

# 高反応性フェロコークス製造技術の基礎検討

野村 誠治\*・寺島 英俊\*<sup>2</sup>・佐藤 英二\*<sup>3</sup>・内藤 誠章\*

Some Fundamental Aspects of Highly Reactive Iron Coke Production

Seiji NOMURA, Hidetoshi TERASHIMA, Eiji SATO and Masaaki NAITO

**Synopsis** : The development of production and utilization technology of highly reactive coke is significant in order to improve blast furnace reaction efficiency. In this report, some fundamental aspects of highly reactive iron coke produced in a coke oven chamber were investigated. First, the effects of catalytic Fe powder addition to coal before carbonization on coke strength were investigated. The addition of Fe powder decreased coal caking property and hence resultant coke drum index ( $DI^{150}_{15}$ ). On the other hand it increased coke reactivity (JIS coke reactivity index and CRI) to a great extent. This means that caking property of blended coals needs to be adjusted higher to produce the iron coke with proper strength and high reactivity. Secondly, it was shown that the iron ore reacts with silica brick at 1200°C in a condition similar to that in a coke oven chamber. The iron ore and silica reacted to produce fayalite ( $2FeO \cdot SiO_2$ ) and the brick was damaged. On the other hand, it was proved that the iron ore does not react with silica brick at 1100°C in the above condition. Based on this fundamental study, the iron coke with proper strength and high reactivity was successfully produced in coke ovens on a commercial scale by adjusting the coal blend composition and the coke oven temperature. Furthermore it was revealed that about 70% of iron in iron ore powder added to coal was reduced to metallic iron during carbonization in coke ovens.

**Key words**: iron coke; coke reactivity; catalyst; ironmaking; cokemaking; drum index; fayalite; reaction efficiency; blast furnace; thermal reserve zone.

## 1. 緒言

高炉製鉄法において高炉内反応効率向上技術の開発は、還元材比が低下し炭酸ガス抑制効果が期待できるという点で極めて重要であるが、その中でも反応性が高いコークス（ここでは $C + CO_2 = 2CO$ のソリューションロスによる $CO_2$ ガス化反応を指す）の使用により、高炉内熱保存帯温度を低下させ、還元材比を低下する方法<sup>1)</sup>が有望と考えられている。筆者らは、実高炉で使用可能な高反応性コークス製造を目的とし、触媒担持による高反応性コークス製造技術の検討を行っており、高炉熱保存帯雰囲気（温度・ガス組成）においてFeやCaが高反応性化を実現するための触媒として有望である事を報告してきた<sup>2,3)</sup>。

触媒担持方法としては、①「乾留後担持」法（または乾留後コークス改質法；乾留後コークスに触媒溶液を付着させる方法）と②「石炭と触媒の事前混合」法（石炭と触媒を乾留前に混合し、混合物をコークス炉で乾留してコークスとする方法）が考えられる<sup>2,3)</sup>。筆者らは、①のコークス表面担持触媒(Fe, Ca)は、効果持続性が高く、物理的衝撃により粉化するコークス表面脆弱層よりも内部まで触媒は担持されるため衝撃付与後も触媒効果が残留する事<sup>2)</sup>、②のCa触媒事前混合では、高Ca含有炭配合により製造し

た高強度・高反応性塊コークスを実高炉（北海製鉄（株）室蘭第二高炉）で全量長期連続使用し、還元材比が低減することを報告した<sup>3)</sup>。

一方、②のFe触媒事前混合については、Feを石炭と事前混合してコークス炉で乾留したコークスとして「フェロコークス」が従来より知られている<sup>4)</sup>が、コークス品質（強度、反応性）を満足するための石炭配合について、実機で工業的に製造するために十分な検討がされているとはいえない。また、フェロコークス製造上の懸念事項の一つとして、FeOがコークス炉炉壁珪石煉瓦の主成分である $SiO_2$ と反応して低融点成分（ファイヤライト）を生ずる事が示唆されている<sup>4,5)</sup>が、実際の珪石煉瓦に対してどのような条件でどの程度の影響を与えるかについては明確にされていない。

そこでここでは、室式コークス炉において実高炉で使用可能な強度レベルの高反応性フェロコークスを製造する事を目的とし、石炭と触媒の事前混合法において鉄触媒（微粉鉄鉱石、鉄試薬）添加がコークス品質およびコークス炉炉壁煉瓦に及ぼす影響について検討を行い、この基礎検討結果を基に実機コークス炉で高反応性フェロコークスを試験的に製造した結果について報告する。

平成18年4月25日受付 平成18年6月30日受理 (Received on Apr. 25, 2006; Accepted on June 30, 2006)

\* 新日本製鉄（株）環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\* 2 新日本製鉄（株）名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corporation)

\* 3 北海製鉄（株）(Hokkai Iron & Coke Corp.)

## 2. 微粉鉄触媒添加がコークス品質に及ぼす影響

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 石炭粘結性に及ぼす微粉鉄触媒添加の影響評価

実験には Table 1 に示す 5 種類の石炭（石炭 A は単味炭，石炭 B1~B4 は配合炭）を用いた。ここで B1~B4 の全膨張率，最高流動度は実測値である。石炭と事前混合する鉄触媒としては，石炭との物理混合が容易であり，かつ触媒の比表面積を大きくする事を考え，微粉鉄鉱石（Table 2，図中では iron ore powder と記す），および粉末の鉄化合物試薬 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) を用いた。また，これらの鉄触媒添加物が粘結性に及ぼす影響を評価するための比較対象試料として粉コークスを用いた。これらの鉄触媒添加物および粉コークスを，石炭に対して所定の質量比 (1~10%) 添加し，膨張性および流動度<sup>9)</sup>を測定した。ここで鉄触媒添加物および粉コークス試料は 1.18, 0.60, 0.25, 0.15 mm の篩いで篩い分けて質量基準粒度分布 (f<sub>w</sub>(%)) を求め (Table 3)，各粒度区分の代表粒度 D<sub>p</sub> (mm) をそれぞれ 1.500, 0.890, 0.425, 0.200, 0.075 として個数基準粒度分布 (f<sub>n</sub>(%)) を求めた。ここで粒子が完全な球体であると仮定して比表面積径 D<sub>s</sub> (cm) = [Σ f<sub>n</sub> (D<sub>p</sub>/10)<sup>3</sup>] / [Σ f<sub>n</sub> (D<sub>p</sub>/10)<sup>2</sup>] を求め，比表面積 s<sub>0</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 6/D<sub>s</sub> を求めた。

#### 2.1.2 乾留試験

石炭と微粉鉄鉱石の混合試料を電気加熱式試験コークス炉<sup>7)</sup>で乾留してフェロコークスを製造した。実験は，まず石炭 A, B1, B2 を -3 mm 85%，水分 6% に調整後，Table 4 に示す条件で微粉鉄鉱石を混合した。次に，微粉鉄鉱石添加率が 0, 10, 20% の試料 (Test 3~5) 34 kg を 2 m の落下高さから 305×305×305 mm の容器内に落下させて装入密度を実

測した<sup>8)</sup>。その後，微粉鉄鉱石添加率に応じて測定した装入密度 (Table 4) で垂鉛鉄板製の装入缶（炉幅 420 mm；炉長 600 mm；炉高 400 mm）に試料を装入して試験コークス炉内に入れ，実コークス炉におけるフリー温度 1250°C での炭中昇温パターンに合うように電気発熱体の温度を調整し，18.5 h 乾留した。さらに，石炭 B4 を -3 mm 80%，水分 4% に調整後，微粉鉄鉱石，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試薬，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 試薬を所定量 (2.5~7.5%) 外数で添加・混合し，装入密度 830 dry, kg-coal/m<sup>3</sup> で試験コークス炉に装入して乾留した。

#### 2.1.3 コークス品質評価試験

乾留後のコークスは窒素雰囲気中で冷却した後，シャッター試験機<sup>9)</sup>で 3 回落下処理し，コークス強度（ドラム強度指数 DI<sup>150</sup><sub>15</sub>：JIS K2151 に記載のドラム 150 回転後 15 mm 篩上指数<sup>9)</sup>）を測定した。さらに，反応性および反応後強度を評価するため，JIS 反応性指数<sup>9)</sup> (R<sub>I</sub>: Reactivity Index)，塊コークスの反応性 (CRI: Coke Reactivity Index: 20 mm の塊コークス試料 200 g を CO<sub>2</sub> 雰囲気中 1100°C で 2 h 反応させた後の重量減少百分率)，熱間反応後強度<sup>10)</sup> (CSR: Coke Strength after Reaction：上記反応後試料に I 型ドラムで 600 回転の衝撃を加えた後の 9.5 mm 篩上重量の反応後重量に対する百分率) を測定した。また，頭部と足部のある長さ約 200 mm の塊コークスを採取し，炉壁から約 100 mm (胴部) の炉壁に平行な断面を，顕微鏡により観察した。

## 2.2 実験結果および考察

### 2.2.1 石炭粘結性に及ぼす微粉鉄触媒添加の影響

Fig. 1, Fig. 2 に示すように，微粉鉄鉱石添加により全膨張率および最高流動度が大きく低下し，10% 添加で全膨張率は未添加時の約半分に，最高流動度 (log (MF/ddpm)) は未添加時の約 60~80% に低下することがわかる。また，Fig. 3 に示すように，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 試薬添加でも全膨張率が大きく低下する。質量基準での添加比率では，微粉鉄鉱石と粉コークスの膨張性抑制効果はほぼ同じであり，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と

Table 1. Characterization data for the coals used.

Coal	Proximate analysis (mass % db)		Total dilatation (%)	Maximum fluidity (log MF/ddpm)
	VM	Ash		
A	23.6	9.0	103	2.98
B1	28.8	8.8	25	1.93
B2	26.2	8.9	39	2.56
B3	26.5	9.2	74	2.70
B4	26.8	9.0	80	n.a.

n.a.; no data available

Table 2. Chemical compositions of the iron ore.

Chemical composition (mass %)									
T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	TiO <sub>2</sub>	
66.76	17.35	76.16	4.52	0.37	0.18	0.07	0.06	0.06	

Table 4. Blending ratio of iron ore powder and bulk density in the carbonization test.

Test	Coal	Iron ore powder (mass%)	Bulk density (dry, kg/m <sup>3</sup> )	
			coal + iron ore	coal
1	A	0	724	724
2	A	10	777	719
3	B1	0	724	724
4	B1	10	777	719
5	B1	20	845	728
6	B2	0	724	724
7	B2	10	777	719

Table 3. Size distribution and specific surface area of iron ore powders and coke breeze.

Sieve size (mm)	f <sub>w</sub> (mass %) (measured)					f <sub>n</sub> (%) (calculated)					D <sub>s</sub> (cm)	s <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	s <sub>0</sub> /ρ (cm <sup>2</sup> /g)	
	>1.18	>0.60	>0.25	>0.15	-0.15	>1.18	>0.60	>0.25	>0.15	-0.15					
D <sub>p</sub> (mm)	1.500	0.890	0.425	0.200	0.075	1.500	0.890	0.425	0.200	0.075					
Iron ore powder	0.0	0.0	0.0	1.1	98.9	0.0	0.0	0.0	0.1	99.9	0.0076	795	5.0	159	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	7.6	16.9	16.6	58.8	0.0	0.0	0.2	1.5	98.4	0.0109	550	5.3	104	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	1.3	61.7	22.9	14.1	0.0	0.0	2.2	7.7	90.1	0.0222	270	5.1	53	
Coke breeze	0.1	1.3	8.3	8.9	81.5	0.0	0.0	0.1	0.6	99.4	0.0087	691	1.0	691	

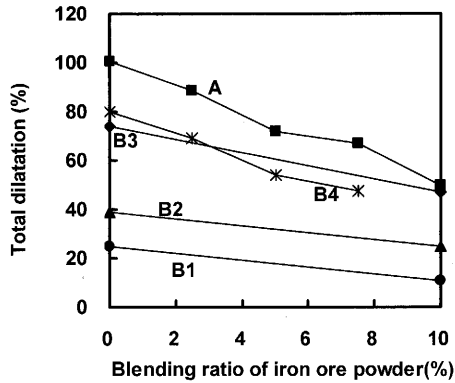


Fig. 1. Effect of iron ore powder addition to coal on total dilatation.

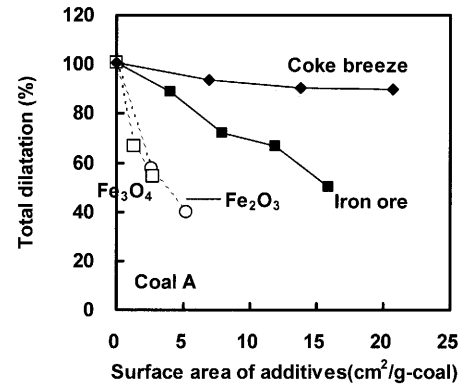


Fig. 4. The relationship between surface area of additives and total dilatation.

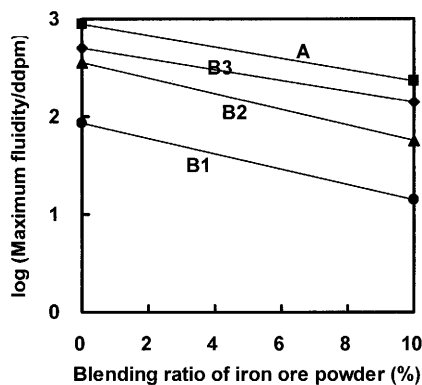


Fig. 2. Effect of iron ore powder addition to coal on maximum fluidity.

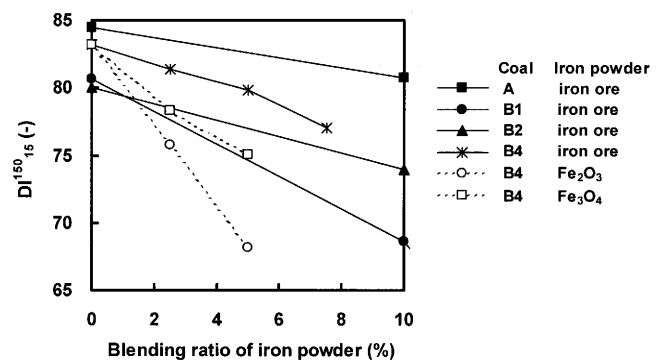


Fig. 5. Effect of iron catalyst powder addition to coal on  $DI^{150}$ .

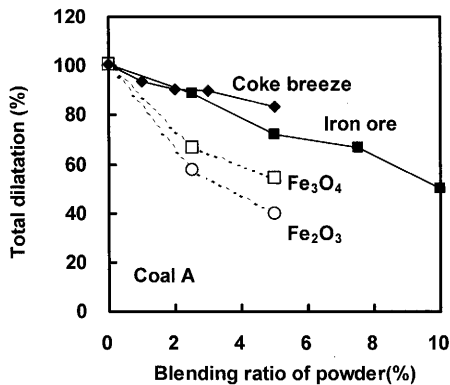


Fig. 3. Effect of iron ore powder and iron reagent addition to coal on total dilatation.

$Fe_3O_4$  試薬は微粉鉄鉱石よりも抑制効果が大きい。全膨張率が低下する理由としては、物理的影響、すなわち粉コークスのような溶融しないイナート物質を添加したことにより石炭熱分解ガスが軟化溶融石炭層外に容易に排出されるようになる効果と、化学的影響、すなわち、添加物質と石炭との化学的相互作用による粘結性阻害効果が考えられる。そこで両者の差異を明らかにするため、単位質量石炭あたりの添加物の表面積と全膨張率の関係を Fig. 4 にプロットした。図より明らかなように、同一表面積で評価す

ると、膨張性阻害効果は、 $Fe_2O_3 \sim Fe_3O_4 >$  微粉鉄鉱石  $>$  粉コークスの順である事がわかる。この事は、酸化鉄触媒粒子添加による化学的相互作用により粘結性が阻害されている可能性を示唆している。Barkingら<sup>5)</sup>は、赤鉄鉱( $Fe_2O_3$ )の方が磁鉄鉱( $Fe_3O_4$ )に比べて酸素の相対量が多いために粘結性阻害効果が強いと述べており、化学的作用により粘結性が阻害される事を示唆している。今回試験では、比表面積同一で整理してイナート物質添加による物理的影響を排除した場合、酸化鉄と石炭の化学的相互作用による粘結性低下は示唆されたが、粘結性阻害効果は相対的酸素量( $Fe_2O_3 >$  微粉鉄鉱石  $>$   $Fe_3O_4$ )の順番とは一致しなかった。微粉鉄鉱石の方が $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ よりも粘結性阻害効果が小さい理由については明確でなく、今後の検討が必要である。

## 2.2.2 コークス品質に及ぼす微粉鉄触媒添加の影響

### (1) コークス強度

Fig. 5 に示すように微粉鉄触媒添加によりドラム強度指数( $DI^{150}$ )は大きく低下する。図には表示していないが、B1炭に微粉鉄鉱石を20%添加した場合 $DI^{150}$ は41.7まで低下した。ここで、Fig. 6 に示すように、微粉鉄鉱石添加率が増加すると石炭と鉄鉱石の混合物の装入密度は増加するが、微粉鉄鉱石の比重を $5000 [kg/m^3]$ と仮定して石炭のみに着目した装入密度を求めると、図に示すように微粉鉄

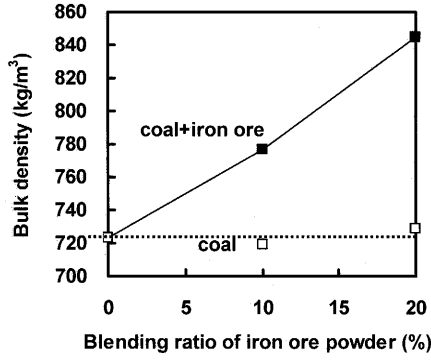


Fig. 6. The bulk density of coal/iron ore mixture.

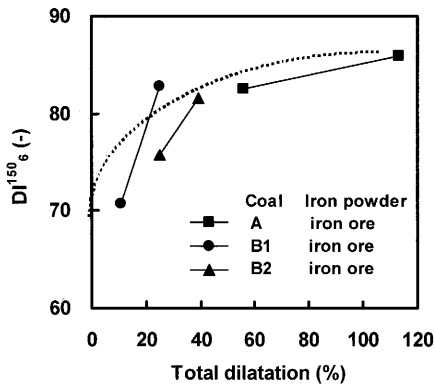


Fig. 7. Effect of total dilatation on  $DI^{150}_6$ .

鉱石を添加してもほとんど変わらない。微粉鉄鉱石の石炭への混合は、混合物全体の重量増加に伴う落下エネルギー増大により石炭の嵩密度を向上させる効果がある一方で、石炭の充填を阻害する現象もあり、これらの効果が相殺されて石炭部分の嵩密度がほとんど変化していないと推察される。石炭基準での装入密度があまり変わらないにもかかわらず  $DI^{150}_{15}$  が大きく低下するのは、微粉鉄触媒添加により膨張性が低下し、石炭粒子の接着が不十分であったためと考えられる。膨張性が低下すると表面破壊強度 ( $DI^{150}_6$ ) は低下する<sup>7,11)</sup>が、今回の試験においても Fig. 7 に示すように微粉鉄鉱石添加により膨張性が低下すると表面破壊強度 ( $DI^{150}_6$ ) が低下する。以上より、 $DI^{150}_{15}$  が高いフェロコックスを製造するためには、膨張性が十分高い配合炭を用いる必要がある。

(2) 反応性

Fig. 8, Fig. 9 に示すように、微粉鉄触媒添加比率が増加するとコークスの JIS 反応性指数、CRI ともに大きく増加する。これは、鉄の触媒作用<sup>12-14)</sup>により C の  $CO_2$  ガス化反応性が向上したためと考えられる。その一方で、Fig. 10 に示すように微粉鉄触媒添加比率が増加するとコークス熱間反応後強度の評価指数である CSR は低下する。CSR は一定反応時間後の試料を用いての耐粉化性評価試験なので、Fig. 11 に示すように高反応性コークスは CRI が高いため、必然的に CSR は低下する事となる。その一方で、高炉内

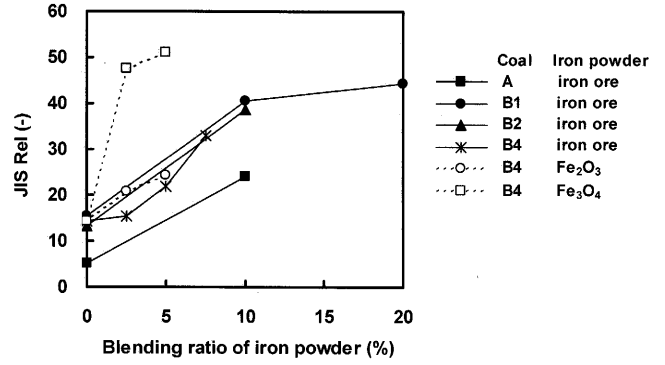


Fig. 8. Effect of iron catalyst powder addition to coal on JIS coke reactivity index.

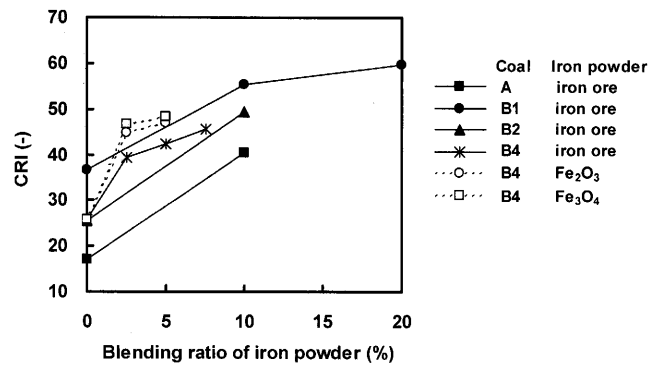


Fig. 9. Effect of iron catalyst powder addition to coal on CRI.

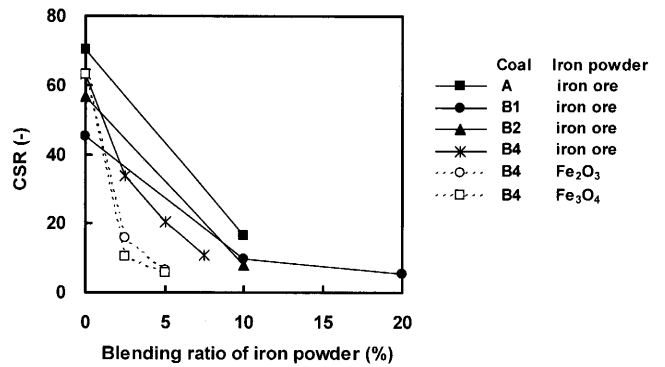


Fig. 10. Effect of iron catalyst powder addition to coal on CSR.

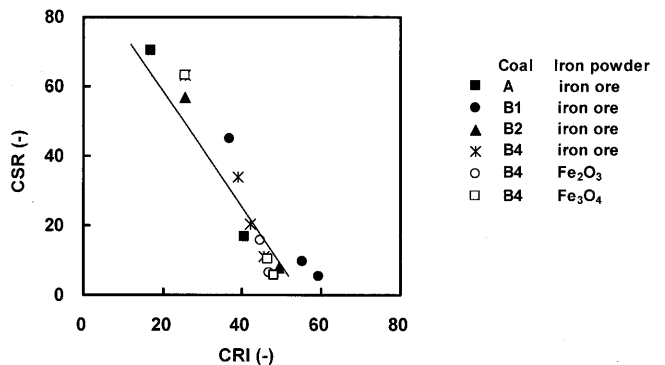


Fig. 11. The relationship between CRI and CSR.

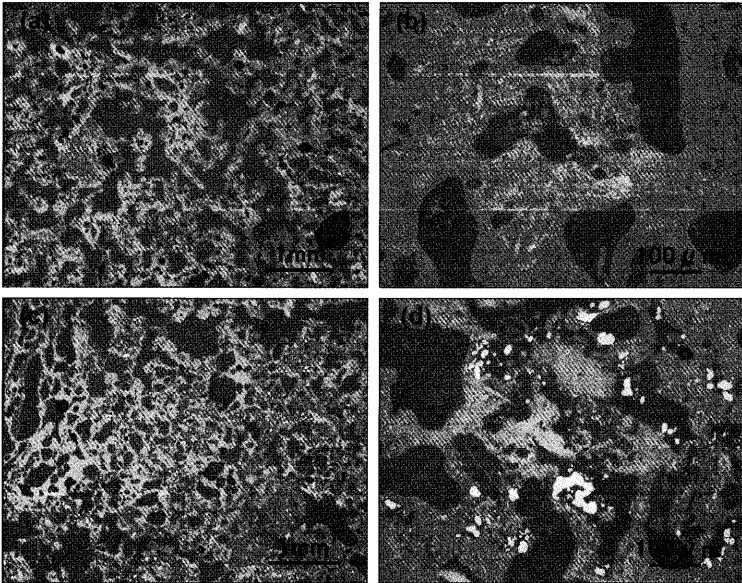


Fig. 12. The optical microscopic images of coke (a) no addition ( $\times 25$ ) (b) no addition ( $\times 200$ ) (c) 10% iron ore powder addition ( $\times 25$ ) (d) 10% iron ore powder addition ( $\times 200$ ).

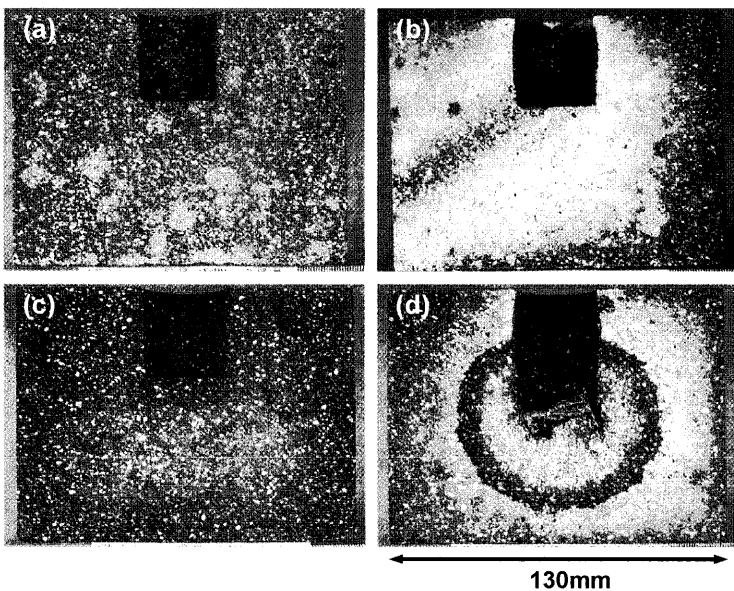


Fig. 14. The cross-sectional view of the heat-treated silica brick retort (a) no addition,  $1100^{\circ}\text{C}$  (b) iron ore powder,  $1100^{\circ}\text{C}$  (c) no addition,  $1200^{\circ}\text{C}$  (d) iron ore powder,  $1200^{\circ}\text{C}$ .

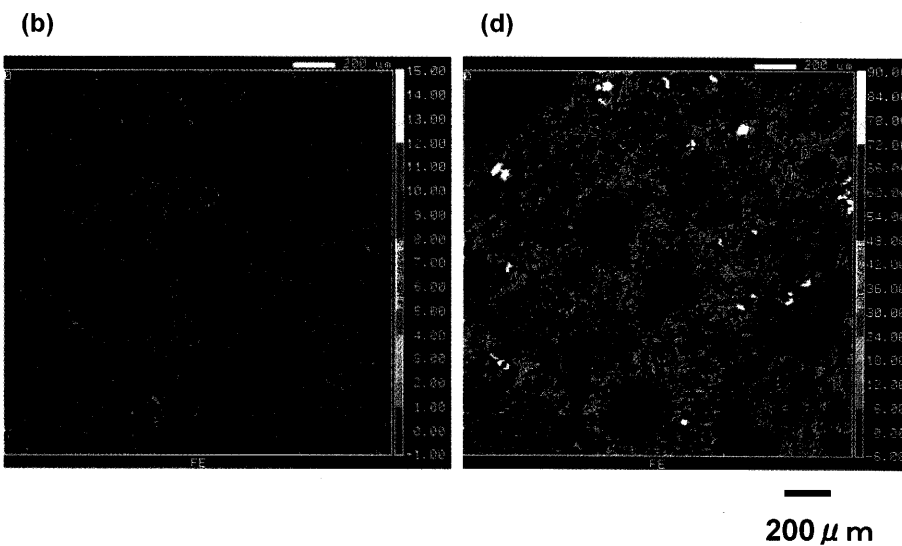


Fig. 17. EPMA of the heat-treated silica brick retort (b) iron ore powder,  $1100^{\circ}\text{C}$  (d) iron ore powder,  $1200^{\circ}\text{C}$ .

でのソリューションロス量はほぼ一定なので、コークスの粉化性は同一反応量での評価が必要であるとの指摘がされており<sup>15-17)</sup>、今後高反応性フェロコークスの反応後強度評価に関してさらに検討が必要である。

### 2.2.3 微粉鉄鉱石添加コークスの顕微鏡観察

Fig.12に、微粉鉄鉱石未添加の場合および10%添加の場合のコークス顕微鏡写真を示す。微粉鉄鉱石(写真で小さな白い粒で見える部分)はコークス組織(気孔壁)中にとりこまれているが、微粉鉄鉱石の周囲には空隙があり、コークスとは接着していない。微粉鉄鉱石添加により全膨張率が低下していることから、石炭粒子の膨れが抑制され、粒子同士の接着が不十分になっていると考えられる。また、コークス中における微粉鉄鉱石の分布は、もとの石炭粒子の形状を反映している。すなわち、マクロには均一に分散しているものの、ミクロには粒径1~2mm程度の石炭粒子の周囲にのみ局在している。

### 2.2.4 石炭・微粉鉄鉱石混合物乾留過程における微粉鉄鉱石の還元

微粉鉄鉱石の乾留後歩留は、コークス総質量から石炭由来コークス質量を引いたものを、添加した微粉鉄鉱石質量で除して求めた。Test 2, 4, 5, 7の微粉鉄鉱石歩留まりはそれぞれ58, 65, 64, 64%であり、微粉鉄鉱石はかなりの重量減少を示していることがわかる。この数値は、微粉鉄鉱石中のTotal Feと酸化鉄の比率(71%)に近いことから、ほとんどの鉄が乾留中に発生するCO, H<sub>2</sub>ガスにより還元されてメタル状態になっている事を示唆している。乾留ガス組成測定により還元ガスとして作用したガス種の評価が可能であると考えられ、今後の検討課題である。

## 3. 微粉鉄鉱石がコークス炉炉壁煉瓦に及ぼす影響

### 3.1 実験方法

Fig.13に示すように、外寸φ130×h 100mm、試料装入部φ30×h 40mmの珪石煉瓦ルツボを作り、ルツボ内に微粉鉄鉱石を入れた。コークス炉炭化室内における微粉鉄鉱石と珪石煉瓦の反応を模擬するため、このルツボに蓋をしてSiC製容器内にコークス粉を詰めた中に埋め込み、アルゴン雰囲気中で昇温加熱し、1100°Cと1200°Cで48時間(昇温・降温時間を入れると約5日間)加熱処理を行った。

また、熱処理試験後のルツボについて、微粉鉄鉱石接触部近傍煉瓦の気孔率を測定するとともに、マイクロ組織、EPMA分析を実施した。

### 3.2 実験結果および考察

熱処理後試料の切断写真をFig.14(a)~(d)に示す。図より、微粉鉄鉱石添加で1100°C処理の場合は煉瓦は全く変化が見られないが、1200°C処理の場合は、煉瓦が大きく浸食、浸潤されており、浸食部を中心として変色した円形部があ

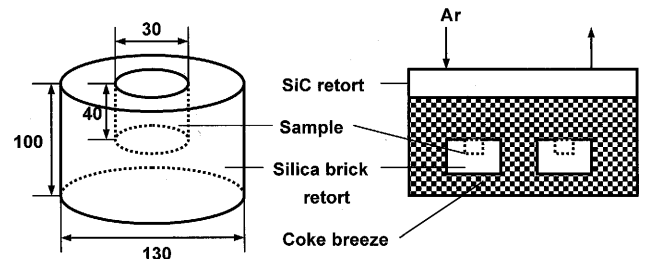


Fig. 13. The silica brick retort and the heat-treatment experimental apparatus.

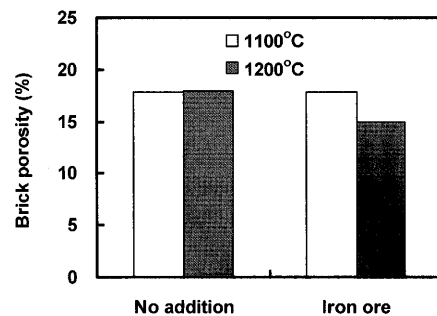


Fig. 15. The porosity of heat-treated silica brick.

ることがわかる。(a), (c)に比べて(b), (d)が全体的に白いのは、切断時の汚れ、母材煉瓦の色差によるものである。

Fig.15に示すように、微粉鉄鉱石添加で1100°C処理の場合は煉瓦気孔率は無添加時(ブランク)と同じであるが、1200°C処理の場合は気孔率が大きく低下している。FeO-SiO<sub>2</sub>の2成分系では、1175°Cでファイヤライト(2FeO·SiO<sub>2</sub>)が生成することが知られている。微粉鉄鉱石添加で1200°C処理の場合、珪石煉瓦の主成分であるSiO<sub>2</sub>と微粉鉄鉱石中のFeOが反応して低融点化合物を生成して、侵食・強度低下を進め、更に、煉瓦内部に低融点化合物が侵入して気孔を閉塞したことにより、気孔率が低下したものと推定される。

Fig.16に煉瓦組織を示す。組織写真より明らかな様に、微粉鉄鉱石添加で1200°C処理の場合のみ大きく組織の状況が異なっており、ブランク試験試料と比較すると、気孔部分が減少し、輝度の高い層が存在していることが判る。

Fig.17にEPMAによるマイクロ組織の面分析結果を示す。微粉鉄鉱石添加で1200°C処理の場合、煉瓦内部に大量の鉄成分が存在していることがわかる。また、Fig.18, Table 5に微粉鉄鉱石添加で1200°C処理の場合のSEM像ならびに、EPMAによるマイクロ組織のスポット分析結果を示す。組織の細部に渡ってFeO-SiO<sub>2</sub>系の低融点物(ファイヤライト2FeO·SiO<sub>2</sub>)が侵入していることがわかる。

## 4. フェロコックス実窯製造試験

### 4.1 試験方法

上記の基礎検討をふまえて、実高炉で使用可能な強度レベルの高反応性フェロコックスの製造を目標として実機コークス炉において1窯製造試験を実施した。石炭配合および微粉鉄鉱石添加比率は、Fig. 5とFig. 8の結果をふまえ、B4炭に近い性状となるように配合炭B3を調整し、微粉鉄鉱石添加比率は6.5%とした。石炭と微粉鉄鉱石は、それぞれをホッパーから切り出し、ベルト上で石炭の上に微粉鉄鉱石を上乗せした。コークス炉装入車ホッパーに装入するまで乗り継ぎが7回あるので、特に混合機等で機械的な

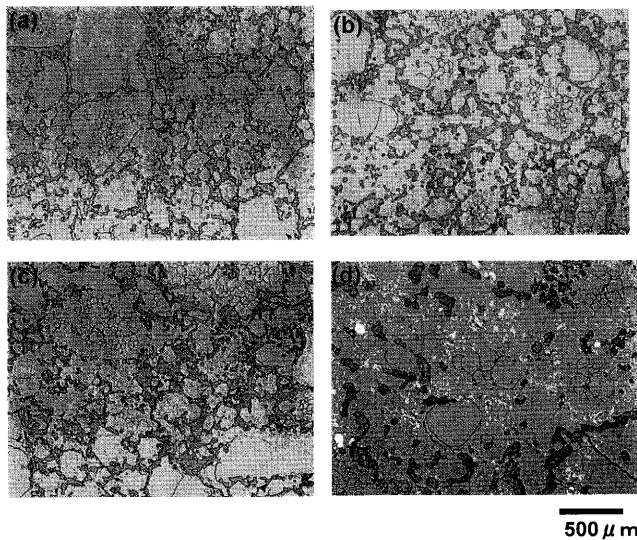


Fig. 16. The microstructure of the heat-treated silica brick retort (a) no addition, 1100°C (b) iron ore powder, 1100°C (c) no addition, 1200°C (d) iron ore powder, 1200°C.

混合は行わなかった。装入炭水分は8.0%であった。また、炉壁煉瓦とFeOの反応を防止するため、フリー温度と炭化室内炉壁表面温度の差(min. 150°C)を考慮し、炉温(フリー底部温度) 1250°C以下を目標とした(実績は平均1230°C)。乾留時間は24時間とし、コークス排出後、湿式消火を行った。

### 4.2 結果および考察

Table 6に示すように、湿式消火後コークスのJIS ReIは40.5と高く、 $DI^{150}_{15}$ は80.9であった。CDQによる品質向上効果 $1.5^{18)}$ を考慮するとCDQ処理前提での $DI^{150}_{15}$ は82.4となり、実高炉で使用可能な強度レベルの高反応性フェロコックス製造を達成した。コークス炉操業において、コークス押し出し性は通常通りで特に問題はなかった。また、炉壁煉瓦への影響も観察されなかった。

またTable 7に示すように、鉄鉱石を添加した分だけ、通常コークスより灰分が高く灰中のFeが高くなっている。さらに、Table 8に示すように鉄鉱石中のFeが乾留中に金属鉄に還元され、還元率約70%である事がわかる。オフ

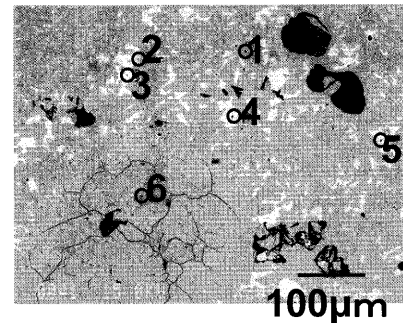


Fig. 18. The SEM image of the heat-treated silica brick retort (iron ore powder, 1200°C) and the positions of the EPMA spot analysis.

Table 5. The EPMA spot analysis results of the heat-treated silica brick retort (iron ore powder, 1200°C).

No.	Composition (mass %)					Atom number ratio (-)				Compound
	Al	Si	Ca	Fe	O	O/Al	O/Si	O/Ca	O/Fe	
1		46.4		0.2	53.3	-	2.0	-	929.4	SiO <sub>2</sub>
2	5.4	26.1	9.6	12.1	46.9	14.7	3.2	12.2	13.5	
3		15.5	0.4	53.9	29.6	-	3.4	185.0	1.9	2FeO·SiO <sub>2</sub>
4	0.1	16.3	0.4	53.8	29.1	491.1	3.1	181.9	1.9	2FeO·SiO <sub>2</sub>
5	0.2	17.1	0.4	51.6	30.4	256.5	3.1	190.0	2.1	2FeO·SiO <sub>2</sub>
6		49.5			50.5	-	1.8	-	-	SiO <sub>2</sub>

Table 6. Properties of the iron coke produced in a commercial coke oven chamber.

$DI^{150}_{15}$ (-)	$DI^{150}_6$ (-)	Mean size (mm)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	True density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)	CRI (-)	CSR (-)	JIS ReI (-)
80.9	82.7	47.3	1.07	2.06	47.9	48.8	16.3	40.5

Table 7. Ultimate analysis and ash components of the iron coke produced in a commercial coke oven chamber.

Ultimate analysis (mass%, db)			Major component in coke ash (mass%)										
VM	Ash	TS	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
0.31	18.92	0.49	0.52	0.47	0.25	30.22	16.27	48.34	0.93	0.64	0.06	1.03	0.30

Table 8. Chemical compositions of iron in the iron coke produced in a commercial coke oven chamber.

Chemical composition (mass%)			
T.Fe	Metal	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
7.92	5.24	1.67	1.01

ライン試験における鉄鉱石の歩留から検討したように、コークス炉から排出された直後はほとんど全てメタルに還元され、湿式消火により再酸化している可能性もある。石炭と微粉鉄鉱石の混合物をコークス炉で乾留すると、石炭熱分解により発生するCO、H<sub>2</sub>等の還元ガスにより微粉鉄鉱石が予備還元されるので、高炉の反応効率をさらに向上させられる可能性がある。

## 5. 結言

室式コークス炉において実高炉で使用可能な強度レベルの高反応性フェロコークスを製造する事を目的とし、石炭と触媒の事前混合法において鉄触媒（微粉鉄鉱石、鉄試薬）添加がコークス品質およびコークス炉炉壁煉瓦に及ぼす影響について検討を行い、この基礎検討結果を基に実機コークス炉で高反応性フェロコークスを試験的に製造した結果、以下の知見を得た。

- (1) 微粉鉄触媒（微粉鉄鉱石、鉄試薬）添加により石炭膨張性は大きく低下する。ドラム強度指数(DI<sup>150</sup><sub>15</sub>)が高いフェロコークスを製造するためには、石炭装入密度に応じて粘結性（膨張性）が十分高い配合炭を用いる必要がある。
- (2) 微粉鉄触媒添加によりコークス反応性（JIS反応性指数、CRI）は大きく増加する。
- (3) 微粉鉄鉱石添加で1100°C処理の場合は珪石煉瓦は全く変化しないが、1200°C処理の場合は、珪石煉瓦主成分

のSiO<sub>2</sub>とFeOが反応して低融点化合物(2FeO·SiO<sub>2</sub>)を生成し、煉瓦が大きく浸食、浸潤される。

- (4) 実機コークス炉において微粉鉄鉱石を石炭に混合してフェロコークスを試験的に製造し、DI<sup>150</sup><sub>15</sub> 80.9（CDQ処理後82.4）、JIS Ref 40の高反応性コークス製造を達成した。また、鉄鉱石中のFeの約70%が乾留中に金属鉄に還元された。

今後は、高反応性フェロコークスの反応後強度評価、高炉熱保存帯温度低下効果の確認が課題である。

## 文 献

- 1) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 2) S.Nomura, M.Naito and K.Yamaguchi: accepted by *Tetsu-to-Hagané*, (2006).
- 3) S.Nomura, H.Ayukawa, H.Kitaguchi, T.Tahara, S.Matsuzaki, M.Naito, S.Koizumi, Y.Ogata, T.Nakayama and T.Abe: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 316.
- 4) G.Granger, M.J.Lach and J.Mitchell: AIME Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Conf., (1959), 152.
- 5) H.Barking and C.Eymann: *Brennst.-Chemie*, **37** (1956), 129.
- 6) Japanese Industrial Standard JIS M8801 (1993): Coal—Testing Methods.
- 7) S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *Fuel*, **83** (2004), 1771.
- 8) M.Kiyotomo: *Coke Circular*, **30** (1981), 13.
- 9) Japanese Industrial Standard JIS K 2151 (1993): Coke—Testing Methods.
- 10) N.Nakamura, Y.Togino and M.Tateoka: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1978), 1.
- 11) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 12) A.Tomita, T.Takarada and Y.Tamai: *Fuel*, **62** (1983), 62.
- 13) Y.Ohtsuka, Y.Kuroda, Y.Tamai and A.Tomita: *Fuel*, **65** (1986), 1476.
- 14) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 15) K.Yamaguchi and T.Uno: *J. Jpn. Inst. Energy*, **78** (1999), 760.
- 16) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 17) S.Nomura, M.Naito and K.Yamaguchi: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 151.
- 18) H.Uematsu, Y.Ishida and K.Kushioka: Proc. of 48th Ironmaking Conf., ISS, Warrendale, (1989), 109.