

高Ca炭使用による高強度・高反応性コークス製造 および高炉内反応効率向上技術

野村 誠治*・鮎川 祐之*²・北口 久継*³・田原 年英*⁴・松崎 真六*
内藤 誠章*・小泉 聡*²・尾方 良晋*²・中山 岳志*²・阿部 哲也*²

Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency through the Use of Highly Reactive Calcium Rich Coke

Seiji NOMURA, Hiroyuki AYUKAWA, Hisatsugu KITAGUCHI, Toshihide TAHARA, Shinroku MATSUZAKI,
Masaaki NAITO, Satoshi KOIZUMI, Yoshikuni OGATA, Takeshi NAKAYAMA and Tetsuya ABE

Synopsis : A method to produce coke in ‘lump’ form with high strength and reactivity through the addition of a catalyst was investigated in order to improve blast furnace reaction efficiency. The addition of Ca compounds to coal before carbonization was found to considerably increase the reactivity of the coke at a low temperature range equivalent to the thermal reserve zone temperature of a blast furnace. Furthermore it was proved that strong, highly reactive ‘lump’ form coke could be produced by adding a Ca-rich non-caking coal and adjusting the coal blend composition. Based on this fundamental study, the Ca-rich coke was successfully produced in coke ovens on a commercial scale, both at Kimitsu and Muroran works. The use of the Ca-rich coke in the Muroran No. 2 blast furnace was found to cause a decrease in the reducing agent rate by 10 kg/t-p. This technology, producing coke of high reactivity and strength through catalyst addition, is promising as a means of improving the reaction efficiency of a blast furnace.

Key words: coke reactivity; catalyst; ironmaking; 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。高炉内反応効率向上技術として、反応性が高いコークス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が内藤らにより提案されている¹⁾(ここでいう反応性とはコークスとCO₂との反応(C+CO₂=2CO)²⁾を指す)。また、高反応性小塊コークスを実高炉で使用した結果、炉内反応効率が向上し³⁾、熱保存帯温度が低下する⁴⁾ことが報告されている。ここで、さらに炉内反応効率を向上させるには、通常の塊コークスの反応性を向上させれば良いと考えられるが、塊コークスとして高炉内に装入するからには反応性が高いことはもちろんであるが、冷間強度(ドラム強度指数)も高くなければならない。しかしながらこれまで、実高炉使用可能な高強度・高反応性塊コークスの製造に関してはほとんど検討されていなかった。そこでここでは、高強度・高反応性塊コークス製造技術について検討を行った。

高強度・高反応性塊コークス製造技術の開発を行うにあ

たり、まず高反応性を達成するための技術シーズを見極めることが重要である。コークス反応性支配因子としては、Fig. 1に示すように、化学的反応性と気孔内拡散の影響がある⁵⁾。化学的反応性は、コークス基質炭素構造と灰組成に起因する触媒効果の影響を受け、気孔内拡散は、コークスの気孔構造の影響を受ける。高炉内熱保存帯温度を低下させるには、コークスの反応開始温度を低下させることが重要であるので、化学的反応性を向上させる必要がある。基質炭素構造は、コークス炉温や石炭炭種に依存し、低炉温で製造された黒鉛化度(Lc)が低いコークスほど反応性が高く⁶⁾、等方性コークス組織ほど反応性が高い⁶⁾ことが知られている。しかしながら、実操業におけるこれらのパラメーターの変更範囲では反応性を大きく変更することは難しい。そこでわれわれは、触媒効果によりコークス反応性を向上させる⁷⁾ことを目標とした。

次に重要なのは、1)触媒をどのようにコークスに担持させるか、また2)触媒として何をを用いるかという点である。担持方法としては大きく分けて二つの方法が考えられる。一つは「乾留後コークス改質」法であり、Fig. 2に示すように乾留後コークスに触媒溶液を付着させる方法である。

原著論文: ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 3, pp. 316-324

平成17年6月7日受付 平成17年8月5日受理 (Received on June 7, 2005; Accepted on Aug. 5, 2005; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, 2005, No. 3, pp. 316-324)

* 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 北海製鉄(株) (Hokkai Iron & Coke Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation)

* 4 新日鐵化学(株) 君津製造所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)

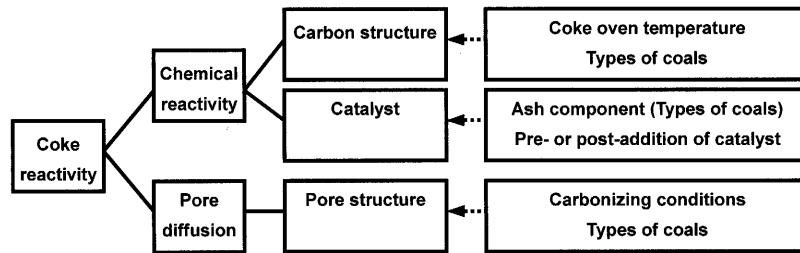


Fig. 1. The factors determining coke reactivity.

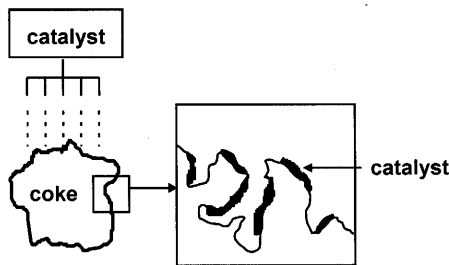


Fig. 2. 'Post-addition of catalyst to coke' method.

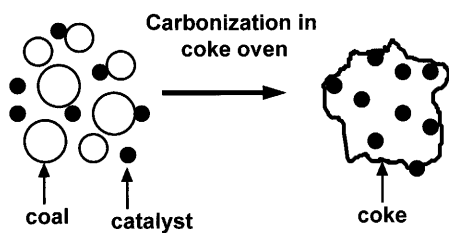


Fig. 3. 'Pre-addition of catalyst to coke' method.

もう一つは「石炭と触媒の事前混合」法であり、Fig. 3に示すように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である。石炭の炭種選択により灰組成を調整する方法も広い意味で後者に含まれる。コークス塊内における触媒の分布には両者で差があり、前者では触媒は主にコークス表面に担持されるが、後者では触媒はコークス中にほぼ均一に分布すると考えられる。今回は、触媒担持法として「石炭と触媒の事前混合法」を検討対象とした。なお「乾留後コークス改質」法についても現在検討中であり、今後コークス塊内における触媒分散状況の差に着目して両方法の比較を行う予定である。

添加する触媒としては、カーボンのCO₂ガス化触媒としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の活性が高いことが示されているが⁸⁾、冶金用コークスの高炉熱保存帯雰囲気条件における反応性向上効果についてはほとんど定量的なデータがないのが現状である。さらに、実高炉使用可能な高強度・高反応性塊コークスを工業的に製造する方法に関してはほとんど検討されていない。

アルカリは高炉内炉壁付着物の原因となるので、コークス中アルカリ量を増やすことは好ましくない。また「石炭と触媒の事前混合法」を前提とした場合、遷移金属のFeはコークス炉炉壁珪石煉瓦の主成分であるSiO₂とFeOが反

応して低融点成分（ファイヤライト）を生ずるので好ましくない。そこで、触媒としては、高炉副原料としても使用しており、かつ石炭の灰中にも含まれているアルカリ土類金属（主にMg, Ca）を対象とした。

本論文では、まず事前検討として、各種アルカリ土類金属を事前混合法によりコークスに担持して反応性を評価し、反応性向上効果の大きな元素を特定した検討結果について報告する。この結果Caの触媒効果が大きいことがわかったので、次に触媒添加による高反応性コークス製造技術の一つとして、Ca含有量が極めて高い石炭の配合による高強度・高反応性塊コークスの製造技術について試験コークス炉、および実コークス炉で検討した結果について報告する。最後に、北海製鉄室蘭第2高炉における高Ca高反応性コークス使用操作結果について報告する。

2. 触媒添加高強度・高反応性塊コークス製造技術に関する基礎検討

2.1 実験方法

2.1.1 石炭および添加物特性

実験には、A~Fの6種類の石炭を用いた(Table 1)。A炭およびB炭は冶金用コークス製造に通常用いられる粘結炭、C炭は低石炭化度かつ低流動性の非微粘結炭である。ここで、低石炭化度（ビトリニットの平均反射率 ≤ 0.8 ）かつ低流動性（ $\log(MF/ddpm) \leq 2.5$ ）の石炭を「（低石炭化度）非微粘結炭」(SCC; a low rank and slightly caking coal)と呼ぶことにする。D炭、E炭およびF炭は流動性を示さない非粘結炭であり、F炭は、灰中のカルシウム含有量が高いことが特徴である（今後高Ca炭と呼ぶ）。また、各種アルカリ土類金属化合物の添加がコークス反応性に及ぼす影響について検討するため、5種類の化合物試薬（SrCO₃, CaCO₃, MgCO₃, CaO, MgO）を用いた。

2.1.2 乾留試験

(1) 各種化合物添加乾留試験

各種化合物の添加がコークス反応性に及ぼす影響について検討するため、石炭と各種化合物の混合試料を電気加熱式試験コークス炉⁹⁾で乾留した。混合試料は、B炭70%、C炭30%の配合炭（粉碎粒度 -3 mm 80%）をベースとし、添加物を所定量（2.5~7.5%）外数で添加・混合する事によ

Table 1. Characterization data for the coals used.

Coal	Proximate (mass % db)		Total dilatation (vol.%)	Maximum fluidity (log MF/ddpm)	Reflectance (av.)(%)	Major ash component (%)							
	VM	Ash				P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
A	20.7	9.8	99	2.56	1.42	0.74	1.12	0.83	59.99	26.66	4.20	1.42	0.59
B	23.8	8.8	103	2.93	1.28	0.45	1.07	0.75	56.40	31.48	3.70	0.87	0.59
C	35.7	9.1	32	2.08	0.79	0.41	1.14	0.51	62.98	23.83	4.99	1.52	0.76
D	43.2	4.7	0	—	0.63	0.38	2.22	0.52	55.72	22.43	9.66	2.85	1.66
E	48.6	1.7	0	—	0.44	0.31	0.77	0.39	39.38	19.72	18.04	6.56	1.69
F	37.4	5.3	0	—	0.61	0.08	0.13	1.47	21.23	9.18	6.07	45.99	1.34

Table 2. The blending composition of the coals.

Coal	Test								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A				20	20	20	20	20	20
B	70	90	80	50	50	50	50	50	50
C	30			30	25	20	15	20	20
D								10	
E									10
F		10	20		5	10	15		

り調整した。この試料を、水分4%に調整後、装入密度830 dry, kg-coal/m³で亜鉛鉄板製の装入缶（炉幅420 mm；炉長600 mm；炉高400 mm）に装入して試験コークス炉に入れ、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。

(2) 高Ca炭配合乾留試験

次に、高Ca炭（F炭）配合がコークス強度、反応性に及ぼす影響について検討するため、各石炭試料を粉碎粒度-3 mm 85%に粉碎後に、Table 2に示すような比率で配合し、水分3%に調整後、装入密度850 dry, kg-coal/m³で装入して試験コークス炉で乾留した。

Test 1~3は、粘結炭であるB炭70%と非微粘結炭であるC炭30%の配合炭（Test 1）に対し、B炭とF炭の二銘柄配合炭（F炭配合比率10%、20%）の比較である。Test 4~9は、A炭20%、B炭50%、C炭30%の配合炭をベース（Test 4）とし、C炭をF炭に5~15%、あるいはD炭、E炭に10%振り替えた配合炭を調整した。

2.1.3 コークス品質評価試験

(1) 強度(DI¹⁵⁰₁₅)評価

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¹⁰⁾で3回落下処理し、コークス強度（ドラム強度指数DI¹⁵⁰₁₅；JIS K2151に記載のドラム150回転後15 mm篩上指数¹⁰⁾）を測定した。

(2) 反応性（JIS反応性指数，CRI）評価

高炉内熱保存帯温度を低下させるには、コークスの反応開始温度を低下させることが重要であるため、熱保存帯温度低下を目的とした時のコークス反応性は、JIS反応性指数¹⁰⁾（Rel: Reactivity Index）により評価した。Relは、0.85~1.7 mmのコークス試料10 gをCO₂雰囲気中950°Cで反応させた際の反応管出口CO濃度(CO(%))と未反応のCO₂濃度(CO₂(%)=100-CO(%))より、 $Rel = CO / (CO + 2CO_2) \times 100$ により求めた。

さらに、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CO₂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¹¹⁾（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。CRIはJIS反応性指数よりも温度が高い領域での塊コークスの反応性を示しており、化学的反応性と共に気孔構造の影響を受ける。

上記の二種の工業的な評価方法に加え、Test 1およびTest 6のコークスについては熱天秤による反応速度測定を実施した。まず、150~300 μmに粉碎したコークス試料5 mgを熱天秤（島津製作所，TG-50）にセットし、窒素雰囲気中で常温から所定温度まで10°C/minで加熱した。その後温度を保定し、雰囲気反応ガス（ガス流量50 cm³/min）に切り替えて重量変化量を測定した。反応速度は、重量減少率10%までの重量減少速度より求めた。ここで、反応温度は1000~1150°C、反応ガス組成はCO₂/CO=100/0, 50/50, 20/80とした。

さらにTest 1およびTest 3のコークスについては、乾留後コークスの胴の部分からφ10 mm×L15 mmの円柱状の試料をコアボーリングにより切り出し、マクロ熱天秤（島津製作所，TGA51H）により低温での反応性を評価した。試料はMo製のセルにのせて装置内に設置し、系内を充分窒素パージした後、高炉熱保存帯でのガス組成に近いCO₂/CO=50/50雰囲気中で常温から1150°Cまで10°C/minで昇温し、重量変化量を測定した。

(3) 気孔量評価

Test 1~3のコークスについては、0.84~1.68 mmのコークス試料を調整し、水銀ポロシメーター（FISONS, POROSIMETER2000）により気孔量を測定した。

(4) EPMAマッピングによるカルシウム分散性評価

Test 1およびTest 3のコークスは、試料を樹脂で埋め込んで研磨試料を作成し、EPMAによりCaのマッピングを行った。また、B炭、F炭の塊炭についても、EPMAマッピングによりカルシウムの分散性を評価した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 アルカリ土類金属化合物添加がコークス品質に及ぼす影響

Fig. 4に、アルカリ土類金属の添加率とコークスJIS反応

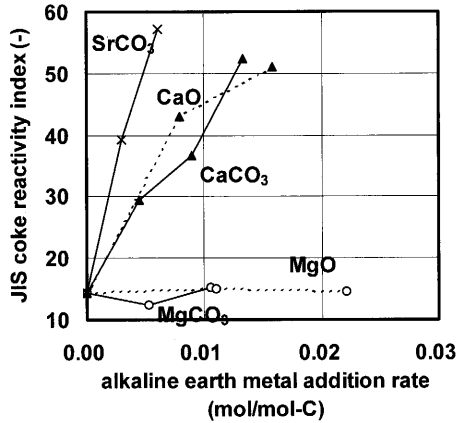


Fig. 4. The relationship between the addition rate of the alkaline earth metal and the JIS coke reactivity index.

Table 3. Effect of Ca-rich coal addition on coke quality.

	Coal F (%)	DI ¹⁵⁰ ₁₅	CRI	CSR	JIS R _{g1}
Test 1	0	84.5	23.3	66.8	6.6
Test 2	10	84.0	24.8	68.0	39.0
Test 3	20	81.8	33.2	58.6	41.8

性指数の関係を示す。ここで、アルカリ土類金属の添加率は、コークス中単位モルCあたりに添加されたアルカリ土類金属元素のモル数で表した。図より、今回用いたアルカリ土類金属での触媒活性序列はSr>Ca>Mgであり、Caは酸化物、炭酸化物のどちらでも触媒作用がある事がわかる。一方、MgCO₃、MgOには反応性向上作用はほとんどない。Srは元々石炭中に含まれる量も少なく、また鉄鋼業で多量かつ安価にできるようなSr化合物は存在しない。一方Caは、既に石灰石や生石灰を製鉄用副原料として多量に使用しており、さらに石炭中にもある程度含まれている。以上より、コークス反応性向上触媒としてはCaが有望であると考えられる。

2.2.2 高Ca炭配合がコークス品質に及ぼす影響

(1) JIS反応性指数とCRI

Table 3にTest 1~3の結果を示す。表より、F炭（高Ca炭）配合により、コークスのJIS反応性指数が著しく向上する事がわかる。

Fig. 5に、非粘結炭（D炭、E炭、F炭）配合比率とJIS反応性指数の関係を示す。C炭をF炭（高Ca炭）に振り替えることによりJIS反応性指数は大きく向上するが、F炭配合比が増加すると向上効果は飽和する傾向にある。一方、C炭をD炭に振り替えてもJIS反応性指数は向上しない。このことから、F炭中に多く含まれるCaの触媒作用によりJIS反応性指数が向上したと考えられる。E炭配合時のJIS反応性指数がD炭よりも高いのは、E炭の石炭化度が極めて低く、E炭由来部分のカーボンの反応性が高いためと考えられる。

またFig. 6より C炭をD、E、F炭に振り替えることにより、CRIが増加する事がわかる。同じ配合比率（10%）で比

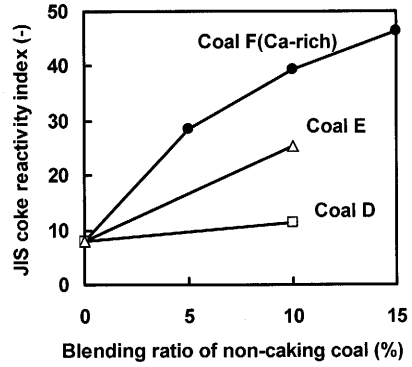


Fig. 5. The relationship between the blending ratio of non-caking coals and the JIS coke reactivity index.

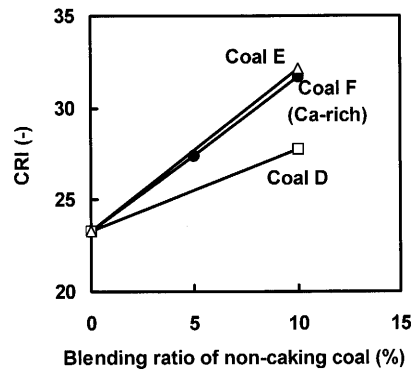


Fig. 6. The relationship between the blending ratio of non-caking coals and CRI.

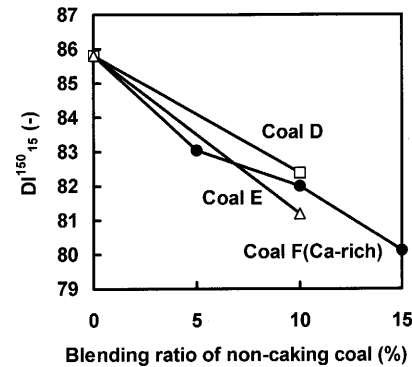


Fig. 7. The relationship between the blending ratio of non-caking coals and DI¹⁵⁰₁₅.

較すると、E炭およびF炭配合時のCRIの方がD炭配合時よりも大きい。F炭とE炭でJIS反応性指数はF炭配合時の方が高いにもかかわらず、CRIはほぼ同等となっているのはたいへん興味深い。CRIはコークス気孔構造の影響を大きく受けるので、石炭化度がより低いE炭配合では、コークスがより多孔質な構造になりCRIが増加したと推察される。

(2) ドラム強度指数(DI¹⁵⁰₁₅)とCSR

Fig. 7より、C炭をD、E、F炭に振り替えるとDI¹⁵⁰₁₅は配合比に比例して大きく低下することがわかる。またFig. 8より、C炭をD、E、F炭に振り替えるとCSRは配合比に比例

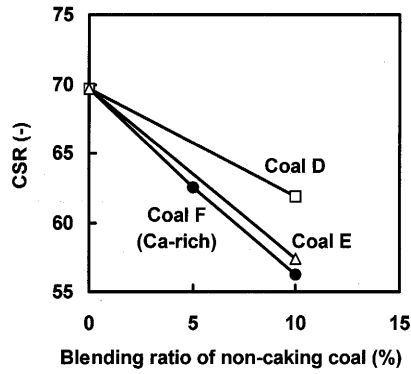


Fig. 8. The relationship between the blending ratio of non-caking coals and CSR.

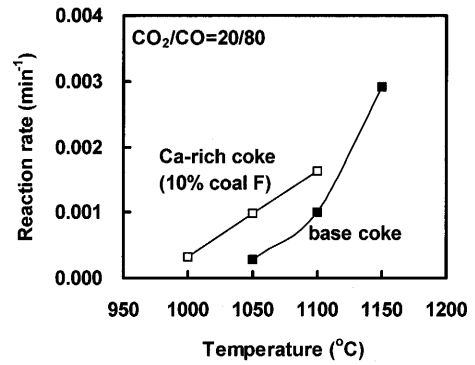


Fig. 11. The relationship between reaction temperature and rate ($CO_2/CO=20/80$).

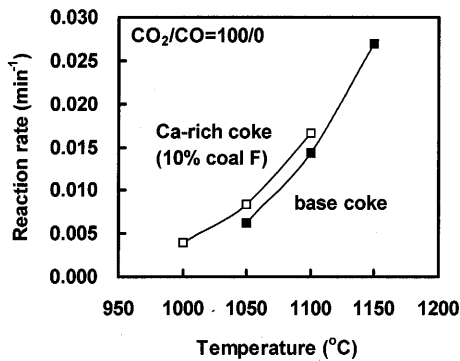


Fig. 9. The relationship between reaction temperature and rate ($CO_2/CO=100/0$).

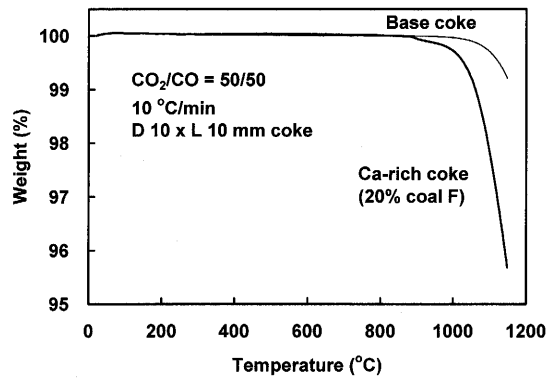


Fig. 12. The weight loss of a cylindrical coke sample in $CO_2/CO=50/50$.

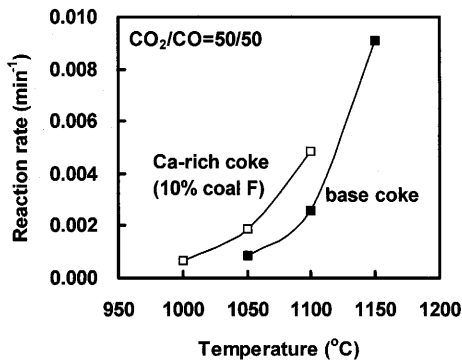


Fig. 10. The relationship between reaction temperature and rate ($CO_2/CO=50/50$).

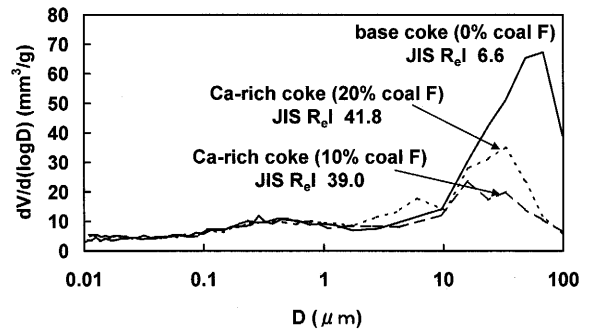


Fig. 13. The distribution of porosity measured by the mercury porosimeter.

して大きく低下することがわかる。同じ配合比率(10%)で比較すると、E炭およびF炭配合時のCSRの方がD炭配合時よりも小さい。

(3) 熱天秤による反応速度評価

反応温度と熱天秤により測定した反応速度の関係を Fig. 9~11に示す。ここで、ベースコークス(Test 1)とF炭(高Ca炭)10%配合コークス(Test 6)のJIS反応性指数はそれぞれ6.6, 39.4である。図より、どの反応温度、雰囲気においても高Ca炭配合コークスの反応速度はベースコークスよりも高いことがわかる。また、高炉熱保存帯のガス組成に近い $CO_2/CO=20/80$, $50/50$ の雰囲気においては、高Ca

炭配合コークスの反応速度はベースコークスのおよそ2倍以上となり、高Ca炭配合コークスは特に高 CO 雰囲気での反応速度が大きくなる事がわかる。高Ca炭配合コークスは高炉熱保存帯温度を低下させるのに適していると考えられる。

Fig.12に、マクロ熱天秤を用いてベースコークス(Test 1)と高Ca炭配合コークス (Test 3, F炭20%配合)の昇温過程における反応挙動を測定した結果を示す。図より、高Ca炭配合コークスはベースコークスよりも重量減少開始温度、すなわち反応開始温度が大きく低下していることがわかる。

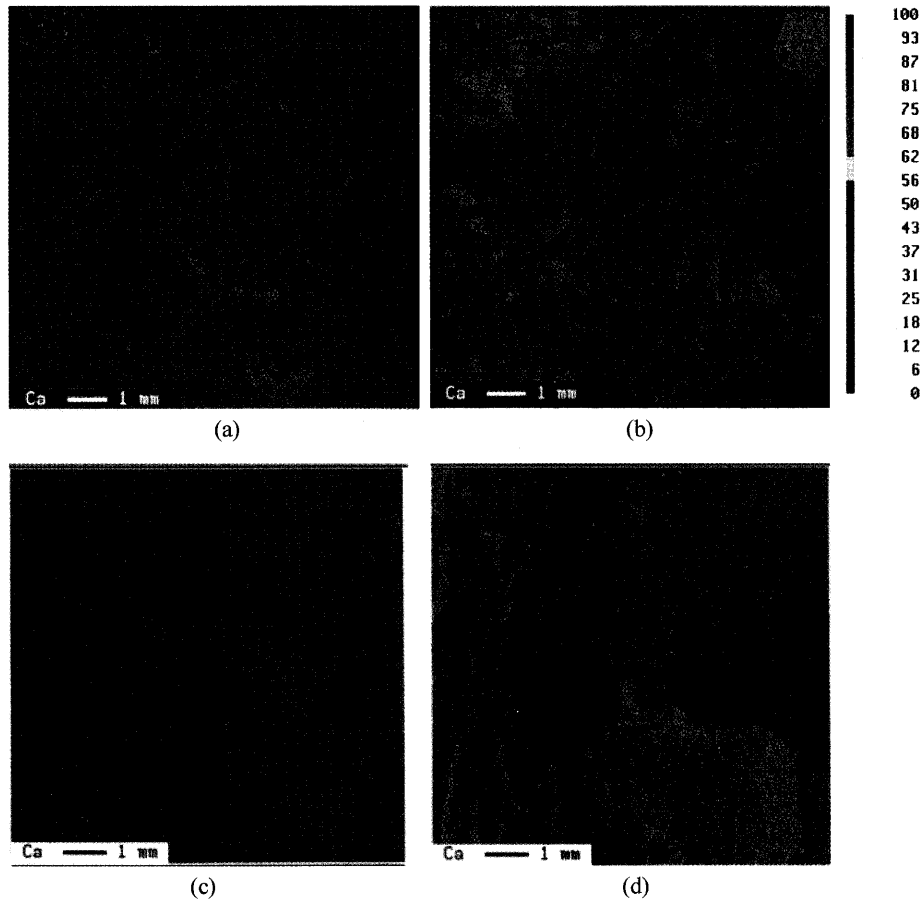


Fig. 14. The distribution of Ca (a) for the base coke (Test 1), (b) for the Ca-rich coke (Test 3, 20% coal F), (c) for a lump of coal B, and (d) for a lump of coal F (Ca-rich coal).

(4) 気孔量

Fig.13に、ベースコークス(Test 1), 高Ca炭 (F炭) 配合コークス (Test 2 (F炭10%配合), Test 3 (F炭20%配合)) の水銀ポロシメーターでの気孔径分布を示す。高Ca炭配合コークスの気孔量はベースコークスに比べて特に多くない。これより、高Ca炭コークスのJIS反応性指数が高い理由は、気孔量の変化によるものではないと推察される。

(5) カルシウム分散性

Fig.14(a)および14(b)に、ベースコークス(Test 1) および高Ca炭配合コークス (Test 3, F炭20%配合) の、EPMAによるCaのマッピング結果を示す。高Ca炭配合コークスは、Caが濃縮している1mm程度の粒子が多く観察されるが、これはF炭由来部分と推定される。

Fig.14(c)および14(d)に、B炭およびF炭塊炭のEPMAによるCaのマッピング結果を示す。写真より、F炭は、粒子全体にCaが縞状に分散して存在していることがわかる。F炭配合コークスのJIS反応性指数が高い理由は、CaがF炭中に微細に分散していることと関係があると考えられる。F炭配合コークスとCaCO₃やCaOのようなCa化合物を配合したコークスの両方について、Caの存在状態や分散性と反応性の関係について検討する事が今後の課題である。

3. 高Ca高反応性コークス実機製造試験

3.1 高Ca高反応性コークス実機製造試験用石炭配合の検討

実コークス炉で高Ca炭 (F炭) 配合コークスを製造する際には、F炭のような非粘結炭配合によるコークス強度低下を補償するため、非微粘結炭(SCC)を粘結炭に振り替える必要があると考えられる。一方で、一般的に非微粘結炭を粘結炭に振り替えるとコークス反応性も低下するので、実際にF炭配合と配合調整(粘結炭配合比アップ)の組合せにより、JIS反応性指数が高く、DI¹⁵⁰₁₅が従来並の高強度・高反応性塊コークスの製造が可能か否かについての検討が必要である。

そこで、Table 4に示すような4種類の配合炭(粉碎粒度-3mm 78%)を調整した。石炭試料は、水分4%に調整後、装入密度800 dry, kg-coal/m³で試験コークス炉に装入して乾留した。表より非微粘結炭比をベース(Test 10)より19%低下させたTest 12において、DI¹⁵⁰₁₅およびCSRがベースと同程度でJIS反応性指数のみ高いコークスを製造する事ができた。以上より、高Ca炭配合とその他の石炭の配合調整により高強度・高反応性塊コークスを製造可能である事が確認できた。今回用いた高Ca炭 (F炭) は粘結性がない非

Table 4. The coal blending composition, coal properties and coke quality in producing the Ca-rich coke in a test coke oven.

		Test			
		10	11	12	13
Coal blend	coal F (Ca-rich) (%)	0.0	7.5	7.5	5.0
	SCC ratio (%) (incl. coal F)	30	16	11	24
Coal property	VM (mass % db)	27.2	25.5	25.0	26.5
	Ash (mass % db)	9.2	9.0	9.0	9.1
	Total dilatation (vol.%) (calc.)	90	100	105	94
	Maximum fluidity (log MF/ddpm) (calc.)	2.46	2.38	2.42	2.39
Coke quality	DI ¹⁵⁰ ₁₅ (-)	86.2	85.3	86.0	85.0
	CSR (-)	51.0	48.1	53.7	42.6
	JIS R _{oI} (-)	17.0	33.9	37.3	31.2

Table 5. The coal blending composition, coal properties and coke quality in producing the Ca-rich coke in a commercial scale coke oven.

		Kimitsu		Muroran	
		base	Ca-rich	base	Ca-rich
Coal blend	coal F (Ca-rich) (%)	0	5-7	0	8
	SCC ratio (%) (incl. coal F)	44	19-29	42	45
Coal property	VM (mass % db)	28.5	26.1-27.3	27.6	28.7
	Ash (mass % db)	9.0	8.6-8.7	9.2	8.9
	Total dilatation (vol.%) (calc.)	56	69-76	49	81
	Maximum fluidity (log MF/ddpm) (calc.)	2.18	2.12-2.15	1.74	2.30
Coke quality	DI ¹⁵⁰ ₁₅ (-)	85.5	85.6-86.2	85.0	84.9
	CSR (-)	55.0	54.7-63.0	61.7	60.6
	JIS R _{oI} (-)	15.8	33.3-39.4	15.1	45.9

粘結炭であるため、高Ca炭配合によるコークス強度低下を粘結炭の増配合により補償する必要があったが、F炭の組合せとしてより粘結性（膨張性や流動性）の高い粘結炭を用いるか、あるいは高Ca炭として粘結性を有するものを用いれば、非微粘結炭比をあまり下げることなく高強度・高反応性塊コークスを得る事が可能であると考えられる。

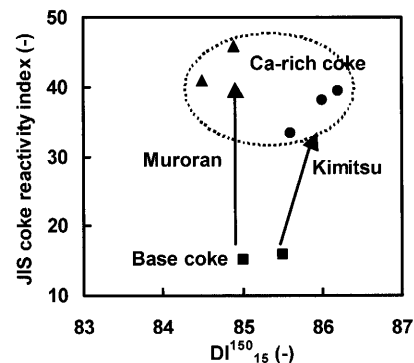
3.2 君津実機コークス炉における高Ca高反応性コークス実機製造試験

上記知見を基に、F炭配合比5~7%、非微粘結炭(SCC)比19~29%（ベース44%）の配合条件で、君津実機コークス炉において高強度・高反応性塊コークス製造試験を実施した。Table 5に試験結果を示す。コークス品質に関しては、F炭配合比、非微粘結炭比調整により、ほぼ目標通りの品質（DI¹⁵⁰₁₅、JIS反応性指数）のコークス製造が可能であることが確認できた。

4. 北海製鉄室蘭における高Ca高反応性コークス実機製造・使用操業

4.1 北海製鉄室蘭コークス炉での高Ca高反応性コークス長期間製造

次に北海製鉄室蘭コークス炉において、2002年6月~9月に高Ca炭（F炭）配合高反応性コークスを長期間連続的に製造した。この時の石炭配合をTable 5に示す。ここでは、非微粘結炭(SCC)比はベースとほとんど変えず、全膨

Fig. 15. The relationship between DI¹⁵⁰₁₅ and the JIS coke reactivity index.

張率が高い石炭を選択し、配合炭の全膨張率を高くする事で高Ca高反応性コークス製造を試みた。F炭配合比は最大で8%、非微粘結炭比45%とし、製造したコークスは後で述べるように高炉において全量使用した。Table 5に、北海製鉄室蘭コークス炉で製造したF炭配合コークスの性状を示す。表より、DI¹⁵⁰₁₅が従来並でJIS反応性指数が高いコークスを2ヶ月間以上連続で製造する事ができた。

また、Fig.15に実機製造コークスのDI¹⁵⁰₁₅とJIS反応性指数の関係を示す。高Ca炭配合と配合調整により、DI¹⁵⁰₁₅は現状維持でJIS反応性指数のみ高いコークス製造が達成されていることがわかる。また、Fig.16にコークス中Ca濃度とJIS反応性指数の関係を示す。コークス中Ca濃度が高いほどJIS反応性指数が向上していることがわかる。

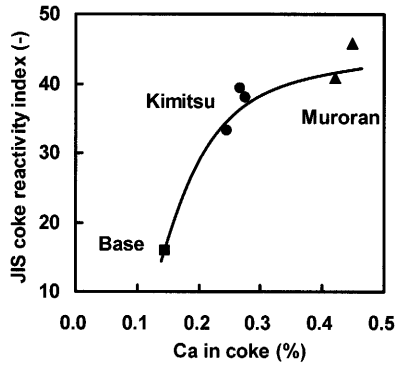


Fig. 16. The relationship between Ca content in coke and the JIS coke reactivity index.

Table 6. The chemical composition of the sinter used.

Sinter (mass %)				
T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
57.36	6.08	10.11	5.18	1.86

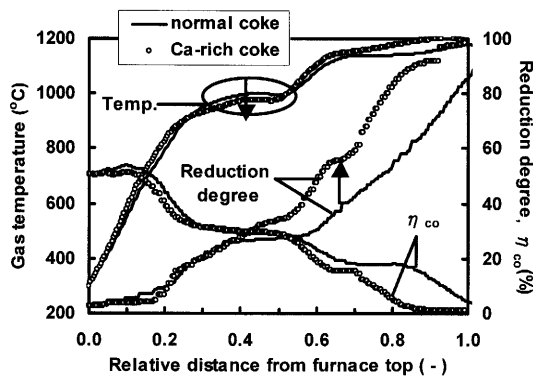


Fig. 17. Effect of Ca-rich coke on the temperature and sinter reduction behavior in the adiabatic blast furnace simulator.

4.2 断熱型高炉内反応シミュレーターによる高Ca高反応性コークスの還元性状評価

高Ca高反応性コークスの実高炉での使用試験に先立ち、断熱型高炉内反応シミュレーター^{1,12)}により、高Ca高反応性コークスが焼結鉱の還元挙動に及ぼす影響を調査した。実験には、君津実機にて製造したベースコークス(JIS ReI 15.8)と高Ca高反応性コークス (F炭5%配合; JIS ReI 33.8), およびTable 6に示すような君津実機焼結鉱を用いた。還元条件は、RAR; 495.8kg/t (PCR 160kg/t条件), Bosh gas; 1328Nm³/tp, CO; 37.5%, H₂; 8.0%, N₂; 54.5%とした。

Fig.17に示すように、同一焼結鉱を使用しているにもかかわらず、高Caコークス使用時には、熱保存帯温度低下と、焼結鉱の還元率の向上が確認された。この結果より、実高炉での使用試験を行うことを決断した。

4.3 北海製鉄室蘭第2高炉における高Ca高反応性コークス使用操業結果

先に述べたように、北海製鉄室蘭実機コークス炉で高Ca炭配合により高反応性コークスを製造し、2002年6月

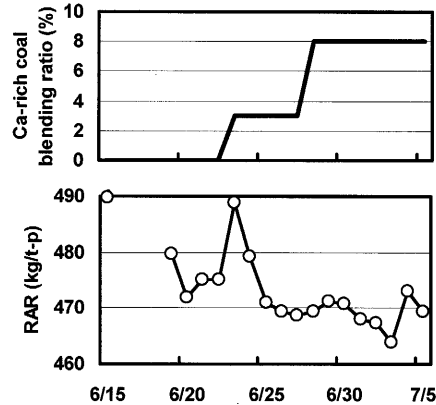


Fig. 18. Changes in RAR and Ca-rich coal blending ratio.

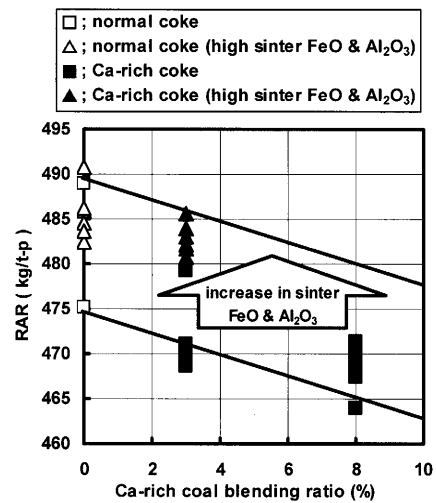


Fig. 19. Effect of Ca-rich coal blending ratio on RAR.

から9月にかけて北海製鉄室蘭第2高炉で実機使用試験を行った。試験期間中の出銑比は1.89~2.08 (ton/d/m³), PCRは146~154 (kg-coal/t-pig iron)であった。この期間、コークスの強度等は維持することが可能であり、高反応性コークス使用による通気性の変化は見られなかった。Fig.18に示すように、高Ca炭配合比増加に伴い還元材比が低下した。また、試験期間中に原料条件の大幅な変更があったので、アルミナおよびFeOレベルで層別し、原料条件が同一の期間で比較した結果、Fig.19に示すように高Ca炭配合比率が高いほど還元材比が低下し、高Ca炭を8%配合した高Ca高反応性コークス使用により還元材比が10kg/t-p低減する事を確認した。

5. 結言

高炉の還元材比低減を目的として高強度・高反応性塊コークス製造技術について検討し、以下の知見を得た。

- (1) Ca化合物を混合した石炭を乾留したコークスは、低温域で高いCO₂ガス化速度を示す。
- (2) 高Ca炭配合およびその他の石炭の配合調整によ

り、従来並の強度を持つ高反応性コークスの製造が可能である事を実機コークス炉で確認した。

(3) 高Ca炭配合コークス使用により高炉熱保存帯温度が低下する事をオフラインテストで確認した。また、高Caコークスを北海製鉄室蘭第2高炉で長期連続使用し、還元材比が10kg/t-p低減することを確認した。

以上より、Caのような触媒担持による高強度・高反応性塊コークス製造技術は、高炉反応効率向上技術として有望であると考えられる。今後、本技術を工業的規模で定着させるため、高Ca含有炭以外の触媒源や、触媒担持方法についてさらに検討を行う。

文 献

- 1) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 2) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1427.
- 3) T.Nakayama, K.Anan, M.Shirakawa, Y.Inoue and M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 128.
- 4) N.Morishita, M.Higuchi, Y.Inoue, T.Haga, Y.Matsuoka, N.Konnno, S.Matsuzaki, M.Naito and T.Deno: The 54th Committee (Ironmaking), the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 2048, (1995).
- 5) D.Vogt, J.M.Duchene, J.N.Rouzaud and D.Isler: AIME 50th Ironmaking Conf. Proc., (1991), 225.
- 6) T.Miyagawa: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **58** (1979), 940.
- 7) P.L.Walker, Jr. (ed.): *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, (1968), 287.
- 8) J.Lahaye and P.Ehrburger (eds.): *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, (1991), 383.
- 9) K.Shiraishi, T.Yamaguchi, T.Nishi and T.Arima: *Coke Circular*, **30** (1981), 239.
- 10) Japanese Industrial Standard JIS K 2151(1993): *Methods for Testing of Coke*.
- 11) N.Nakamura, Y.Togino and M.Tateoka: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1978), 1.
- 12) M.Naito, M.Nakano and S.Nomura: 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking Proceedings, (2003), 539.