

高炉炉下部におけるコークスの体積破壊機構

山口 一良*・鶴野 建夫*²

Bulk Breakage Mechanism of Coke in Lower Part of Blast Furnace

Kazuyoshi YAMAGUCHI and Takeo UNO

Synopsis : In order to clarify the bulk breakage mechanism of coke in the lower part of blast furnace, model experiments were conducted based on the conditions that were possible to occur in the above region by considering the reaction form, reaction temperature, reaction degree and impact energy with 6 kinds of 50~100 mm diameter coke having different strength and reactivity.

In the above region, the bulk breakage of coke is occurred nearly independent of CO₂ gasification and seems to be controlled by the pore partition thickness in coke lump¹⁸⁾.

The coke diameter reduction in the above region is decided both by the bulk breakage and the fine generation with abrasion accompanied by 20 mass% CO₂ gasification. The former effect is larger and the diameter reduction with bulk breakage of coke having 100~70 mm diameter is greater than that of coke having 50 mm diameter.

The control technology of pore partition thickness in coke lump will be expected to be researched from now on.

Key words : ironmaking; blast furnace process; pulverized coal injection; coke degradation; 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、冷間強度としてのDI (Drum Indexの略)の採用^{1,2)}、高炉大型化に伴うDIの向上^{2,3)}、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⁴⁾、DIとCSRの効果を分離するための高炉操業試験の実施⁴⁻⁶⁾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^{7,8)}。引続き、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⁹⁻¹²⁾。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^{13,14)}。

今後のコークス炉老朽化、CO₂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

しにくく、コスト上昇を招かない品質設定が要求されている。筆者らは、製造コスト上昇を招かないコークス品質の設定を目的として、高炉内においてコークスが受ける反応および衝撃力を考慮した実験により、炉下部におけるコークス劣化、磨耗による粉生成¹⁵⁾、およびレースウェイ内におけるコークス劣化、磨耗による細粒、粉生成¹⁶⁾に関する研究結果を報告した。しかし、炉下部におけるCO₂ガス化(20 mass%)による劣化、粉生成(Max.17 mass%)の結果としての粒径低下量は高々7 mm であり、実炉で測定される粒径低下量19 mm よりはるかに少ない。これは20±2 mm に破碎、整粒したコークスを供試したため、実炉で使用される平均粒径約50 mm のコークスの体積破壊を無視したことによる¹⁵⁾。

本研究では、粒径50 mm 以上のコークスを用いて、高炉炉下部でコークスが受ける反応をオフラインモデル実験で、衝撃力をDI測定用ドラムで与えることにより、体積破壊による劣化を模擬し、その破壊機構および劣化しにくい性状の導出を試みた。なお本論文における体積破壊を、50 mm 以上の大塊が分裂し、38~15 mm の小塊が生成する現象と定義した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 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、ビーハイブ炉(Bee-hive Furnace)および小型電気乾留炉(Elema Furnace)を用いて製

平成11年8月17日受付 平成11年10月15日受理 (Received on Aug. 17, 1999; Accepted on Oct. 15, 1999)

* 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 (Steel 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.)

Table 1. Coke properties.

| Remark | Production measures | CRI (%) | I ⁶⁰⁰ (%) | CSR (%) | DI ¹⁵⁰ (%) | Micro pore volume (x10 ⁻³ l/g) | | | Volume ratio (-10/+10 μm) | Porosity (%) |
|--------|---------------------|---------|----------------------|---------|-----------------------|---|-----------|--------|---------------------------|--------------|
| | | | | | | -400 μm | 400~10 μm | -10 μm | | |
| A | Actual F. | 26.2 | 89.15 | 66.2 | 86.4 | 0.2172 | 0.1599 | 0.0573 | 0.358 | 44.66 |
| B | Bee-hive F. | 29.1 | 88.20 | 61.7 | 83.6 | 0.1902 | 0.1453 | 0.0449 | 0.309 | 41.73 |
| C | Actual F. | 30.3 | 87.18 | 57.6 | 84.2 | 0.2324 | 0.1796 | 0.0528 | 0.294 | 47.99 |
| D | Pilot P. | 34.2 | 85.61 | 55.8 | 84.5 | 0.1584 | 0.0648 | 0.0936 | 1.444 | 30.77 |
| E | Elema F. | 48.7 | 87.23 | 28.0 | 84.6 | 0.4564 | 0.3428 | 0.1136 | 0.331 | 54.33 |
| F | Elema F. | 49.1 | 85.46 | 24.1 | 79.0 | 0.4283 | 0.3178 | 0.1105 | 0.348 | 54.24 |

造した。製造条件（乾留温度、保持時間）として、Bee-hive Furnaceで1000~1100°C、6日、Elema Furnaceで1100°C、30分を採用した。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（D、炉入口ガス温度960°C）を加え、冷間強度、反応性等の異なる6種類のコークスを実験に供した。Table 1には、冷間強度としてCSR測定法に準じて20±2mmに整粒したコークスを用いたI⁶⁰⁰をも掲載してある。

2.2 実験方法

実験装置として既報の装置¹⁷⁾を用いた。本装置はタンマン電気炉を上下2段に配置して、下部炉をガス予熱に使用し、上部炉内にコークスを装入したアルミナ製のつぼ（内径95mmφ）を設置して加熱、反応を行う。

実験方法としては、高炉下部でコークスが受ける反応と衝撃力を考慮した既報¹⁵⁾に準じた。すなわち、粒径50mmのコークス2~4個をるつぼに装入し、常温~1000°CをN₂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CO₂ガス化反応を行った。CO₂ガス濃度としてコークスのガス化率が20±0.5mass%となるように6vol%を基準とした。Table 1に示すコークスは反応性が異なるため、上述実験条件下でガス化率が20±0.5mass%とならない場合は、20±0.5mass%に合致させるために昇温速度を4.5~5.5°C/min、CO₂ガス濃度を5~7vol%の範囲で調整した。温度が1400°Cに到達後、ガスをN₂に切替え自然冷却を行った。冷却後のコークス重量減からガス化率を算出するとともに、DI測定用ドラムにより15rpmで60回転させた後、粒径分布(50~38, 38~25, 25~15, 15~6, 6~3, 3~1, -1mm)を測定し、塊と粉の全量をドラムに戻してさらに25回転させて再び粒径分布を測定した。

一部のコークスに関しては、ガス化率を大幅に変更するために、CO₂ガス濃度を6~30vol%の範囲で調整する実験を行った。また、ガス化反応を行わない粒径50mm以上のコークス（4個）に関して、DI測定用ドラムによる85回転後の粒径分布を測定した。

さらに、ガス化反応前の粒径50mmのコークス（粒径1~3mm、重量0.4~0.7gに試料調整）について、水銀圧入式ポロシメーター（アミンゴ社製AUTOSCAN-33）により、圧入の圧力1.8×10⁻³~115MPaの範囲で400μm以下の微細気孔径分布を測定し解析に供した。Table 1にその値を記載してある。

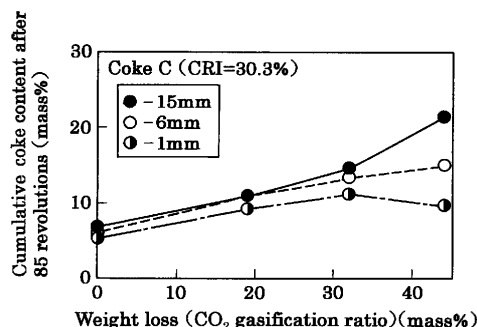


Fig. 1. Relation between gasification ratio and cumulative coke content after 85 revolutions with drum tester.

3. 実験結果

3.1 CO₂ ガス化反応を受けたコークスの体積破壊状況

Table 1に示すコークスC(CRI=30.3%) 2個（粒径50mm）をるつぼに装入し、1000~1400°Cにおける昇温下(5.0°C/min一定)で、CO₂ガス濃度を調整(6~30vol%)してガス化率を19.5~44.1mass%に変化させ、DI測定用ドラムで85回転させた後の粒径分布をFig. 1, Table 2に示す。これらの図表には、ガス化前コークス4個を用いた85回転後の粒径分布を併せて示す。

Fig. 1によると、ガス化率上昇とともに-15mmの細粒、粉の生成量が増加する。ガス化率30mass%程度まではガス化率上昇とともに-1mmの生成量が増加しており、粒径20±2mmを用いた既報の結果¹⁵⁾と同じである。またガス化率が40mass%を超えると-1mmよりも1~6, 6~15mmの生成量が増加する現象は、反応温度は1600°Cと異なるが粒径20±2mmを用いた既報の結果¹⁶⁾と同傾向である。しかしTable 2によると、50mmの塊が分裂し38~15mmの小塊が生成するのは、ガス化前およびガス化率19.5mass%の場合であり、ガス化率31.8~44.1mass%の場合は-15mmの細粒、粉だけが生成している。Table 2におけるガス化率44.1mass%の場合の38~25mmの塊の生成は、50mmの塊がガス化、磨耗により粉が生成し粒径が低下したためであり、分裂によるものではない。いずれにせよ、炉下部滴下帯（ガス化率20mass%）を想定した実験条件の適用により、50mmの塊が体積破壊を起こしており、本実験条件でこの領域の体積破壊を模擬できるものと判断した。

Table 2から、体積破壊はガス化によって影響されないことが示唆され、またガス化前の粒径低下量7.5mmに、炉

Table 2. Particle size distribution of coke after 85 revolutions with drum tester (Coke C; CRI=30.3%) (Unit: mass%).

| Gasification ratio | 50~38mm | 38~25mm | 25~15mm | 15~6mm | 6~3mm | 3~1mm | -1mm | Mean diameter |
|--------------------|---------|---------|---------|--------|-------|-------|------|---------------|
| 0mass% | 86.6 | 6.6 | — | 0.2 | 0.5 | 0.8 | 5.3 | 42.4mm |
| 19.5mass% | 77.9 | 11.1 | — | — | 0.5 | 1.3 | 9.2 | 39.0mm |
| 31.8mass% | 85.2 | — | — | 1.2 | 0.6 | 1.8 | 11.2 | 37.7mm |
| 44.1mass% | 48.5 | 29.9 | — | 6.4 | 3.2 | 2.2 | 9.8 | 33.8mm |

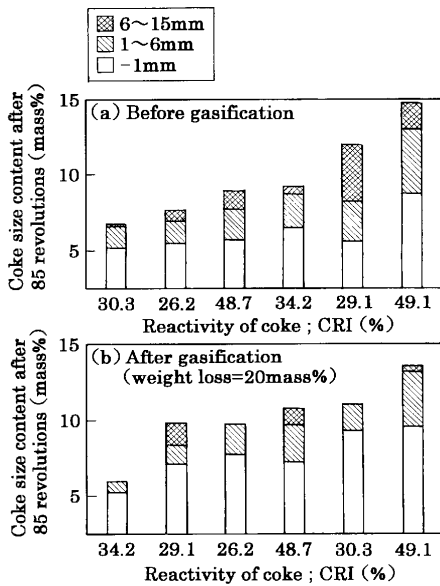


Fig. 2. Changes in coke size content in several kinds of coke after 85 revolutions with drum tester before and after gasification.

下部滴下帯での20 mass%ガス化による粒径低下量7 mm (最大)を加えると14.5 mmとなるが、前述した実炉での値19 mmに対してまだ少ない。この点に関して後で考察する。

3.2 体積破壊に及ぼすコークス性状の影響

Table 1の6種類すべてのコークス(粒径50 mm, 2~4個)を用いて、ガス化前および20 mass%ガス化後DI測定用ドラムで85回転させた後の粒径分布をFig. 2に示す。Fig. 2(a), (b)ともに横軸は反応性を示す指数であるCRI (Coke Reaction Indexの略)を表示したが、-15 mm生成量の少ない順に並べた。この図によると、-1 mm生成量はガス化前よりもガス化後のほうが多い(CRI=34.2%のコークスDを除く)が、-15 mm生成量で見ると必ずしもガス化後のほうが多いとは限らない。また-15 mm生成量とCRIの関係で見ると、横軸のCRIの順番はガス化前とガス化後とは異なり、かつCRIの低い順に並んでおらず、-15 mm生成量はCRIによって決定されていない。

Fig. 3に、ガス化前および20 mass%ガス化後のコークス(2~4個)をDI測定用ドラムで85回転させた後の、分裂による38~15 mmの小塊の生成有無を表示した。6種類すべてのコークスの実験結果をみても、分裂はガス化有無にかかわらず起こっており、ガス化後の分裂のほうが激しいとは限らない。

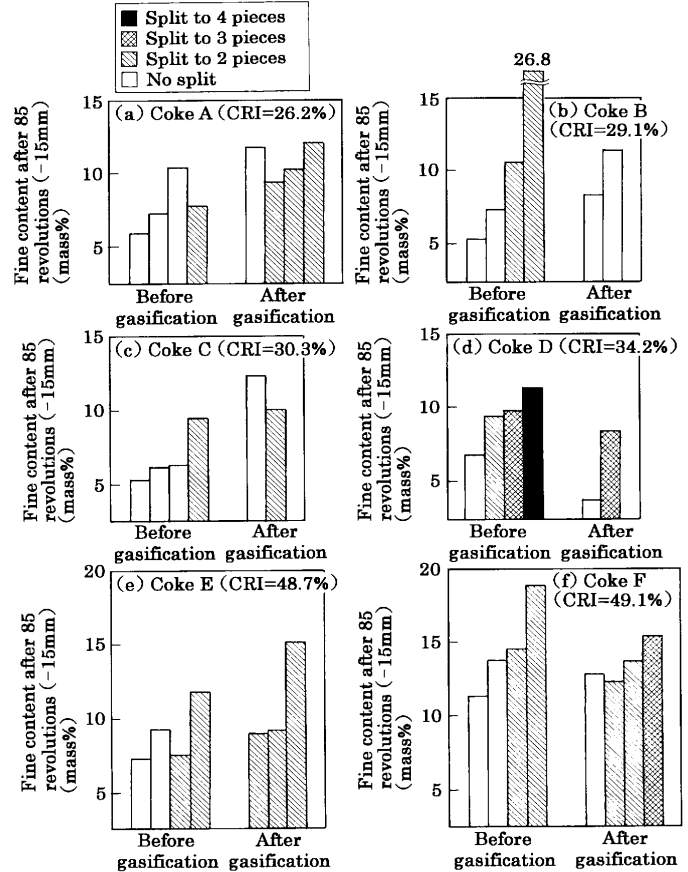


Fig. 3. Results of coke split after 85 revolutions with drum tester before and after gasification.

さらにFig. 3において20 mass%ガス化したコークス(2~4個)のうち、分裂したものとしないものの両方が存在するコークス(A, C, D, F)のデータを用いて、粒子1個ごとのガス化率と-15 mm生成量の関係を分裂有無で層別して、Fig. 4に示す。この図によると、ガス化率が15~30 mass%の範囲では、分裂有無がガス化率によって影響されているとはいえず、かつガス化率の高いほうが-15 mm生成量が多いとも限らない。

なおFig. 3とFig. 4でコークス個数が異なる場合が存在するが、コークスC{Fig. 4(b)}ではFig. 1の実験結果から1個のデータ(ガス化率=28 mass%)を追加したため、コークスF{Fig. 4(d)}ではコークス4個の実験を2回繰り返したデータをプロットしたことによる。

以上の結果から、50 mmの塊が分裂し38~15 mmの小塊を生成する体積破壊現象に対する、炉下部滴下帯で起こる20 mass%のガス化の影響は小さいと結論してよいと思わ

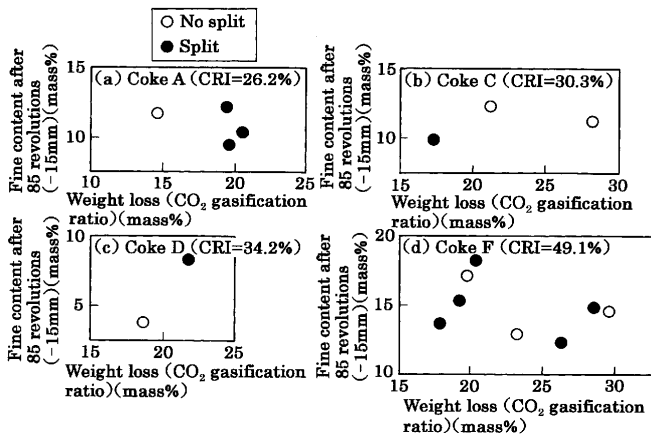


Fig. 4. Relation among gasification ratio, fine content (-15 mm) and coke split after 85 revolutions with drum tester.

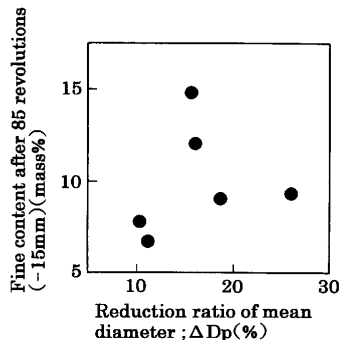


Fig. 5. Relation between mean diameter reduction ratio and fine content (-15 mm) of coke after 85 revolutions with drum tester before gasification.

れる。また 20 mass% ガス化の結果としての磨耗による細粒、粉（本実験の場合 -15 mm）の生成は、CRI で示される反応性によらない^{15,16)} ことが本実験でも検証された。

4. 考察

4.1 体積破壊を支配する要因

体積破壊の程度を示す指標として、粒径低下率(ΔDp; %)を(1)式のように定義した。

$$\Delta Dp = (D_{p_i} - D_{p_f}) / D_{p_i} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 D_{p_i} : ガス化前、DI測定用ドラム処理前のコークス粒径(50~100 mm)

D_{p_f} : DI測定用ドラムで85回転させた後の+15 mmの平均粒径(mm)

Fig. 5にΔDpと-15mm生成量の関係を示す。両者の間に良好な相関傾向はみられない。-15mmの粒径範囲をさらに細かく分割し、同様にΔDpと生成量の相関を調査したが、良好な相関傾向はみられなかった。粒径50mmの塊において、体積破壊が激しいときに粉(-15mm)を多量に生成するとは限らないことがわかる。

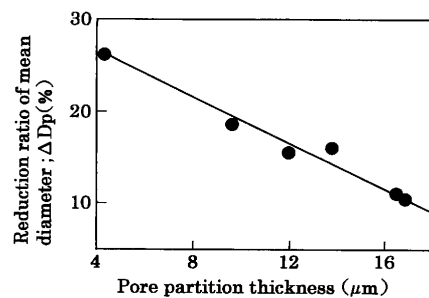


Fig. 6. Relation between pore partition thickness and mean diameter reduction ratio of coke before gasification.

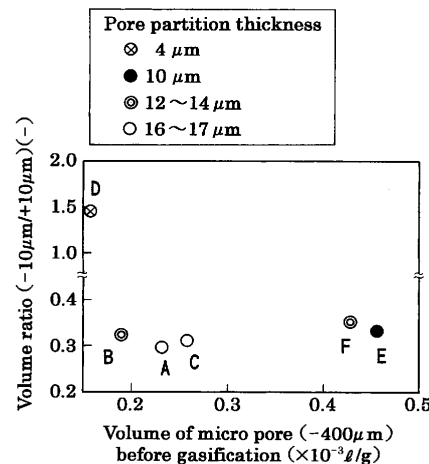


Fig. 7. Relation among micro pore volume, volume ratio and pore partition thickness of coke before gasification.

体積破壊を支配していると思われる要因を種々調査した結果、Fig. 6が得られた。Fig. 6の横軸は、西村ら¹⁸⁾の提唱している平均気孔壁厚さである。平均気孔径(Dm)¹⁸⁾として、水銀圧入式ポロシメーターによる測定結果から得られる累積気孔量分布曲線を用いて、累積気孔量50 vol%のときの気孔径を採用した。この図によると、気孔壁が厚い(気孔壁強度が高い¹⁸⁾)ほどΔDpが低下しており、体積破壊を支配する要因は気孔壁厚さと考えられる。気孔壁厚さは配合石炭充填密度、粉碎粒度等によって制御できると報告されているが¹⁸⁾、詳細の研究開発は今後の課題と考えられる。

ガス化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 μmの全気孔量、400~10 μm、-10 μmの気孔量; Table 1に記載)から-10 μmの気孔量と400~10 μm(+10 μm)の気孔量の比率(-10/+10 μmの微細気孔比率¹⁵⁾)を算出して(Table 1に記載)、気孔壁厚さと微細気孔との関係を調査した。

Fig. 7にガス化前コークスの全気孔量と-10/+10 μmの微細気孔比率との関係を、気孔壁厚さで層別して示す。気孔壁が厚い(16~17 μm)のプロット(A, C; ○印)は、全気孔量=0.2~0.3×10⁻³ l/g、微細気孔比率~0.3とある特定の範

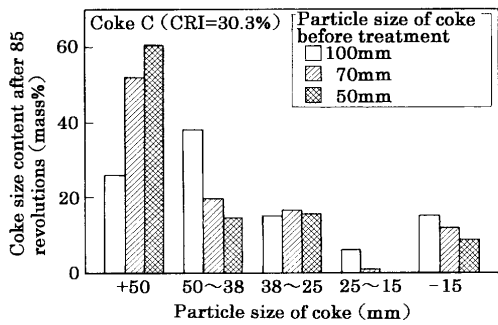


Fig. 8. Particle size distribution of coke with several particle size after 85 revolutions with drum tester.

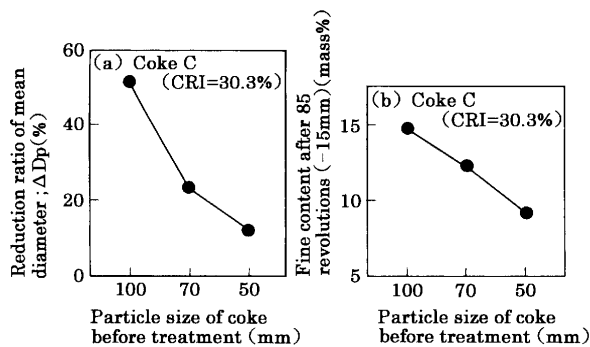


Fig. 9. Relation between particle size of coke before treatment and mean diameter reduction ratio or fine content (-15mm) after 85 revolutions with drum tester.

圃に集中しており、Table 1によると、いずれも実炉製造コークスである。全気孔量が少ない($<0.2 \times 10^{-3}$ l/g) コークスは、配合石炭のブリケット(D)あるいはスタンピング(B)により製造したものであり、粘結性の低い石炭粒子の圧着性向上によるコークス強度確保をねらい、 $-10 \mu\text{m}$ の微細気孔量が多いが(D)、粒子が完全に溶解、圧着していないと推定されるため気孔壁は厚くない。また全気孔量が多い($>0.4 \times 10^{-3}$ l/g)コークスは、小型電気乾留炉(Elema Furnace)で製造したものであり(E, F)、配合石炭の充填密度が低いためやはり気孔壁は厚くない。気孔壁厚さを決定する要因は、石炭粒子の圧着性、充填密度等であると思われる。

4.2 実炉での粒径低下量を決定している要因

前述したように粒径50mmの塊の体積破壊を考慮しても、実炉での粒径低下量19mmを説明できない。さらに考察を加えるために次の検討を行った。Table 1に示すコークスC(CRI=30.3%)を用いて、粒径100, 70, 50mmの試料をそれぞれ4個ずつ採取し、ガス化せずにDI測定用ドラムで85回転させた後の粒径分布をFig. 8に示す。この図によると、いずれの粒径でも体積破壊を起こしている。Fig. 9に粒径と粒径低下率(ΔD_p)、および-15mm生成量の関係を示すが、粒径の大きいコークスほど ΔD_p が大きく、-15mm生成量が多い。

Fig. 5において、粒径50mmの塊の ΔD_p と-15mm生成

Table 3. Particle size distribution of coke as produced in actual coke oven (Coke C; CRI=30.3%) (Unit: mass%).

| +100mm | 100~75mm | 75~50mm | 50~25mm | 25~15mm | -15mm | Mean diameter |
|--------|----------|---------|---------|---------|-------|---------------|
| 0.3 | 8.4 | 32.8 | 45.6 | 4.1 | 8.8 | 46.8mm |

量の間には良好な相関傾向はみられなかったが、Fig. 8によると、粒径が70, 100mmと大きくなり体積破壊が激しくなる(ΔD_p が大きくなる)と-15mm生成量も多くなっている。すなわち ΔD_p が20%を超えるような場合は、体積破壊時に粉(-15mm)を多量に生成することがわかる。

コークスCが実炉から押し出されたときの粒径分布(Table 3)を用いて、Fig. 8に示す体積破壊を起こすものと仮定して体積破壊後の平均粒径を算出すると32.7mmが得られる(粒径低下量14mm)。Table 3において、+100, 100~75mmのコークスにはFig. 8の100mmの、75~50mmにはFig. 8の70mmの、-50mmにはFig. 8の50mmの体積破壊結果が適用できるものとした。これに炉下部における20mass%ガス化による粒径低下量7mm(最大)を加えると21mmとなり、実炉での値19mmをほぼ説明できる。すなわち、実炉の炉下部滴下帯におけるコークスの粒径低下は、装入物の荷重等による体積破壊と、 CO_2 による20mass%ガス化、磨耗による粉生成によって起こり、上述の結果から前者の影響のほうが大きいことがわかる。

5. 結言

高炉の炉下部滴下帯におけるコークスの体積破壊機構を明確化するために、この領域での反応形態、反応温度、反応率、衝撃力を考慮した実験条件を設定して、冷間強度、反応性等の異なる6種類のコークス(粒径50~100mm)を用いた実験を行うことにより、次の結論を得た。

(1) 炉下部滴下帯におけるコークスの体積破壊に対する、 CO_2 によるガス化の影響は小さい。体積破壊を支配している要因は、コークス塊中の気孔壁厚さと考えられる。気孔壁厚さを制御するためのコークス炉操業技術開発は、今後の課題である。

(2) この領域における粒径低下を決定している要因は、コークスの体積破壊と CO_2 ガス化、磨耗による粉生成であり、前者の影響のほうが大きい。コークス粒径が体積破壊に及ぼす影響は大きく、100~70mmの大粒子のほうが50mmの粒子よりも体積破壊による粒径低下量が多い。

文 献

- 1) H.Jo, S.Ida, M.Kobayashi, H.Nakama, K.Yoshimi, K.Takei and M.Aiura: Private letter.
- 2) Y.Togino: Private letter.
- 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 (JSPS), 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.Mulheims and H.Wachsmuth: Proc. 2nd Int. Cong.Sci. & Tech.Ironmaking, ISIJ, Tokyo and 57th Ironmaking Conf., AIME, PA, (1998), 667.
- 15) K.Yamaguchi and T.Uno: *J. Jpn. Inst. Energy*, **78** (1999), 760.
- 16) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 578.
- 17) Y.Hosotani, K.Yamaguchi, T.Orimoto, K.Higuchi, T.Kawaguchi and H.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 97.
- 18) M.Nishimura, K.Matsudaira, T.Yokoyama and S.Asada: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 709.