

# 高炉レースウェイ内におけるコークス劣化機構 および劣化しにくい性状

山口 一良\*・鶴野 建夫\*<sup>2</sup>

Coke Degradation Mechanism in Raceway of Blast Furnace and Less Degradation Properties

Kazuyoshi YAMAGUCHI and Takeo UNO

**Synopsis :** In order to clarify the coke degradation mechanism in the raceway of blast furnace, model experiments were conducted based on the conditions that were possible to occur in the above region by consideration of the reaction form, reaction temperature, reaction degree and impact energy with 15 kinds of coke having different strength and reactivity.

In the above region, fine coke ( $-1$  mm) by abrasion and small size coke ( $1\sim 9$  mm) by bulk breakage are generated. From the coke with much small size coke generation, fine is also much generated and fine coke generation is controlled by the strength of coke at room temperature.

Small size coke generation is controlled by micro pore volume distribution. From the coke having the following micro pore volume distribution, small size coke is little generated:

- (a) Coke with small amount of micro pore and large ratio of pore under  $10\ \mu\text{m}$
- (b) Coke with large amount of micro pore and small ratio of pore under  $10\ \mu\text{m}$

$\text{CO}_2$  gas is difficult to enter into the micro pore under  $10\ \mu\text{m}$  in the particle having the above micro pore volume distribution.

**Key words:** ironmaking; blast furnace process; pulverized coal injection; raceway; coke degradation; abrasion; fine generation; bulk breakage; gasification; reactivity; micro pore.

## 1. 緒言

高炉操業において、還元剤、熱源、通気・通液媒体の3つの役割をもつコークスの品質を適正に設定、制御することは、安定操業および安価溶銑供給の面から必要不可欠な課題である。これに対処すべく、コークス品質設定、設定された品質制御のための石炭配合設計、コークス炉操業技術等の開発が実施されてきた。高炉における冶金用コークスの品質設定経緯をみると、常温強度としてのDI (Drum Indexの略)の採用<sup>1,2)</sup>、高炉大型化に伴うDIの向上<sup>2,3)</sup>、第1次石油危機の勃発を契機とした熱間強度としてのCSR (Coke Strength after Reactionの略)の導入<sup>4)</sup>、DIとCSRの効果を分離するための高炉操業試験の実施<sup>4-6)</sup>およびCSRの向上と続いてきた。その後、微粉炭多量吹込みに伴う羽口部コークス中の粉の量の増加、高炉の通気性悪化に対して、DIの向上により粉の量の減少、通気性改善を得た<sup>7,8)</sup>。引き続き、微粉炭比200 kg/t-pig操業が試験的あるいは商業的に実施されたが、いずれもDIを向上させて対処している<sup>9-12)</sup>。また欧州ではCSR向上が提唱されており、CSRが低下するとレースウェイ深度が浅くなり操業不調となるため、CSRは一定値以上を確保すべきとしている<sup>13,14)</sup>。今

後のコークス炉老朽化、 $\text{CO}_2$ 排出規制問題等を考慮すると、微粉炭多量吹込みの重要性はますます高まり、コークスに要求される品質もさらに厳しくなる可能性がある。しかし、劣化抑制策として実炉で採用されているDI、CSR向上は、コークス製造コスト上昇を招くため積極的に採用しにくい。コスト上昇を招かない品質設定が要求されている。

次に、高炉内における主たるコークス粉生成領域は、炉下部滴下帯とレースウェイ内であり<sup>15)</sup>、またコークス破壊形態は、体積破壊と表面磨耗の2つに分類される<sup>16)</sup>。さらにコークス劣化、粉生成は、(1)  $\text{CO}_2$ によるガス化、(2) 溶融FeOとの接触還元、(3) 溶融メタルとの接触浸炭の3つの反応によって起り、表面磨耗の支配因子は(1)と(3)、体積破壊の支配因子は(2)とされている<sup>17,18)</sup>。これらの情報から、炉下部滴下帯では(1)~(3)による体積破壊と表面磨耗、レースウェイ内では(1)による表面磨耗の結果として、粉生成が起っていると推定される。レースウェイ内で(3)によるコークス劣化はほとんど起らず、炉芯部で長時間かけて起ると思われる<sup>18)</sup>。いずれにせよ、各領域におけるそれぞれの支配因子の影響は定量化されていない。

さらに、炉下部滴下帯で生成、蓄積した粉は装入物降下異常を誘発し<sup>4)</sup>、羽口部炉径方向においては、炉芯表層部

平成11年3月9日受付 平成11年5月17日受理 (Received on Mar. 9, 1999; Accepted on May 17, 1999)

\* 新日本製鐵(株) プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\* 2 (株) 新日化環境エンジニアリング 君津事業所 (Kimitsu Branch, Shin-nikka Environmental Engineering Co., Ltd.)

(中間部)の粉が炉下部通気性を支配しており、中心部、レースウェイ内の影響は小さい<sup>19)</sup>。一方、レースウェイ内で生成した粉は高々朝顔下部までしか飛翔しない<sup>3,20)</sup>のに対して、炉下部滴下帯で生成した粉は装入物降下とともに炉芯中間部まで移動して蓄積する<sup>4,21)</sup>。また、炉下部通気性は炉芯内よりも朝顔部の粉の濃度と強い相関傾向があるとしたモデル実験結果<sup>15)</sup>も存在する。これらの情報から、高炉の炉下部通気性(装入物降下性)を支配するのは炉下部滴下帯における粉生成であり、この領域で生成した粉は、装入物降下とともに炉芯中間部に移動、蓄積しさらに炉下部通気性を悪化させているといえる。すなわち、炉下部滴下帯粉生成を抑制し炉芯中間部への粉の移動、蓄積を減少させることが、炉下部通気性を維持することに繋がると考えられる。筆者らは、炉下部滴下帯におけるコークス劣化、粉生成に関して、オフラインモデル実験による検討を行い、粉化しにくいコークス性状を明らかにした<sup>22)</sup>。ただし、レースウェイ内生成粉も炉芯中間部までは移動して蓄積し<sup>3)</sup>、羽口部の炉中心部でレースウェイ内生成粉を検出した報告も存在する<sup>23)</sup>ので、レースウェイ内生成粉の炉下部通気性に及ぼす影響は無視できず、レースウェイ内におけるコークス劣化、粉生成に関する研究は必要である。

レースウェイ内コークス劣化、粉生成に関する従来の研究は、高炉炉下部の反応、伝熱を模擬した実験による筆者らの研究<sup>15)</sup>のほかに、コークス充填層によりレースウェイを模擬した実験による研究が存在する<sup>24-26)</sup>。しかし文献<sup>24-26)</sup>では炉下部滴下帯におけるガス化反応による劣化の影響を考慮できておらず、文献<sup>15, 24-26)</sup>のモデル実験による検討では、実炉レースウェイ内でコークスが受ける機械的衝撃を正當に評価できていない。またレースウェイ内を想定した実験条件による基礎研究は、筆者ら<sup>27)</sup>、高谷ら<sup>28)</sup>、奥山ら<sup>29)</sup>の研究があるが、いずれも熱衝撃の影響は検討しているものの、機械的衝撃の影響を考慮していない。すなわち、レースウェイ内でコークスが受ける反応、伝熱履歴、および衝撃力をすべて正當に評価した研究はみられない。

本研究では、微粉炭多量吹込み操業(200 kg/t-pig)において製造コスト上昇を招かないコークス品質設定を目的として、レースウェイ内においてコークスが受ける反応をオフラインモデル実験で与え、従来の知見を基にコークスが受ける衝撃力を算出してI型ドラムで与えることにより、磨耗によるコークス粉生成を模擬し、その実験結果からコークス劣化を支配している因子、および劣化しにくいコークス性状を導出することを試みた。

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1 レースウェイ内でコークスが受ける衝撃力の算出

筆者らは、実炉羽口視孔部に設置したレースウェイ内観察装置によるコークス観察個数と消費個数の関係を用い、

コークスのレースウェイ内旋回滞留時間と消滅時間を比較することにより、コークスがレースウェイ内で消滅するまで2.15回旋回することを導出した<sup>27)</sup>。同じ方法を君津3高炉の微粉炭多量吹込み試験操業時(微粉炭比187 kg/t-pig)のデータ<sup>15)</sup>に適用することにより1.85回が得られる。コークスが約2回旋回すると消滅してしまうことから、1回回しガス化反応率が50 mass%に到達すると仮定したコークスの劣化挙動を評価することにした。後述するFig. 2によると、反応率が40 mass%を超えると劣化が激しくなる現象から、50 mass%は妥當と考えられる。

君津3高炉の試験操業時の羽口部採取コークス平均粒径25 mm<sup>30)</sup>を使用し、レースウェイ内でのコークス粒径と飛翔速度の関係<sup>31)</sup>から、反応率が50 mass%に到達したとき(平均粒径は20 mmと計算される)のコークス飛翔速度を求めると18 m/sが得られ、この時点でのコークスの運動エネルギーとして、 $1/2 \times 1 \times 18^2 = 162$  (J/kg)が算出される。この運動エネルギーをもつコークスは、レースウェイ内でコークス同士と衝突しさらにレースウェイ奥の壁へ衝突することから、これをレースウェイ内でコークスが受ける衝撃力とみなし、CSR測定用I型ドラムの回転落下エネルギー(コークス同士の衝突と管壁への衝突を模擬)で評価することは妥當と考えられる。I型ドラム1回転当りの落下エネルギー{11.1 (J/kg)}<sup>27)</sup>を用いて、運動エネルギーが同一となる回転数に換算すると、 $162/11.1 = 15$  (回)となる。実際はこの後ガス化反応により粒径はさらに低下するから、回転数はこの数字よりも若干大きくなる。すなわち、微粉炭比200 kg/t-pig 操業時にレースウェイ内でコークスが受ける衝撃力は、I型ドラム回転数に換算して20回転程度である。

なお、実炉レースウェイ内での2回回りの運動をI型ドラム20回転(10倍)で評価することに関しては、ドラム回転数増加とともに粉(-1 mm)の量はほぼ直線的に増大していく現象から、エネルギーを累積的に与える方法は妥當と判断した。

### 2.2 供試コークスの製造および性状

Table 1 に示す種々のコークスを、大型電気乾留炉(Simulated Coke Oven; SCOと略す)および小型電気乾留炉(Elema Furnace)で製造した。これに実炉製造コークス、パイロットプラントで製造した成型コークス(I)を加え、常温強度、反応性等の異なる15種類のコークスを実験に供した。これらのコークスをCSR測定法に準じて $20 \pm 2$  mmに整粒し、その常温強度として $I_{600}^0$ (I型ドラム600回転後の+1 mmの重量比率)を採用した。供試コークスのCSRと反応性を示すCRI(Coke Reaction Indexの略)の関係を $I_{600}^0$ で層別してFig. 1に示す。この図をみると製造方法の違いはあるが、○印で示すように $I_{600}^0$ を一定に維持しながらCRI(CSR)の変更が可能であることがわかる。

Table 1. Coke properties before entering into the raceway.

Remark	Production measures	CRI (%)	I <sup>600</sup> (%)	CSR (%)	DI <sup>150</sup> (%)	Micro pore volume (x10 <sup>-3</sup> l/g)		
						-400 μm	400~10 μm	-10 μm
A	Elema F.	23.9	86.15	65.6	83.3	0.4151	0.3134	0.1017
B	SCO	25.8	86.75	58.7	83.3	0.3193	0.2526	0.0667
C	Actual F.	26.2	89.15	66.2	86.4	0.3806	0.2801	0.1005
D	SCO	29.2	88.40	56.5	82.2	0.3334	0.2214	0.1120
E	Actual F.	30.3	87.18	57.6	84.2	0.3770	0.2673	0.1097
F	SCO	30.4	86.44	55.6	81.2	0.1937	0.1050	0.0887
G	SCO	33.1	85.61	47.7	77.2	0.3648	0.2554	0.1094
H	SCO	34.2	84.45	45.4	80.8	0.1945	0.0842	0.1103
I	Pilot P.	34.2	85.61	55.8	84.5	0.1997	0.0617	0.1380
J	SCO	34.9	86.82	46.7	80.0	0.3412	0.2388	0.1024
K	SCO	37.2	86.62	42.1	84.1	0.3705	0.2682	0.1023
L	SCO	37.5	87.29	43.8	84.9	0.2930	0.2077	0.0853
M	Elema F.	41.1	86.99	42.0	83.8	0.3225	0.2051	0.1174
N	Elema F.	43.9	87.77	38.6	84.6	0.3643	0.2550	0.1093
O	Elema F.	48.7	87.23	28.0	84.6	0.3836	0.2831	0.1005

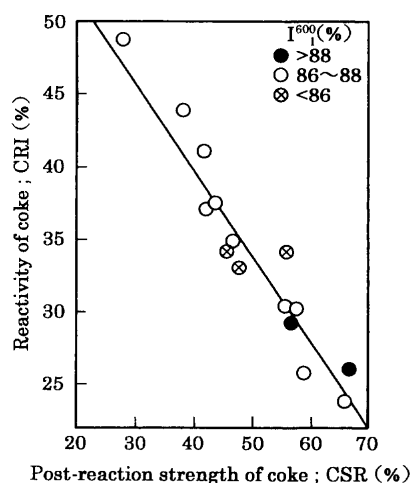


Fig. 1. Relation between CSR and CRI.

### 2.3 実験方法

レースウェイに侵入する前に、コークスは炉下部滴下帯でCO<sub>2</sub>ガス化反応により劣化し粉を生成するので、まずこれを模擬する必要がある。実験装置として既報の装置<sup>32)</sup>を用いた。

20±2mmに整粒したコークス200gを内径95mmφのアルミナ製のつぼに装入し、常温~1000°CをN<sub>2</sub>気流中で急速昇温(10°C/min)した後、1000~1400°Cにおける昇温下(5.0°C/min)でCO<sub>2</sub>ガス化反応(反応率=20%)を行った。温度が1400°Cに到達後ガスをN<sub>2</sub>に切替え自然冷却を行い、I型ドラムにより20rpmで180回転させた後の+9mmの塊コークス100gを供試試料とした。この前処理は、炉下部滴下帯でのCO<sub>2</sub>ガス化反応による劣化の影響を模擬した<sup>22)</sup>ものである。CO<sub>2</sub>ガス化反応率20%は君津3高炉試験操業時のデータ<sup>15)</sup>により、I型ドラム180回転の衝撃力は実炉解体時の炉内および休風時の羽口部より採取したコークスの粒径低下量に相当する回転数として与えた。前処理後の塊コークス(+9mm)は粒径が17~22mmの範囲に入っており、前述した衝撃力20回転を算出したときの平均粒径20mmにほぼ等しい。

次に、N<sub>2</sub>気流中で1400°Cに加熱したアルミナ製のつぼ内に供試コークスを落下させ、N<sub>2</sub>気流中で1400~1600°C

の領域を昇温した(4.0°C/min)。温度が1600°Cに到達後20分間保定して、CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスでガス化反応を行った。CO<sub>2</sub>濃度としてコークスのガス化反応率が50mass%となるように30vol%としたが、Table 1に示すコークスは反応性が異なるため、上述実験条件で反応率は48~55mass%の範囲で変動した。反応終了後ガスをN<sub>2</sub>に切替え自然冷却を行い、冷却後のコークス重量減から反応率を算出するとともに、I型ドラムにより20rpmで20回転させた後粒径分布(+9, 9~-1, -1mm)を測定した。

また反応前後のコークス塊(+9mm)を用いて、水銀圧入式ポロシメーター(アミンゴ社製AUTOSCAN-33)により-400μmの微細気孔量分布を測定するために、塊を粒径1~3mm、重量0.4~0.7gに試料調整し、圧入の圧力1.8×10<sup>-3</sup>~115MPaの条件を設定した。Table 1に反応前の値を記載してある。水銀圧入式ポロシメーターで測定できる範囲は-400μmであるが、西村らによるとこの値はJIS法による全気孔率のほぼ80%を占めるため<sup>33)</sup>、後述する粒子内反応を考察するための値として十分使用可能と考える。

ガス化反応温度1600°Cは、微粉炭多量吹込み時の平均的フレーム温度(2150°C)の0.75倍(Rammの式<sup>34)</sup>)と設定した。レースウェイ内ガスをCO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系とした理由は、微粉炭比203kg/t-pig(空気比0.67)の多量吹込み時は、送風中O<sub>2</sub>はほとんど微粉炭燃焼に消費され、コークスと接触するガスはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oであると考えられることによる<sup>15,24)</sup>。コークスのレースウェイ内回転数は1.85回と算出された(前述)が、このときの滞留時間は2~3分程度であり<sup>27)</sup>、上述実験条件の保定時間よりも短い。保定時間が短いとガス化反応率を50mass%に調整することが困難であること、および1400°C以上の温度領域ではコークスのガス化反応形態がほぼ同じ(粒子表面付近に集中)で反応率によりほぼ決まる<sup>35)</sup>ことから、上述実験条件を採用した。

また1400°C以上の温度領域での劣化は1300°C以下の反応履歴に影響される<sup>35)</sup>が、上述した前処理では1000~1400°Cの反応を経由しており、本実験条件での劣化は前処理の影響を考慮している。また文献<sup>35)</sup>の反応率は高々35mass%であり、本実験条件下での50mass%とは劣化状況が異なる。

### 3. 実験結果 (レースウェイ内におけるコークス劣化状況)

Table 1に示すコークス(E)(CRI=30.3%)を用いて、CO<sub>2</sub>ガス化反応率を変化させたときの、I型ドラム20回転後の粒径分布の推移をFig. 2に示す。反応率はCO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス中のCO<sub>2</sub>濃度を変更して調整した(反応率50mass%のときが30vol%)。反応率54mass%のときのI型ドラム20回転後の粒径分布測定結果をTable 2に示す。この表をみると、

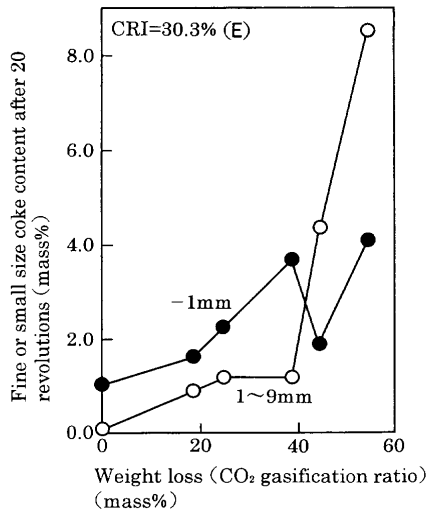


Fig. 2. Transitions of fine (-1 mm) and small size coke (1~9 mm) contents after 20 revolutions by I-type drum tester with weight loss.

Table 2. Coke size distribution after 54 mass% gasification and 20 revolutions by I-type drum tester (coke E).

Size range(mm)	22~15	15~9	9~5	5~3	3~1	-1
Weight fraction(mass%)	87.4	0.0	7.3	0.6	0.6	4.1

粒径は塊 (+15 mm), 細粒 (5~9mm), 粉 (-1 mm)の3つに分離している。よって以後の解析には, 粉を-1 mm, 細粒を1~9 mmと表示して用いた。

Fig. 2によると, 細粒の量は反応率が40 mass%を超えると急激に増加し, 粉の量は細粒が急激に増加する反応率でいったん低下するもののその後反応率上昇とともに再び増加する。反応率40 mass%を超えると, 細粒の量は粉よりも多くなる。前述したように, レースウェイ内でのコークス劣化を評価するために, 反応率を50 mass%に設定することが妥当であるとともに, 磨耗による粉生成とともに起る体積破壊による細粒生成の影響を無視できないことがわかる。本論文においては, 磨耗による粉(-1 mm)生成に対比して, 体積破壊を20 mm程度のコークスから1~9 mmの細粒が生成する現象と定義した。Table 2において反応率=54 mass%での-3 mmの量は4.7 mass%であり, 実炉微粉炭多量吹込み時の羽口部採取コークス中の粉の量<sup>9)</sup>にほぼ等しく, 両者の値を直接比較することには若干問題はあるものの, 妥当性を示す1つの根拠と思われる。

Table 1に示す15種類すべてのコークスに対して, 前述した実験条件によりコークス劣化状況を調査した結果を基に作成したのがFig. 3である。この図は, I型ドラム20回転後の細粒の量について, 少ない(1~4 mass%)グループ(⊗印)と多い(4~9 mass%)グループ(●, ○印)に層別し, それぞれコークス常温強度( $I^{600}$ )と粉の量の関係をプロットしたものである。なおFig. 3(a), (b)に示すそれぞれ7個のデータの平均値, 標準偏差は(a) 3.42; 0.30, (b) 4.27; 0.42となり, T検定の結果99%の信頼限界で平均値は等し

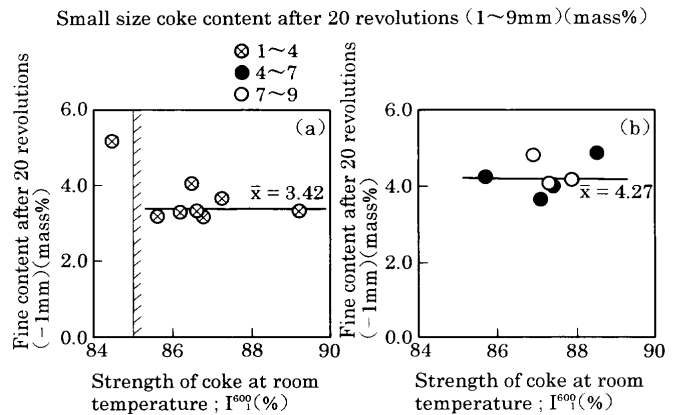


Fig. 3. Relation between fine content (-1 mm) and coke strength classified by small size coke content (1~9 mm).

くなく, 両者の比較には意味がある。

Fig. 3(a), (b)を比較することにより, 細粒の量が多いほうが粉の量も多いことがわかる。すなわち, 劣化しやすいコークスは細粒, 粉ともに生成量が多くなる。またFig. 3(a)に示すように,  $I^{600} < 85\%$ で粉の量は急激に上昇しており, レースウェイ内での劣化, 粉生成防止のためには常温強度の下限值が存在することが示唆される。この下限値を検証するために, Table 1に示すコークス(O)と反応性がほぼ同じで(CRI=50.1%, CSR=21.6%), 常温強度が低い( $I^{600}=84.72\%$ ,  $DI_{15}^{150}=78.5\%$ )コークスを小型電気乾留炉で製造し, 前述した実験条件で処理した。その結果, 粉(-1 mm)の量=6.55 mass%, 細粒(1~9mm)の量=3.65 mass%が得られ,  $I^{600} < 85\%$ において粉の量が急激に上昇する現象が再現されている。この値は炉下部滴下帯における下限値(86%)<sup>22)</sup>とほぼ同じである。

ただしFig. 3の横軸に示す $I^{600}$ の数値は, 高炉装入前(炉下部滴下帯でガス化反応により劣化する前)の値であり, 炉下部滴下帯で劣化後レースウェイに侵入する前の数値は $I^{600}$ の指数で2~5%低下する。しかし, 両者の数値間の相関関係は良好であり(相関係数=0.865), かつコークス品質として提示するためには高炉装入前の値が必要であるため, 85%の数値を導出した。

## 4. 考察

### 4.1 微細気孔の劣化に及ぼす影響

ガス化反応前コークス中の微細気孔を水銀圧入式ポロシメーターで測定した結果(-400  $\mu\text{m}$ の全気孔量, 400~10  $\mu\text{m}$ , -10  $\mu\text{m}$ の気孔量, Table 1に記載)から-10  $\mu\text{m}$ /+10  $\mu\text{m}$ の気孔比率を算出した。文献<sup>36)</sup>によると, 1600°Cにおける $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ 混合ガスの平均自由行程は1.0  $\mu\text{m}$ 程度であり, 混合ガスが分子拡散で侵入できる気孔径の下限は1  $\mu\text{m}$ 程度となり, かつ気孔径が10  $\mu\text{m}$ を超えると比表面積が急激に低下しガス化反応への寄与が小さくなると

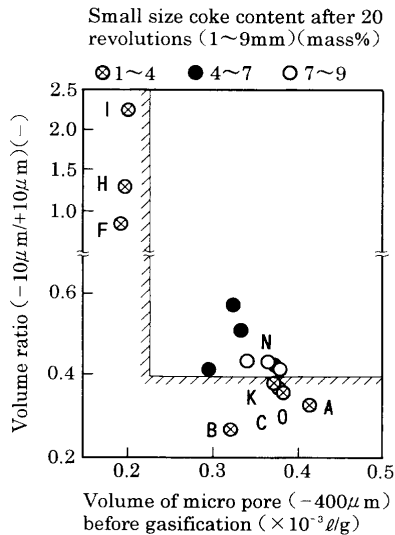


Fig. 4. Relation among total micro pore volume, micro pore volume ratio and small size coke content (1~9mm).

考えられることから、微細気孔径の上限として10 $\mu$ mを採用した。

Fig. 4にI型ドラム20回転後のコークス細粒(1~9mm)生成量で層別した、全気孔量と気孔比率の関係を示す。細粒生成量が少ないプロット(⊗印)は、すべてFig. 4中の斜線で示す領域に存在し、全気孔量が少なく( $<0.2 \times 10^{-3}$  l/g)気孔比率の大きいグループ(Table 1のF, H, I)と、全気孔量が多いが気孔比率が小さい( $<0.4$ )グループ(Table 1のA, B, C, K, O)である。前者は全気孔量が少ないため-10 $\mu$ mを含む気孔中にガスが侵入しにくい構造であり、後者は全気孔量が多いからガスは気孔中に侵入するが相対的に少ない-10 $\mu$ mの微細気孔中にまではガスが侵入しにくい構造と考えられる。すなわちコークス中の-10 $\mu$ mの微細気孔中にガスが侵入しにくい構造をもつコークスが体積破壊的に劣化、細粒生成がしにくいものと思われる。Table 1から、Fig. 4において細粒生成量の少ないプロットが、必ずしもコークス反応性(CRI)が低いとは限らない。

Fig. 4における細粒生成量が少ないコークス2種類(Table 1のI, B)と、細粒生成量が多いコークス1種類(Table 1のN)を取り上げ、反応前および反応後(I型ドラム20回転後の+9mm塊)の気孔量分布を比較したのがFig. 5である。細粒生成量が少ないFig. 5(a), (b)をみると、-10 $\mu$ mの微細気孔量が反応前後でほとんど変化なく、ガスが微細気孔中に侵入していないとした上述推定を裏付けている。細粒生成量が多いFig. 5(c)をみると、反応後-10 $\mu$ mの微細気孔量が増大している。ガスが分子拡散により1 $\mu$ m程度までの気孔中に侵入し10 $\mu$ m程度の気孔量が増大したと考えられる。しかし-1 $\mu$ mの気孔量増大はガスの侵入とは考えにくく、不活性ガス雰囲気中でのガス発生による-1 $\mu$ mの気孔量増大<sup>37)</sup>に対応すると推定される。Fig. 5(a), (b)で-1 $\mu$ mの気孔量増大がみられないのは、不活性ガス雰囲気

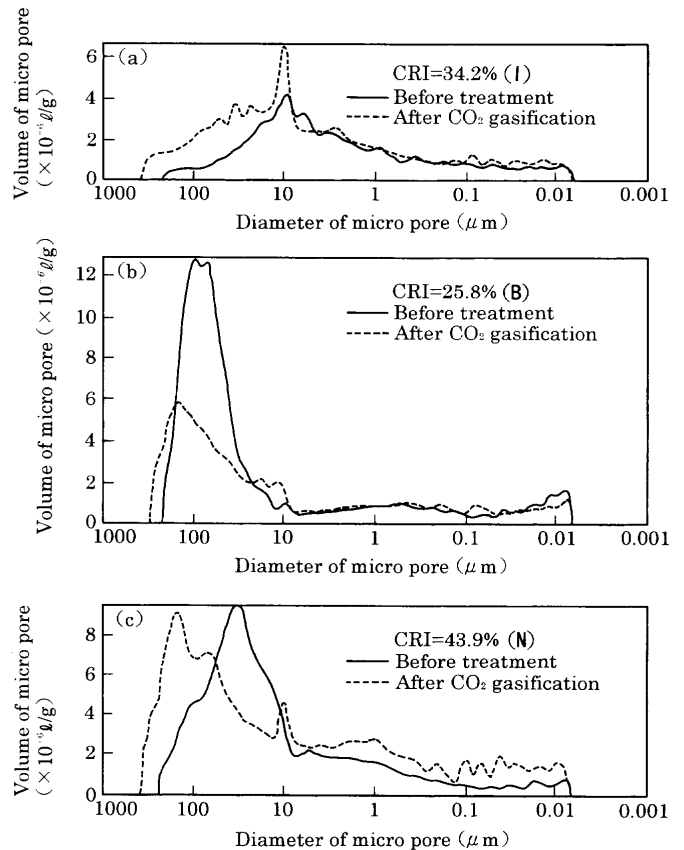


Fig. 5. Micro pore volume distribution in coke before and after CO<sub>2</sub> gasification by use of mercury porosimeter.

中で発生したガスの拡散が抑制されたためと考えられる。

すなわちFig. 5(c)において、1 $\mu$ m程度までの微細気孔中にCO<sub>2</sub>ガスが侵入してガス化反応を起こし、かつ不活性雰囲気中でのガス発生(-1 $\mu$ mの気孔量増大)により、-10 $\mu$ mの気孔量が増大してこの粒径範囲の気孔壁薄少化をもたらし、細粒生成が起ると推定される。体積破壊で生成した細粒、および残存塊の表面はガス化反応により劣化しているから、この部位から磨耗により粉が生成すると思われる。

#### 4.2 炉下部滴下帯におけるガス化反応前後の気孔量分布の比較

Fig. 6に炉下部滴下帯における反応前と反応後(レースウェイに侵入前)における、全気孔量と気孔比率の関係を示す。この図には、レースウェイ内で細粒生成量の少ない8点(Fig. 4の⊗印)および炉下部滴下帯で粉生成量の少ない5点<sup>22)</sup>だけをプロットしてある。反応前後のプロットを矢印(→)で結んだ。炉下部滴下帯におけるプロット(丸印)は、反応後にI型ドラム180回転後の粉(-1mm)生成量で層別し、レースウェイ内におけるプロット(三角印)は、反応後にI型ドラム20回転後の細粒(1~9mm)生成量で層別した。

Fig. 6によると、炉下部滴下帯において粉生成量の少ないコークス(⊗印)は、全気孔量が多く気孔比率の小さい

Fine content after 180 revolutions in the dropping zone (-1mm)(mass%)

⊗ 11~12  
⊙ 12~13  
● 13~14  
○ 14~15

Small size coke content after 20 revolutions in the raceway (1~9mm)(mass%)

▲ 1~4  
▲ 4~7  
△ 7~9

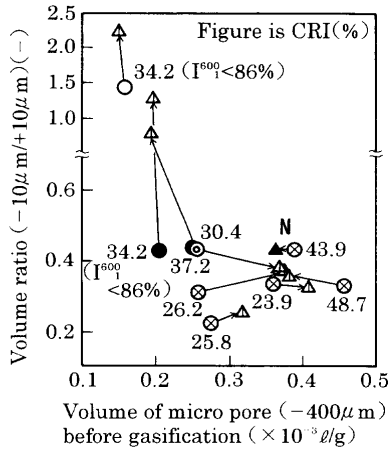


Fig. 6. Relation between total micro pore volume and micro pore volume ratio before and after entering into the dropping zone.

構造をしている<sup>22)</sup>が、この領域でのガス化反応後も、レースウェイ内で細粒生成量の少ない、全気孔量が多く気孔比率の小さい構造を保持する (Fig. 6中の右下4点、△印)。ただし気孔比率の若干大きいコークス(N) (CRI=43.9%)だけは、炉下部滴下帯で粉生成量が少ないがレースウェイ内で細粒生成量は多くなっており、コークス製造時に微妙な気孔構造調整が必要と考えられる。またレースウェイ内で細粒生成量の少ないコークスのうち、全気孔量が少なく気孔比率の大きいプロット (Fig. 6中の左上3点、△印) は、炉下部滴下帯でのガス化反応前も、全気孔量が少なく気孔比率が大きい同じ構造をしているが、この領域での粉生成量は多く (常温強度;  $I_1^{600} < 86\%$ のため粉生成量が多いプロットも存在するが)、2つの領域で劣化しにくい構造とはいえない。

したがって、炉下部滴下帯およびレースウェイ内の2つの領域で劣化の少ないコークスは、全気孔量が多く気孔比率の小さい気孔構造をもち、Fig. 6によるとコークス反応性(CRI)の低いものが多いが、CRIが高くても気孔比率を小さくできれば劣化抑制は可能と考えられる。また炉下部滴下帯でのガス化反応前後でコークスの気孔構造に大きな変化はなく、反応前の値でレースウェイ内で劣化しにくいコークスの品質を設定することができる。

なお、文献<sup>35)</sup>に示す1400°C以上の温度領域での劣化は1300°C以下の反応履歴によってほぼ決定されるという現象は、前述したように高々35mass%の反応率における結果であり、本実験条件下における50mass%での劣化状況とは異なると思われる。

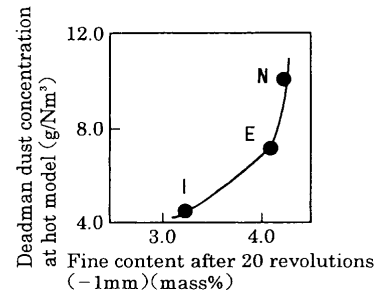


Fig. 7. Relation between fine content (-1 mm) and deadman dust concentration at hot model.

#### 4.3 ホットモデル実験による検証

前述した検討結果を検証するために、Table 1に示す3種類のコークス (I, E, N) を9~13 mmに整粒して、高炉炉下部の反応、伝熱を模擬できる実験装置 (ホットモデル)<sup>38)</sup> で使用した。実験条件として送風温度1250°C、送風湿度1 g/Nm<sup>3</sup>、微粉炭濃度0.2 kg/Nm<sup>3</sup>、酸素富化3%、空気比0.75、フレーム温度2150°Cを採用した。稼働中に羽口部炉芯内 (羽口先端より500 mm奥の位置) よりダストを採取し、ダスト濃度(g/Nm<sup>3</sup>)に換算した。

Fig. 7に、本実験条件下でCO<sub>2</sub>ガス化 (反応率50 mass%)させた後に、I型ドラムで20回転させた後の粉(-1 mm)の量と、ホットモデル実験で採取された炉芯内ダスト濃度の関係を示す。両者の相関傾向は極めて強く (相関係数=0.902)、かつホットモデル実験条件はコークス性状を除いて同一であることから、本実験で測定したI型ドラム20回転後の粉 (-1 mm) の量は、レースウェイ内においてコークスの磨耗による粉生成を表わす指数となり得る。実炉における解析結果から導出されたI型ドラム20回転の衝撃力付加による粉生成挙動が、コークス粒径、操業条件 (燃料比等) の異なるホットモデルで検証された事実は、本研究で設定した実験条件がコークス劣化、粉生成を評価する条件として妥当であることを示唆する。

ただし、本実験では粉 (-1 mm) のほかに細粒 (1~9 mm) が同程度以上に生成しており、この細粒生成を評価する指標、および高炉通気性に及ぼす細粒および粉の影響の定量化は今後の課題である。ホットモデルにおいて、炉下部通気性は炉芯内よりも朝顔部の粉 (-1 mm) の濃度と強い相関傾向がある<sup>15)</sup>という事実は、レースウェイ内においては、粉よりも細粒生成が高炉通気性を支配する可能性が高いことを示唆している。

#### 4.4 実炉での試験操業結果の解釈

実炉における検証例として、鹿島1高炉におけるCSR変更高炉操業試験結果が報告されている<sup>5)</sup>。Table 1のNに近い性状をもつと思われるCSR=45% (CRI=40%) のコークスを使用した場合、羽口部でのコークス採取結果によると、-3 mmの量は若干減少し、3~15 mmの量が増加している。そして装入物降下性を示すスリップの回数はそれほど増加

していない<sup>5)</sup>。この試験結果は、炉下部滴下帯で粉(-3 mm, 本実験では-1 mm)生成が少ないため通気性良好(装入物降下安定)が得られ、装入物降下とともに炉芯表層部に移動、蓄積する粉も少ない。そして、レースウェイ内では細粒(3~15 mm, 本実験では1~9 mm)生成が多いが、炉下部通気性は悪化していない。試験結果をこのように解釈すれば本実験結果と矛盾しない。

なお上述試験操作はタール比17 kg/t-pigの結果であり、本実験条件の前提である微粉炭比200 kg/t-pigと比較すると、コークスの送風中O<sub>2</sub>によるガス化反応率は30 mass%に達する。しかし反応率50 mass%においてCO<sub>2</sub>によるガス化反応は1/2程度起こり、劣化状況の直接比較は若干問題はあつたものの、相対比較は可能と判断した。

## 5. 結言

高炉レースウェイ内におけるコークス劣化、粉生成を支配する因子、および劣化しにくいコークス性状を導出するために、この領域における反応形態、反応温度、反応率、衝撃力を考慮した実験条件を設定して、常温強度、反応性等の異なる15種類のコークスを用いた実験を行うことにより、次の結論を得た。

(1) レースウェイ内において、コークスはCO<sub>2</sub>ガス化反応による劣化後、磨耗による粉(-1 mm)とともに体積破壊により細粒(1~9 mm)を生成する。細粒の量が粉の量よりも多い場合も存在する。

(2) 細粒生成量が多いコークスからの粉生成量は多い。粉生成を抑制するために、コークス常温強度(I<sup>600</sup>)には85%の下限值が存在する。

(3) 細粒生成はCRIで表示される反応性指数ではなく、水銀圧入式ポロシメーターで測定される-400 μmの気孔量分布に支配されている。全気孔量が少ない構造、あるいは全気孔量が多いが相対的に-10 μmの微細気孔量が少ない構造をもつコークス、すなわち-10 μmの微細気孔中にCO<sub>2</sub>ガスが侵入しにくい構造をもつコークスからの細粒生成量は少ない。

## 文 献

- 1) H.Jo, S.Ida, M.Kobayashi, H.Nakama, K.Yoshimi, K.Takei and M.Aiura: Private letter.
- 2) 研野雄二: 私信
- 3) H.Haraguchi, T.Nishi, Y.Miura, M.Ushikubo and T.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2216.
- 4) Y.Ishikawa, M.Kase, Y.Abe, K.Ono, M.Sugata and T.Nishi: Proc. 42nd Ironmaking Conf., AIME, PA, (1983), 357.
- 5) I.Kurashige, F.Nakamura, M.Hatano, Y.Iwanaga, H.Nomiyama, M.Kojima and Y.Aminaga: The 54th Committee (Ironmaking), the

- Japan Society for the Promotion of Science, Rep. No. 1689 (1984).
- 6) Y.Okuyama, T.Miyazu and S.Kishimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), A161.
- 7) K.Yamaguchi, T.Sugiyama, T.Yamamoto, H.Ueno and S.Matsunaga: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 2.
- 8) T.Kamijo, N.Takahashi, M.Shimizu, Y.Yoshida and R.Ito: Proc. 1st Int. Cong. Sci. & Tech. Ironmaking, ISIJ, Tokyo, (1994), 505.
- 9) K.Yamaguchi, H.Ueno, S.Matsunaga, K.Kakiuchi and S.Amano: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 148.
- 10) K.Kadoguchi, T.Goto, R.Ito, T.Yabata and M.Shimizu: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **46** (1996) 1, 2.
- 11) A.Maki, A.Sakai, N.Takagaki, K.Mori, T.Ariyama, M.Sato and R.Murai: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 650.
- 12) T.Matsuo, Y.Kanazuka, K.Hoshino, Y.Yoshida, S.Kitayama and S.Ishiwaki: Proc. 56th Ironmaking Conf., AIME, PA, (1997), 203.
- 13) K.H.Peters, H.Mohnkern and H.B.Lungen: Proc. 1st Int. Cong. Sci. & Tech. Ironmaking, ISIJ, Tokyo, (1994), 493.
- 14) H.-J.Bachhofen, E.Beppler, W.Kowalski, K.Mülheims and H.Wachsmuth: Proc. 2nd Int. Cong. Sci. & Tech. Ironmaking and 57th Ironmaking Conf., AIME, PA, (1998), 667.
- 15) K.Yamaguchi, T.Uno, T.Yamamoto, H.Ueno, N.Konno and S.Matsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 641.
- 16) K.Takeda, K.Ikawa, S.Taguchi, M.Kiguchi, Y.Senoo and S.Tamura: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 10.
- 17) M.Shimizu, A.Kasai, J.Kiguchi and T.Kamijo: The 54th Committee (Ironmaking), the Japan Society for the Promotion of Science, Rep. No. 2104 (1998).
- 18) M.Shimizu, A.Kasai, T.Kamijo, H.Iwakiri, R.Ito and M.Atsushi: The 54th Committee (Ironmaking), the Japan Society for the Promotion of Science, Rep. No. 2037(1995).
- 19) M.Ichida, K.Kunitomo, Y.Fujiwara, H.Kamiyama and Y.Morizane: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 860.
- 20) H.Shimizu, K.Sato, M.Kojima, Y.Aminaga, F.Nakamura and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 195.
- 21) Y.Yoshida, S.Kitayama, S.Ishiwaki, M.Isobe and H.Miyagawa: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 30.
- 22) K.Yamaguchi, S.Matsuzaki and T.Uno: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 218.
- 23) Y.Yamaoka, N.Suzuki, S.Itagaki, I.Shimoyama, K.Fukada, M.Hattori and H.Tsukiji: The 54th Committee (Ironmaking), the Japan Society for the Promotion of Science, Rep. No. 2006 (1994).
- 24) M.Sato, R.Murai and T.Ariyama: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 958.
- 25) A.Kasai, K.Miyagawa, T.Kamijo, J.Kiguchi and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997)239.
- 26) K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 793.
- 27) K.Yamaguchi, M.Nakagome, M.Sugata, H.Nishikawa and Y.Abe: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), 371.
- 28) K.Takatani and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 189.
- 29) Y.Okuyama, T.Shioide, S.Sato and R.Kurumada: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1877.
- 30) S.Amano: Private letter.
- 31) M.Kase, M.Sugata, K.Yamaguchi and M.Nakagome: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), 811.
- 32) Y.Hosotani, K.Yamaguchi, T.Orimoto, K.Higuchi, T.Kawaguchi and H.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 97.
- 33) M.Nishimura, H.Matsudaira, T.Yokoyama and S.Asada: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 709.
- 34) A.N.Ramm: Proc. Symp. Modern Problems of Metallurgy, AN SSSR, Moscow, (1958), 61.
- 35) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 36) L.von Bogdandy and H.-J.Engell 著, 森山 昭, 森 滋勝, 荒木一男訳: 鉄鉱石の還元-その科学と工学, 養賢堂, 東京, (1975), 49.
- 37) M.Sasaki, Y.Hida, K.Ito, J.Okazaki: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **60** (1981), 345.
- 38) K.Yamaguchi, H.Ueno, M.Naito and K.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1609.