)高炉内におけるコークスの劣化の概念を整理し、これに基づき反応劣化予測モデルの構成をまとめた。
- 2)アルカリ無しの場合、ありの場合、両者の $CO_2$ 反応劣化予測モデルを導出した。
- 3)上記のモデルを利用して  
 (1) $CO_2$ 反応後強度の推定を行い、推定値と実測値

文 献

- 1) 杉山 喬, 林 洋一, 須賀田正泰, 芝池秀治, 鈴木信邦: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 22
- 2) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1957), p. 1365
- 3) 上條綱雄, 岩切治久, 木口淳平, 矢場田武, 田中英年, 北村雅司: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 2012
- 4) 西 徹, 原口 博, 美浦義明: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 43
- 5) 西 徹, 原口 博, 奥原捷晃: 鉄と鋼, 73 (1989), p. 1869
- 6) 祖山 薫, 西 徹, 内藤誠章: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 982
- 7) 原口 博, 西 徹, 西本慶二: 燃料協会誌, 61 (1970), p. 1066