

高炉融着帯・滴下帯領域での溶融酸化鉄による コークスの劣化

笠井 昭人*・木口 淳平*・上條 綱雄*・清水 正賢*

Degradation of Coke by Molten Iron Oxide in the Cohesive Zone and Dripping Zone of a Blast Furnace

Akito KASAI, Junpei KIGUCHI, Tsunao KAMIJO and Masakata SHIMIZU

Synopsis : In order to clarify degradation of coke in the cohesive zone and the dripping zone of a blast furnace, the fundamental experiment about coke degradation reacted to molten FeO was carried out. The difference of coke degradation reacted to molten FeO and CO₂ gas is discussed. The results are as follows.

(1) Coke reacted to molten FeO forms dimple and thin reacted layer locally. Coke reacted to CO₂ gas forms thick reacted layer around lumpy coke.

(2) Coke reacted to CO₂ gas discharges more fine coke than coke reacted to molten FeO. Coke reacted to molten FeO discharges particles.

(3) Fine ratio of coke reacted to molten FeO is suppressed with increasing coke strength.

Key words: ironmaking; blast furnace; coke; fine coke; molten iron oxide; degradation.

1. 緒言

過去の高炉解体調査より、コークスの粒径はシャフト部からベリ一部にかけてはゆるやかに低下し、羽口上数メートルの領域（ボッシュ部以降）で急激に低下することが明らかにされている¹⁻⁵⁾。コークスの劣化挙動の解明に向けて従来より基礎的な研究が多数実施されているが、それらはシャフト下部近傍でのソリューション・ロス反応による劣化⁶⁻⁹⁾とレースウェイでの劣化^{10,11)}に関する検討が中心であり、粒径低下が顕著である融着帯、滴下帯、炉芯部での劣化に関する研究例^{9,12,13)}は比較的少ない。

近年、溶銑コストの大幅な低減を目指して高炉への微粉炭吹き込みが実施されている。微粉炭多量吹き込み時には炉内圧損の上昇が問題視され、通気・通液性の確保に向けて、微粉炭吹き込み時の高炉内条件を模擬したコークスの劣化抑制に関する研究¹⁴⁻¹⁷⁾が精力的に行われている。微粉炭を吹き込むと、①レースウェイでのコークスの滞留時間の増加や、②レースウェイ内でのコークスのCO₂ガスとの反応割合の増大による反応劣化層厚さの増加等ともなうコークスの粉化量増大が懸念されるため、この場合もレースウェイでの劣化に着目した研究例¹⁴⁻¹⁷⁾がほとんどである。

粒径低下が顕著な融着帯以降の領域で、コークスは溶融FeOとの反応や金属鉄との浸炭反応等により劣化する。溶融FeOによるコークスの劣化に関しては、FeO濃度が高濃

度かつ一定濃度条件での検討^{12,13)}が中心で、FeO濃度や量（FeO濃度一定でのコークスと鉱石の重量比）の変化にともなう反応量がコークスの劣化に及ぼす影響については検討されていない。また、コークスの液滴との反応劣化形態は気体との反応劣化とは異なると考えられるが、それについても検討例¹⁸⁾は少ない。

そこで本研究では、FeO濃度（鉱石の還元率）が異なる試料を用いて、溶融FeOとの反応量がコークスの劣化量（粒径低下、粉発生量）に及ぼす影響について基礎的に調査した。さらに、CO₂ガスによる劣化との相違とコークス品位の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 ペレット

コークスと反応させる試料（以下、還元中絶ペレットとする）は、ペレット（T.Fe=62.2%、CaO/SiO₂=1.44）を還元して製造した。ペレットの粒度は1.40~3.35 mmで、平均粒度は実炉装入時の約1/5縮尺である。

ペレットの還元（還元中絶ペレットの製造）は以下の方法で行った。ペレット150 gをSUS304製のかご（内径：60 mm）に充填し、電気炉（反応管内径：70 mm）で1200°Cまで昇温、還元した。還元時のガス組成（CO、CO₂、N₂）は実炉のガス組成を模擬し、室温から700°Cでは

Table 1. Properties of coke.

Coke No.	$I_{9.5}^{600}$ (-)	RI (-)	RSI (-)	Ash (%)	Porosity (%)
A	59.5	23.0	70.5	11.2	45.0
B	62.8	35.6	53.5	11.5	45.5
C	36.4	40.2	43.2	11.2	44.4

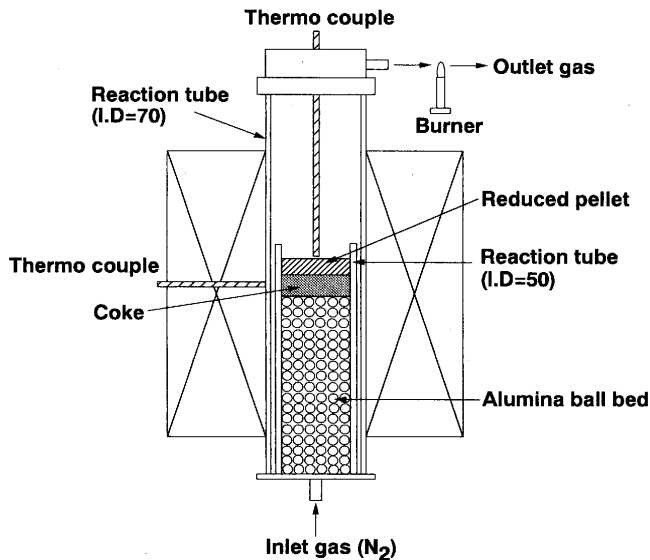


Fig. 1. Experimental apparatus.

(25.0%, 25.0%, 50.0%), 700°Cから1000°Cでは(37.5%, 12.5%, 50.0%), 1000°Cから1200°Cでは(50.0%, 0.0%, 50.0%)とした。ガス流量は5 Nl/minである。還元中断ペレットのFeO濃度は昇温パターンを変化させることにより、20%~70%の範囲で大きく変化した。

2.1.2 コークス

使用したコークスの性状をTable 1に示す。コークスは、冷間強度と反応性をそれぞれ変更させてあり、灰分と気孔率はほぼ一定である。基準試料はBコークスである。コークスの粒度は9.5 mm~11.2 mmで、平均粒度は実炉装入時の約1/5縮尺である。

ここで、冷間強度を表すI型ドラム強度指数 $I_{9.5}^{600}$ は、実験に使用した9.5 mm~11.2 mmのコークス200 gをI型ドラム試験機(φ130 mm×700 mm)を用いて600回転した後の9.5 mm以上の重量割合である。反応性RIは、20±1 mmのコークス200 gを1100°Cで5 Nl/minのCO₂ガスと2時間反応させた後の重量減少割合である。反応後強度RSIは、RI測定後のコークスをI型ドラム試験機で600回転した後の9.5 mm以上の重量割合である。

2.2 実験装置と方法

実験装置の概略図をFig. 1に示す。コークスの重量は20 gで一定である。還元前のペレットとコークスの重量比(以下、O/Cとする)は、ペレットの重量を変化させることにより変更した。O/Cの基準条件は、微粉炭吹き込み量

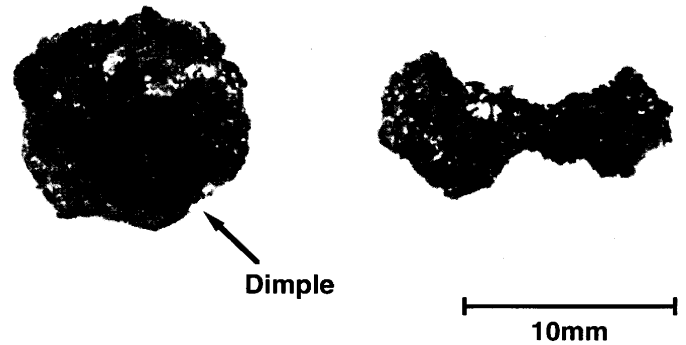


Fig. 2. Appearance of coke reacted to molten FeO.

200 kg/tに相当する5.0である。

実験方法は、コークス層の上に還元中断ペレットを層状に充填後、炉内を窒素雰囲気(5 Nl/min)で昇温し、1550°Cまでの昇温過程で熔融FeOをコークス充填層に滴下させた。反応温度(滴下開始温度)は、FeO濃度(鉱石の還元率)により異なる。滴下実験時には浸炭反応も同時に生じるため、滴下実験後の金属鉄中の炭素量が0.5~2.5%とほぼ一定のもののみ採用した。また、滴下実験後のFeO濃度は0.5%以下であった。

滴下実験後のコークスはI型ドラム試験機で所定回数回転後、篩い分けにより、発生した1 mm以下のコークス粉の重量割合(以下、コークス粉率とする)、9.5 mm以上の塊コークスの重量割合と粒度分布を測定した。

比較となるCO₂ガスとコークスとの反応実験は、以下の条件で実施した。ガス組成(CO₂, N₂)は、(50%, 50%)である。反応温度は、1100°C, 1300°C, 1400°Cの3水準で、基準温度は1100°Cである。

3. 実験結果

3.1 コークスの劣化後形状

熔融FeOによって劣化したコークスの外観写真をFig. 2に示す。劣化後のコークスは、液滴が滴下した部分にくぼみが形成されたり、大きく欠けたりしている。局所的な反応であり、反応界面積は小さい。くぼみができたコークスは、実高炉の休風時に炉芯サンプラーで採取したコークス中にも多数確認¹³⁾されている。一方、CO₂ガスと反応したコークスの形状は反応前コークスとほぼ相似形状である。液滴による劣化とCO₂ガスによる劣化では反応後のコークス形状が大きく異なっていることから、反応後の磨耗、衝撃等による劣化量も異なると予想される。

3.2 コークスの劣化量に及ぼす熔融FeOとの反応量の影響

3.2.1 FeO濃度の影響

鉱石の熔融、滴下温度域におけるFeO濃度(鉱石の還元率)は、高炉の操業条件や高炉径方向で大きく異なる。なかでも、微粉炭吹き込み時には、①熱流比の低下や装入物

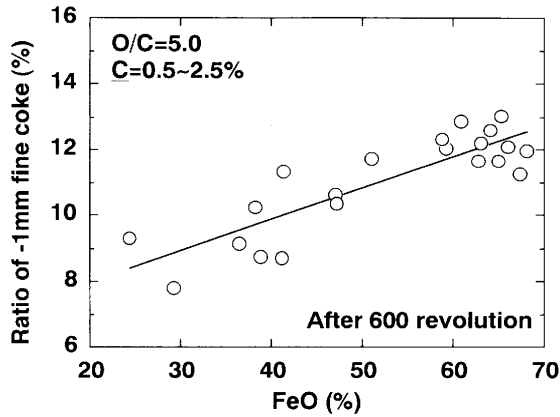


Fig. 3. Effect of FeO concentration on fine coke ratio.

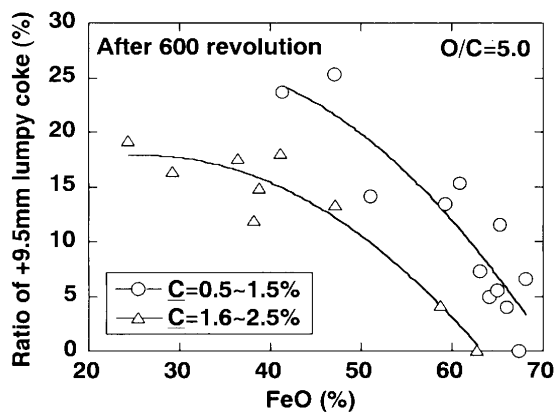


Fig. 4. Effect of FeO concentration on coke degradation.

の降下速度の低下にともなう鉱石の昇温速度の変化、②微粉炭由来の水素量増加による還元速度の変化により、所定温度域でのFeO濃度は変化する。そこで、FeO濃度の変化にともない、反応量が変化した場合の溶融FeOによるコークスの劣化量について検討した。

反応後コークスをI型ドラム試験機で600回転した時に発生した1mm以下のコークス粉率とFeO濃度の関係をFig. 3に示す。浸炭量が0.5~2.5%の範囲では、FeO濃度が高くなり、反応量が増加するとコークス粉率は直線的に増加している。

反応後コークスをI型ドラム試験機で600回転した後の9.5mm以上の塊コークスの重量割合とFeO濃度の関係をFig. 4に示す。FeO濃度が高くなり、反応量が増加すると塊コークスの重量割合が大きく低下している。また、同一FeO濃度で比較すると、浸炭量の増加により塊コークスの重量割合が低下している。

3.2.2 ペレットとコークスの重量比の影響

微粉炭吹き込み量の増加にともなうO/C増加の影響と高炉径方向での鉱石とコークスの層厚比（鉱石層厚/コークス層厚）の影響を見るため、FeO濃度一定で還元前のペレットとコークスの重量比が変化し、反応量が変化した場合のコークスの劣化量について検討した。

反応後コークスをI型ドラム試験機で600回転した後の

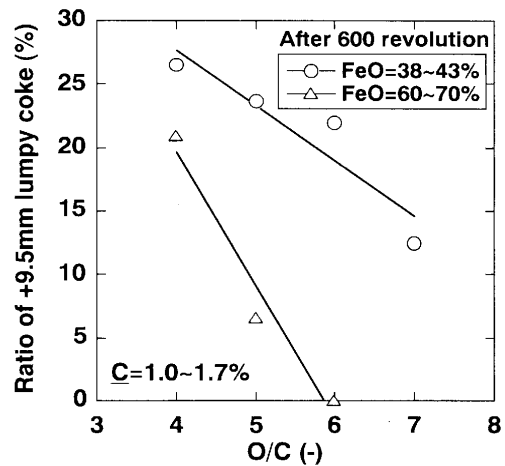


Fig. 5. Effect of O/C on coke degradation.

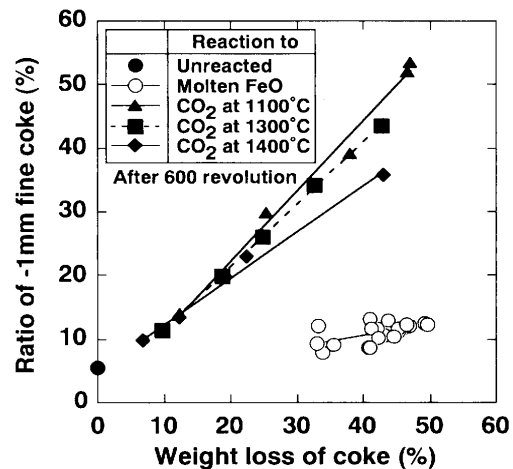


Fig. 6. Effect of reactant on fine coke ratio.

9.5mm以上の塊コークスの重量割合とO/Cの関係をFig. 5に示す。FeO濃度が一定の場合、O/Cが増加し、反応量が増加すると塊コークスの重量割合が大きく低下している。また、その傾向（直線の傾き）はFeO濃度が高い時ほど反応量の増加が大きいため顕著である。

以上3.2.1、3.2.2の結果より、コークスと溶融FeOとの反応量が増加すると、コークス粉率が増加し、塊コークスの重量割合が低下することが明らかになった。

4. 考察

4.1 溶融FeOによる劣化とCO₂ガスによる劣化の比較

溶融FeOによるコークスの反応劣化とCO₂ガスによる劣化の違いについて検討する。反応後コークスをI型ドラム試験機で600回転した後の1mm以下のコークス粉率と反応後コークスの重量減少率の関係をFig. 6に示す。いずれの反応の場合も、重量減少率の増加（反応量の増加）にともないコークス粉率は直線的に増加している。粉率の増加量に及ぼす重量減少率の影響、すなわち直線の傾きは、CO₂ガスとの反応の方が大きくなっている。また、相関係

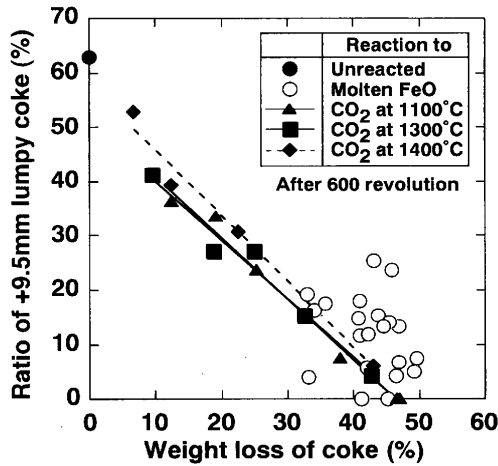


Fig. 7. Effect of reactant on coke degradation.

数 R は溶融FeOとの反応の方が小さく(溶融FeO： $R=0.58$ ， CO_2 ガス： $R=0.99$)になっている。これは CO_2 ガスとの反応は反応量が増加すると反応界面積一定で反応劣化層が厚くなるのに対し，溶融FeOとの反応は反応界面積が変化することもあるためと推察される。同一重量減少率で比較すると， CO_2 ガスとの反応の方が溶融FeOとの反応に比してコークス粉率は高くなっている。さらに， CO_2 ガスとの反応について温度の影響を見ると，反応温度が高くなるとコークス粉率は低下している。これは反応温度が高くなると，反応が塊コークス表面に集中する⁹⁾ためである。それでも， $1400^\circ C$ で CO_2 ガスと反応した場合のコークス粉率は，溶融FeOとの反応の場合の3倍程度もある。

反応後コークスをI型ドラム試験機で600回転した後の9.5mm以上の塊コークスの重量割合と反応実験後コークスの重量減少率の関係をFig. 7に示す。 CO_2 ガスとの反応の場合，重量減少率の増加(反応量の増加)にともない，塊コークスの重量割合が直線的に低下している。一方，溶融FeOとの反応の場合，局所的な反応のためばらつきが大きく，重量減少率との相関は見られない。同一重量減少率で比較すると，塊コークスの重量割合はいずれの反応でも同等である。さらに， CO_2 ガスとの反応について温度の影響を見ると，反応温度が高くなると若干塊コークスの重量割合が増加している。

以上より，同一重量減少率で比較すると，溶融FeOと反応したコークスは CO_2 ガスと反応したコークスに比して，衝撃後の9.5mm以上の塊コークスの重量割合は同等であるがコークス粉率は小さくなるのが明らかになった。そこで，その原因について検討する。

未反応および反応後コークスをI型ドラム試験機で所定回数回転した後の1mm以下のコークス粉率とI型ドラム回転数の関係をFig. 8に示す。なお， CO_2 ガスとの反応については，重量減少率が溶融FeOとの反応と同等な場合(38.0%)と，高炉のソリューションロスカーボン量見合いの場合(19.3%)について記した。ここで，横軸のI型

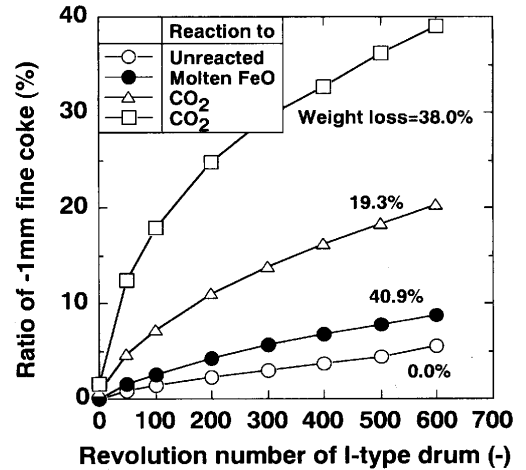


Fig. 8. Effect of reactant on degradation curve.

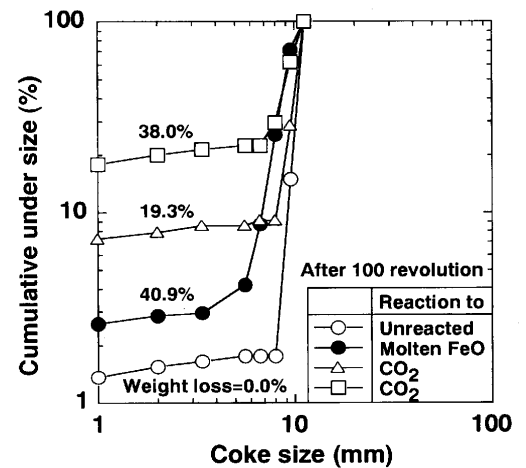


Fig. 9. Effect of reactant on coke size distribution.

ドラム回転数は衝撃エネルギーを意味している。さらに，単位回転数当たりの粉率増加を粉化速度とする。溶融FeOと反応時の粉化速度は未反応コークスの粉化速度とほぼ同等で， CO_2 ガスとの場合に比して小さくなっている。 CO_2 ガスとの反応の場合，低回転数(低衝撃エネルギー)ではもちろん600回転時(高回転数，高衝撃エネルギー)でも粉化速度は大きくなっており，反応劣化層が厚いことを表している。

未反応および反応後コークスをI型ドラム試験機で100回転した時(低衝撃エネルギー)のコークスの粒度分布をFig. 9に示す。低衝撃エネルギーで比較すると，溶融FeOとの反応では1mm以下のコークス粉率は小さいものの，4mm以上の微粒が増加している。これは溶融FeOと反応したコークスの形状がFig. 2に示したように特異(いびつ)であるためと考えられる。

以上の結果をもとに，それぞれの反応の劣化形態を模式図にしてFig. 10に示す。 CO_2 ガスとの反応は表面から均等に(反応界面積が大きい)塊コークス内部まで進行して厚い反応劣化層を形成するため，その後の衝撃で表面から大量の粉コークスを発生する。特に，低温での反応の方がそ

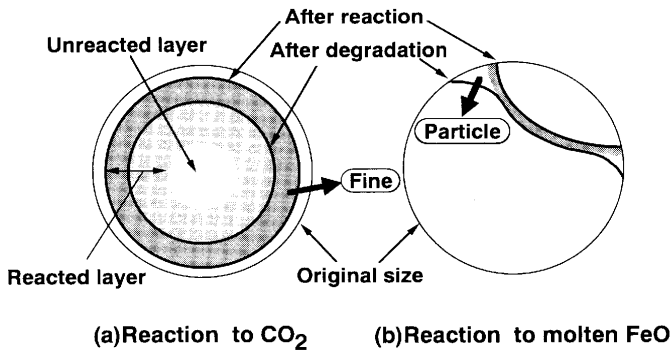


Fig. 10. Schematic diagram of reaction model.

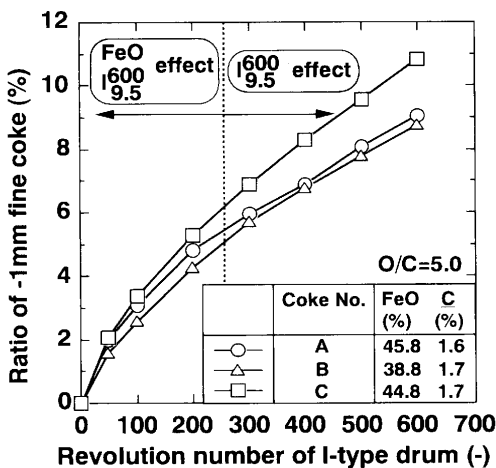


Fig. 11. Effect of coke quality on degradation curve.

の傾向は顕著である。一方、溶融FeOとの反応は接触部のみの局所的な（反応界面積が小さい）表面反応であり、反応後のわずかな衝撃で反応部付近で微粒を発生するものの、発生粉率は小さい。

4.2 溶融FeOによる劣化に及ぼすコークス品位の影響

溶融FeOによるコークスの劣化に及ぼすコークス品位 ($I_{9.5}^{600}$, RI) の影響について検討する。反応後コークスをI型ドラム試験機で所定回数回転した後の1mm以下のコークス粉率とI型ドラムの回転数の関係をFig.11に示す。溶融FeOによるコークスの劣化は局所的な（反応界面積が小さい）表面劣化であり、前半部（約200回転程度まで）では粉化速度が大きく、FeO濃度（反応量）と $I_{9.5}^{600}$ の影響が確認される。すなわち、同一回転数で比較すると、FeO濃度が高く（反応量が大きく）、 $I_{9.5}^{600}$ が小さい時ほどコークス粉率が高くなっている。また、Fig. 8とあわせて考えると、溶融FeOと反応したコークスの後半部（200回転以降）での粉化速度は未反応コークスの粉化速度とほぼ同等であり、 $I_{9.5}^{600}$ の影響のみ確認される。したがって、溶融FeOによる劣化をコークス品位で抑制するには、冷間強度の向上が有効である。

5. 結言

溶融FeOによるコークスの劣化に関し、①反応量が劣化量に及ぼす影響、②CO₂ガスによる反応劣化との違い、③コークス品位の影響について基礎的に検討し、以下の知見を得た。

(1) 溶融FeOとコークスの反応量が増加すると、発生粉率が増加し、塊コークスの重量割合が少なくなる。

(2) 溶融FeOとコークスの反応は局所的な（反応界面積が小さい）表面反応であり、反応劣化層は薄い。一方、CO₂ガスとの反応により、コークスは表面から均等に（反応界面積が大きい）厚い劣化層を形成する。

(3) 溶融FeOとの反応劣化はCO₂ガスとの場合に比して、コークス発生粉率は小さいが、微粒を発生する。塊コークスの重量割合は同程度である。

(4) CO₂ガスとの反応は、高温で生じた方が反応域が塊コークス表面に集中するため、発生粉率が小さく、塊コークスの重量割合が多い。

(5) 溶融FeOと反応したコークスの発生粉率を抑制するには、コークス冷間強度の向上が有効である。

文 献

- 成田貴一、佐藤 忠、前川昌大、富貴原 章、金山宏志、笹原茂樹：鉄と鋼、**66** (1980), 1975.
- 小嶋鴻次郎、西 徹、山口徳二、仲摩博至、井田四郎：鉄と鋼、**62** (1976), 570.
- 佐々木寛太郎、羽田野道春、渡辺雅男、下田輝久、横谷勝弘、伊東孝夫、横井 毅：鉄と鋼、**62** (1976), 580.
- 奥山泰男、柳内 衛、宮津 隆：コークス・サーキュラー、**28** (1979), 130.
- 橋爪繁幸、高橋洋光、奥村和男、富田貞雄、小坂橋寿光、小西行雄、近藤幹夫、森岡恭昭：川崎製鉄技報、**11** (1979), 388.
- 原 行明、中村正和、小嶋鴻次郎：製鉄研究、(1978) 265, 12610.
- 重野芳人、大森康男：鉄と鋼、**73** (1987), 1853.
- 西 徹、原口 博、三浦義明：鉄と鋼、**70**, (1984), 43.
- 西 徹、原口 博、奥原捷晃：鉄と鋼、**73** (1987), 1869.
- 一田守政、田村健二、林 洋一、西 徹、原口 博、杉山 喬：製鉄研究、(1989) 335, 7.
- 原 行明、土屋 勝：鉄と鋼、**66** (1980), 1810.
- K.Sunahara, T.Inada and Y.Iwanaga: Ironmaking Steelmaking, **20** (1993), 207.
- 中西敦彦、上村信夫、上條綱雄、岩切治久、野間文雄、桑野恵二：鉄と鋼、**73** (1987), S834.
- 笠井昭人、宮川一也、上條綱雄、木口淳平、清水正賢：鉄と鋼、**83** (1997), 239.
- 山口一良、鶴野建夫、山本哲也、上野浩光、今野乃光、松崎真六：鉄と鋼、**82** (1996), 641.
- 野沢健太郎、宮川一也、小野玲児、上條綱雄、清水正賢：材料とプロセス、**7** (1997), 961.
- 武田幹治、石渡夏生：材料とプロセス、**10** (1997), 123.
- 笠井昭人、木口淳平、上條綱雄、清水正賢：材料とプロセス、**10** (1997), 792.