高炉内におけるコークスの劣化挙動の解析

技術報告

清水 英男*・佐藤 憲一*・小島 正光*

網永 洋一*・中村 文夫*²・岩永 祐治*³

Investigation of Coke Degradation Behavior in Blast Furnace

Hideo SHIMIZU, Ken-ichi SATO, Masateru KOJIMA,

Yōichi AMINAGA, Fumio NAKAMURA and Yuji IWANAGA

Synopsis :

In order to establish the evaluation method of coke quality in the blast furnace, it is important to investigate the coke degradation behavior in the furnace.

From this point, the sampling of coke was done during the shut-down at three levels—lower shaft, bosh and tuyere. The degradation behavior of coke and the mutual correlation between the coke properties and operational conditions were investigated. From the operational results of the blast furnace, the degradation behavior of coke at the lower part of the blast furnace and the relation between the blast conditions and degradation degree of coke were discussed.

1. 緒 言

高炉解体調査により、炉内コークスの挙動解析が精力的に進められた結果、シャフト下段から粒度、強度の低下が始まり、羽口直上部でこれらの変化が顕著になるという定性的な傾向が確認された^{1)~5)}。これを契機として、炉内挙動が不明確であったことによる冷間強度主体の品質管理が見直され、熱間性状を重視する気運が高まった。管理指標としては、反応後強度が各所で採用されるようになり、高炉操業指標としての有用性も確認されつつある⁶⁾⁷⁾。しかしながら、反応後強度の試験条件が温度的にはシャフト下部のソリューションロス反応帯を想定したものであり、熱間性状の指標として高炉全域にわたって、特に炉下部の高温域で有効であるという根拠が希薄であるとの指摘⁸⁾もなされ、熱間性状の確かな指標として認定されるまでには至っていない。

このように高炉解体調査結果は、コークスの品質評価および品質設計に指針を与えたが、コークスの劣化がどのような要因によりどの程度生じるのか、あるいは送風条件の差がどのように影響しているのかについての見解は見出されず、高炉操業方法との対応関係は未解明の課題として残された。

鹿島第1高炉では、羽口先コークスの細粒化抑制のための高炉操業上の対策を見出すことを目的として、高炉休風時に炉内から採取したコークスの性状調査を進めている。本報告では、稼働中高炉におけるコークスの炉内劣化—細粒化挙動の実態を把握するとともに、高炉の操業要因がこれらの変化とどのような比重をもつて関連し合っているのかを調査した結果について述べる。

2. 炉内コークス採取調査

2.1 採取方法

鹿島第1高炉休風時に、シャフト下部 (S2)、ベリー (B2) および羽口 (OT) の高さ方向3位置よりコークスを採取した。シャフト下部およびベリーではボーリングにより炉壁から0.5~2mの範囲内で円周方向8カ所から約50kg、羽口では250Aのパイプを装着したサンブラーにより炉中心までのコークスを約200kg採取した。二重管方式を採取して採取位置をほぼ正確に把握できるように配慮した。なお採取には約15minを要した。

2.2 性状調査項目と方法

採取物は位置別に、コークス、メタル、スラグ、銑滓付着コークスに肉眼選別し、コークスについては粒度分

昭和59年4月本会議演大会にて発表 昭和60年6月13日受付 (Received June 13, 1985)

* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashima-machi Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

*² 住友金属工業(株)大阪本社鉄鋼技術部 (Iron & Steel Technical Development, Osaka Head Office, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)中央技術研究所波崎研究センター 工博 (Hasaki Research Center, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

布を測定した後、化学分析、JIS 反応性、I 型ドラム強度 (I_{90}^{90})、黒鉛化度 (L_c)、マイクロ強度 (MSI) 等の性状調査に供した。これらの測定方法はつぎのとおりである。

2.2.1 化学分析

JIS M 8815 に準じた。

2.2.2 JIS 反応性

JIS K 2151 に準じ、排ガス中 $CO\%$ で表示した。

2.2.3 I 型ドラム強度

粒度 19~21 mm のものを 200 g 選出、常温で I 型ドラム (130 mm ϕ $\times$ 700 mm) 中で 30 min 間 (20 r.p.m.) 回転後、+10 mm の重量率で表示した。

2.2.4 黒鉛化度

北村ら⁹⁾ および原口ら¹⁰⁾ の研究結果を参考に、塊コークスについては +15 mm、粉コークスについては 5~10 mm のコークスを代表サンプルとして -200 mesh に粉碎後、X線回折に供した。

2.2.5 マイクロ強度

35~20 mesh に整粒した試料 2 g を鋼製円筒 (24 mm ϕ $\times$ 300 mm) に鋼球 (5/16 in ϕ) 12 個とともに入れ、25 r.p.m. で 800 回転後、+65 mesh の重量率で表示した。

2.2.6 コークス組織

黒鉛化度測定の場合と同じ粒度のものを代表サンプルとして 20~200 mesh に整粒した試料 3 g をアクリル樹脂と 1:1 で混合後 32 mm ϕ の容器で成形したものを研磨し組織分析に供した。

2.3 採取日の高炉操業状態

炉内コークス採取実施時の鹿島第 1 高炉の主な操業条件の日間平均値を Table 1 に示す。サンプル I~III では、反応後強度 (SIR) の高炉操業におよぼす影響を定量的に把握するために、冷間強度 (DI_{15}^{90}) 一定で反応後強度が意図的に変えられている。炉熱変化には燃料比の増減で補償し、溶銑温度はおおむね一定に推移した。サンプル IV, V では、コークス性状に応じた操業上の対策を把握するために、羽口前温度、羽口風速を調整して、

コークスの細粒化抑制面からの適正送風条件を探索した。

3. 調査結果

3.1 強度と粒径の変化

強度および平均粒径の高さ方向分布を Fig. 1 に示す。ここで平均粒径については、炉下部からの粉コークスの移動を考慮して +5 mm コークスについて示した。B2 における強度低下が顕著であるが、平均粒径の低下はわずかである。Fig. 2 に累積粒度分布変化の代表例 (サンプル II) を示す。装入後 S2 までの降下では、累積粒度分布は小粒径側に平行移動したパターン、すなわち粗粒部分が低下して細粒部分が多くなる変化を示していることから、この領域では表面摩耗的な劣化が進行していたことを示唆する。

これに対して、B2 から羽口炉芯部に至る間の変化では、粒径は低下するが強度は回復する傾向を示す。粉化が進行して脆弱部分がはく離した結果、見掛け上強度が回復したものと解釈すると、後述するコークス組織の変化傾向とも一致する。

ただし、S2 あるいは B2 でのサンプリングが炉壁から 0.5~2 m までにとどまり、同一採取部位を対比した降下履歴が不明であるので、今後は炉上部についても中心部までのサンプリングを実施し、上記仮説を確認する必要がある。

3.2 コークス組織の変化

等方性組織、異方性組織、不活性組織の 3 組織に分類し高さ方向の変化を Fig. 3 に 3 元系グラフで示す。図中の符号 1 で装入前を、S2, B2 についてはコークス組織の差が小さいので平均化して符号 2 で、符号 3 では羽口レベル炉芯部の平均を示している。装入後 B2 までの変化をみると、不活性組織がほぼ一定のまま、等方性組織の低下、異方性組織の上昇傾向が認められる。B2 から羽口レベルの変化では、等方性組織の増大、異方性組織の低下が認められほぼ装入時に近い組織構成に復帰する。3.1 で述べたようにサンプルの代表性の問題がある

Table 1. Operating conditions of Kashima No. 1 BF.

Sample	I	II	III	IV	V
Test period (days)	1.5	13	20	5	5
DI_{15}^{90} * (—)	95.9	95.7	95.6	96.2	95.5
Post-reaction strength SIR* (%)	62.9	52.9	45.0	61.6	58.8
Production (t/d)	7 283	7 344	7 332	8 192	8 299
Fuel rate (kg/t-p)	458.7	467.5	460.6	472.8	466.9
Blast pressure (kg/cm ²)	3.49	3.58	3.54	3.33	3.38
Solution loss carbon (kg-C/kg-coke)	0.236	0.246	0.253	0.226	0.239
Flame temperature (°C)	2 404	2 428	2 428	2 261	2 308
Blast velocity (m/s)	252	257	257	240	237

* at the surge hopper

Fig. 1. Longitudinal distributions of coke strength and mean size.

Fig. 2. Size degradation of coke during descent.

Fig. 3. Ternary diagram showing the longitudinal change in coke texture.

が、反応による脆化部分が粉として除去され、健全な部分が残留していることを示唆する。

Fig. 4. Radial distribution of coke textures sampled at the tuyere level.

Fig. 4 は羽口レベル半径方向のコークス組織変化を示したものである。L_C より推定したコークス温度分布と対比すると、レースウェイ内と思われる高温領域で等方性組織の急減、異方性組織の急増がみられる。レースウェイから遠ざかるにつれて両者の変化は小さくなり、装入時の組織分率に漸近する。これに対して、不活性組織の変化は前記2組織に比べると小さく、また炉芯に向

Fig. 5. Radial distributions of alkalis in coke ash and wetting property of coke sampled at the tuyere level.

かつて漸減する場合と漸増する場合があります，傾向は一定していない。

3.3 アルカリ分布の変化

Fig. 5 は羽口レベルにおけるコークス温度と灰分中アルカリ ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ に換算) の半径方向分布を対比して示したものである。両者は対称的な変化を示し，温度が高い領域ではアルカリが低く，温度が低い領域ではアルカリが高い。特に，レースウェイ内と推定されるコークス温度が最高となる場所では 1% 以下で，装入前コークスの灰分中アルカリ含有率 (約 2%) よりもかなり低い。灰分含有量は装入前コークスが 10.8~11.3% であったのに対して，14~16% に増加しているもののコークス中アルカリの減少は著しく，アルカリが気化して逸脱したことを想像させる。なお，図中数字で示したように，炉芯部ではコークス温度が低くなるほどアルカリ濃度は高い。レースウェイ内で気化したアルカリは衝風に随伴してレースウェイ外に飛び出し，炉芯部では温度分布に応じて濃縮分配されるものと推察される。

4. 考 察

4.1 コークスの劣化と粉コークスの移動

Fig. 1 で示したように，B2 で顕著な強度低下が認められる。B2 における強度とソリューションロス反応率 (≡ソリューションロスカーボン原単位 (kg/t-p)/コークス比 (kg/t-p)) の間には Fig. 6-(a) に示す関係があることから，強度低下にはソリューションロス反応によるコークス中カーボンのガス化が関与しているものと

Fig. 6. Effects of solution loss reaction on the strength and estimated temperature of coke.

考えられる。なお，S2~B2 間でのコークス温度の上昇幅とソリューションロス反応率の間には Fig. 6-(b) に示す関係があり，ソリューションロス反応率が大きなるほど温度の上昇幅が小さく，ソリューションロス反応率 1% 当たり約 20°C 低下する。計算上もソリューションロス反応率 1% 上昇によるコークス温度の低下分は約 15°C と見積もられ，ソリューションロス反応による吸熱量の大小が，コークスとガスとの熱交換面に影響していることを示唆する。

B2~羽口レベルの間では強度の上昇が認められる。

Fig. 7. Changes in mean size and strength caused by the degradation of coke.

Fig. 8. Difference of estimated temperature between fine coke and lump coke.

強度回復率（≡（羽口レベル強度－B2 レベル強度）/B2 レベル強度）と粒径低下率（≡（B2 レベル粒径－羽口レベル粒径）/B2 レベル粒径）の間には、Fig. 7 に示すように傾向的には正の相関が認められ、強度回復率が大きいほど粉化の進行が著しい。一方、B2 領域では 3 mm 以下の粉コークスが 5～15% 程度存在するが、この領域では強度のみが低下していることから、塊コークスの粉化はほとんど進行していないものと考えられる。また、Fig. 8 に示すように、羽口レベルを除くと粉コークスの温度が塊コークスに比べて約 200～250℃ 高く、特に B2 の粉コークス温度は羽口レベル炉芯部のコークス温度にほぼ等しい。以上の事実から、炉下部で発生した粉コークスが上方へ移動し、B2 領域に蓄積した可能性が強いものと推察される。

なお、二次元ガス流れモデル¹¹⁾を用いて推算した炉内ガス流速分布からも、炉芯部、融着帯下部、ソリュージョンロス反応帯およびストックライン直下の 4 カ所にガス流速低下領域の存在が認められ、炉下部高温帯で発生

した粉の炉上部への移動およびガス流速低下域での沈降、堆積の可能性を示唆する。

4.2 炉下部通液性とコークス性状

羽口レベルから採取したコークス中に占める銑滓付着コークスの重量率から、コークス性状と炉下部通液性との関連について検討する。

Fig. 5 の最下欄に、銑滓付着コークス割合の半径方向分布を示した。いずれの場合も共通して、炉芯部では銑滓付着コークスがほとんど認められないのに対して、コークス温度の高いレースウェイと思われる領域での銑滓付着コークスの存在割合は高い。この領域に多くの液滴が流下していた可能性もあり、“レースウェイ内はドライゾーンである”とする従来の実験結果¹²⁾とは反する現象である。炉下部における液流れに関する検討が今後の課題になるものと考えられる。

銑滓付着コークスの割合は、Fig. 9 に示すように、－3 mm 粉コークスが増加するほど高い。溶解帯の推定形状からは羽口レベルでは鉄屑層はなかつたものと判断されることから、コークス粉が蓄積している場所では、銑滓がより多く滞留していたことを示唆する。炉床灌液充填実験結果¹³⁾によると、コークス粒径がある値以下になると、溶鉄および溶渣の滞留率が急激に増加し、傾向的には本調査結果と一致する。また、ガス流速が大きくなると、コークス粒径が 10～20 mm と比較的大きい粒度範囲でも液滞留率が急増することを示している。後述するように、コークスの熱間性状が低下すると、劣化形態が表面摩耗から体積破碎に移行して 3～15 mm の中間粒度の割合が増加する。このような場合には、高羽口風速操業下では－3 mm 粉コークスの割合が少なくとも通液性の悪化が助長されるものと考えられる。

Fig. 9. Relation between the weight fraction of -3mm coke and that of coke with slag and iron in the raceway.

Fig. 10. Change in strength and mean size due to post-reaction strength.

Table 2. Comparison of size distribution of coke sampled at the tuyere level due to post-reaction strength.

Item	Sample I	Sample II	Sample III	
Post-reaction strength SIR* (%)	62.9	52.9	45.0	
Mean size** (mm)	21.7	17.6	14.4	
Size distribution** (%)	+ 25 mm	38.8	26.7	17.0
	15~25	17.8	17.7	19.8
	3~15	26.1	28.9	42.0
	- 3	17.3	26.7	21.2

* at the surge hopper ** in the raceway

4.3 装入コークス品質と劣化形態

反応後強度が 62.9, 52.9, 45.0 の 3 レベルについて、強度、平均粒径の半径方向分布を比較して Fig. 10 に示す。SIR=62.9 の時、炉芯部での強度が他の期間に比べて高いのが特徴的である。これに対して、反応後強度が低下すると、炉芯部での -3 mm 粉率が増加して平均粒径は小さくなる。なお、-3 mm 粉コークスは B2 で低下し S2 では逆に増加して、粉の蓄積位置が炉上部に移動したことを示し、炉頂ダスト中カーボン原単位と反応後強度の間に負の相関が認められることと対応している。

Table 2 はレースウェイ内コークスの粒度構成を、反応後強度のレベルごとに比較して示したものである。粒

Fig. 11. Relation between the strength and the estimated temperature of coke sampled at the tuyere level.

Fig. 12. Relation between the thermal stress and the rate of heating.

度構成の特徴をみると、62.9 から 52.9 への変化では中間粒度はほとんど変化しないが、-3 mm 粉率の増加が著しく、52.9 から 45.0 への変化では 3~15 mm の粒度割合が増加している。これらのことより、反応後強度のレベルにより劣化形態が異なり、極度に低下すると表面摩耗的な劣化から体積破砕的な劣化へ移行することが推察される。

4.4 送風条件とコークス性状

4.4.1 羽口前温度との関係

Fig. 11 は羽口採取コークスについて、履歴温度と強度 (I_{1000}) との関係を示したものである。コークス温度が高くなるほど I_{1000} は低くなる傾向が認められる。高谷および著者らの一人は¹⁴⁾、コークスを急速に加熱するとコークスの引張強度を越える応力が発生し、割れがおこりうることを指摘した。応力は Fig. 12 に示すように、加熱速度が増大するほど、コークスが粗粒になるほど大きくなる。Fig. 11 において荷下がり速度を一定と仮定す

Fig. 13. Effect of blast velocity on the degradation of coke.

Fig. 14. Change in estimated temperature of coke due to blast velocity.

ると、コークス温度の高い方が加熱速度は大きく、熱的劣化に対しては厳しい条件下にあつたものと想像できる。なお、コークスの引張強度はガス化反応量の増大とともに低下する¹⁵⁾ことから、反応性が高くシャフト部でソリューションロス反応により脆弱化したコークスほど熱的劣化傾向が大きい。

4.4.2 羽口風速との関係

送風条件とレースウェイ内コークス粒度分布との関係は未解明の部分が多い。そこで送風条件の適正化による羽口先コークスの細粒化抑制について検討した。

Fig. 13 はサンプリング調査結果から、羽口風速と-3mm コークス粉率との関係を示したものである。羽口風速の増大とともに粉率は上昇する。したがって、羽口風速を低下させるとレースウェイでの粉発生抑制効果が期待できる。しかしながら、炉芯不活性化の問題が懸念されるので、この点について次に述べる。

Fig. 14 に羽口風速と炉芯コークスの平均温度との関係を示す。羽口風速が240 m/s 以上では羽口風速の増大とともに、それ以下では逆に羽口風速の減少とともに炉芯コークス温度が低下する現象が認められる。羽口風速

増大とともにレースウェイ内でのコークス粒子相互の衝突摩擦耗が顕著となり、発生した粉コークスが炉芯部へ吹き飛ばされガス流速低下域に堆積する。その結果炉芯部へのガス流れが次第に抑制され、熱交換が不十分となり温度が低下したものと推察される。一方低羽口風速領域では、Fig. 13 から類推されるように、粉率も少なく炉芯の通気状態は良好であつた。しかしながら、ガス流速の絶対値が低いためにレースウェイが縮小されて、水平方向すなわち炉芯部へガスが流れにくくなり、炉芯コークス温度は低下したものと考えられる。

なお、炉芯温度の低下にともない Fig. 5 に示したように、アルカリが濃縮して強度面への影響が問題となる。この点に関しては既に述べたように、強度はコークス温度と負の関係にありその依存性も強いことから、アルカリ濃縮のコークス劣化に対する直接的関係は薄いものと推察される。

このように、コークスの細粒化抑制および炉芯不活性化回避の観点からは最適の羽口風速が存在し、本サンプリング調査高炉では240 m/s 近傍がそれに当たるものと考えられる。

5. 結 言

鹿島第1高炉で炉内採取コークスの性状調査をおこない、以下に示す知見を得た。

(1) 炉内採取コークスはシャフト下部、ベリー部での脆弱化が著しく、羽口レベル特に炉芯部では脆弱部のはく離と思われる粉率の上昇および強度回復現象が認められる。

(2) 粉コークスと塊コークスの履歴温度差および高さ方向各レベルの強度、粒径変化を総合すると、炉下部で発生した粉コークスの炉芯あるいは炉上部への移動、蓄積が示唆される。

(3) 羽口部では-3mm コークス粉率の高い場所ほど銑滓付着率が高く、灌液充填実験結果と一致した。

(4) コークスの劣化は羽口前温度、羽口風速等の送風条件の影響を強く受けている。

(5) 羽口前温度が高すぎてコークスが急速に加熱されると、大きな応力が発生して割れやすい。

(6) 羽口風速が高すぎると粉の発生が顕著となり、逆に低すぎるとレースウェイ縮小により、いずれも炉芯不活性化傾向を助長するために、羽口風速には操業条件に応じて適正值のあることが推察された。

最後に、本研究を遂行するにあたり有益な御助言を賜りました住友金属工業(株)顧問 館 充博士および採取コークスの性状調査に御協力いただいた住金化工(株)鹿

島製造所の関係者各位に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 570
- 2) 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), p. 580
- 3) 奥山泰男, 柳内 衛, 宮津 隆: コークス・サーキュラー, 28 (1979), p. 130
- 4) 橋瓜繁幸, 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), p. 388
- 5) 成田貴一, 佐藤 忠, 前川昌大, 富貴原 璋, 金山宏志, 笹原茂樹: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 195
- 6) Y. ISHIKAWA, M. KASE, Y. ABE, K. ONO, M. SUGATA and T. NISHI: Ironmaking Proceedings of AIME, 42 (1983), p. 357
- 7) 野見山 寛, 小島正光, 網永洋一, 中村文夫, 岩永祐治, 南澤 勇: 鉄と鋼, 70 (1984), S 73
- 8) 館 充: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 2307
- 9) 北村雅司, 岡本普也, 上條綱雄, 佐藤 忠: 神戸製鋼技報, 34 (1984) 4, p. 11
- 10) 原口 博, 西 徹: 製鉄研究 (1984) 315, p. 65
- 11) 羽田野道春, 栗田興一, 岡根幸司: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 217
- 12) 中込倫路, 桑野芳一, 館 充: 鉄と鋼, 61 (1975), S 385
- 13) 羽田野道春, 栗田興一: 鉄と鋼, 61 (1975), S 20
- 14) 高谷幸司, 岩永祐治: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 189
- 15) 中村文夫, 栗田興一, 岩永祐治, 高谷幸司, 山本高郁, 網永洋一: 鉄と鋼, 69 (1983), A 165