原料性状がフェロコックス反応挙動に及ぼす影響

山本 哲也*・佐藤 健*・藤本 英和*・庵屋敷 孝思*・佐藤 道貴*・武田 幹治*

Effect of Raw Materials on Reaction Behavior of Carbon Iron Composite

Tetsuya YAMAMOTO, Takeshi SATO, Hidekazu FUJIMOTO, Takashi ANYASHIKI, Michitaka SATO and Kanji TAKEDA

Synopsis : In these years, the development of innovative energy saving technologies for climate change is strongly desired, and low reducing agent ratio (RAR) operation in the blast furnace is required to reduce CO₂ emission in ironmaking. As a mean of realizing low RAR operation, the development of an innovative raw material “Carbon Iron Composite (CIC)” for satisfying both high coke reactivity and iron ore reduction is thought to be useful. Carbon Iron Composite is produced by mixing the non-or slightly caking coal and low-grade iron ore and briquetting, followed by carbonization of the briquetted materials. Carbon Iron Composite having both high strength and high reactivity was successfully produced at the blending ratio of iron ore of 30 mass%. Investigation of CO₂ reactivity of CIC at the simulated blast furnace condition revealed that beginning temperature of CO₂ reaction of CIC is lower than the temperature of conventional coke. Especially, CIC made from high volatile matter coal and porous iron ore has high reactivity and high strength after CO₂ reaction.

Key words: Carbon Iron Composite; high reactivity coke; ironmaking; catalyst; blast furnace.

1. 緒言

鉄鋼業では、高炉などその多くがエネルギー多消費プロセスであるため、環境問題および資源問題への対応が課題となっている。これらの課題解決のために、2006年11月より革新的製鉄プロセスの先導的研究が推進され、環境対応力、資源対応力および国際競争力を具備した強い鉄鋼プロセスをコンセプトに高炉操業温度の低温化を可能とする反応性に富んだ革新的原料およびその製造プロセスと高炉を一体とした革新的製鉄プロセスの構築に向けて産学官共同で取り組んできた。

上記革新的塊成物の候補であるフェロコックス (Carbon Iron Composite, 以下、CICと記す) は、金属鉄の触媒効果により室炉コックスに比べ低温からの反応が期待され、高炉装入物として使用することにより熱保存帯温度の低下を介した還元材比低減効果が予測される¹⁻⁷⁾。また、製造プロセスの特徴を活用した劣質な石炭の使用量増大も期待される。

本報告では、実験室規模で製造したCICの反応性および反応後強度に及ぼす鉱石配合比率、鉱石種および石炭性状の影響に関する基礎検討結果について報告する。

2. 実験方法

本実験で使用するCICの製造⁸⁻¹²⁾では、Table 1に示した4種類の石炭A~Dを使用し、それらを所定の割合で混合

した配合炭を使用した。鉱石配合比率の検討では、Table 2に示した鉄分の高い良質な鉱石Aを使用した。鉱石種の影響検討では、鉱石Aに加えて脈石量が多く劣質な鉱石B、Cおよび鉱石Aと同様に鉄分の高い良質な鉱石Dを用いた。鉱石Aの粒径は全量0.1 mm以下であり、鉱石B、CおよびDの粒径は、粉砕により全量1 mm以下としたものを使用した。各鉱石の平均粒径は鉱石Aが0.05 mm、鉱石Bが0.43 mm、鉱石Cが0.33 mm、鉱石Dが0.25 mmであった。鉱石AおよびDはヘマタイト鉱石、鉱石Bはリモナイト鉱石、鉱石Cはマラマンバ鉱石である。

3 mm以下に粉砕した配合炭に鉱石A、B、CまたはDを所定量配合した混合原料を使用し、双状ロール成型機で6 ccの卵形に成型した。混合原料に用いた鉱石、石炭および

Table 1. Properties of coals.

	Mean maximum reflectance in oil, Ro(%)	Gieseler plastometry maximum fluidity, MF(ddpm)	Volatile matter, VM(mass%) dry basis	Ash (mass%) dry basis
Coal A	0.72	307	36.1	8.4
Coal B	1.80	0	11.2	8.6
Coal C	1.24	33	21.5	9.4
Coal D	1.57	0	15.4	10.7

Table 2. Chemical composition of iron ores (mass%).

	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	S	Na	K
Ore A	67.5	0.21	0.01	1.31	0.73	0.01	0.033	<0.01	<0.01	<0.01
Ore B	57.3	0.08	0.61	5.19	2.59	0.18	0.057	<0.01	<0.01	0.02
Ore C	62.0	0.21	0.03	2.57	2.02	0.05	0.060	0.024	0.02	0.01
Ore D	65.9	0.36	0.11	3.92	1.01	0.02	0.030	<0.01	0.01	0.01

Table 3. Blending conditions of raw materials (mass%).

Sample	Blending Ratio									Coal VM (dry basis)	Iron Ore Ratio
	Coal A	Coal B	Coal C	Coal D	Ore A	Ore B	Ore C	Ore D	Binder		
CIC1	66.5	28.5	—	—	—	—	—	—	5.0	28.6	0.0
CIC2	59.8	25.7	—	—	9.5	—	—	—	5.0	28.6	9.5
CIC3	46.5	20.0	—	—	28.5	—	—	—	5.0	28.6	28.5
CIC4	33.2	14.3	—	—	47.5	—	—	—	5.0	28.6	47.5
CIC5	45.6	19.5	—	—	27.9	—	—	—	7.0	28.6	27.9
CIC6	45.6	19.5	—	—	—	27.9	—	—	7.0	28.6	27.9
CIC7	45.6	19.5	—	—	—	—	27.9	—	7.0	28.6	27.9
CIC8	45.6	19.5	—	—	—	—	—	27.9	7.0	28.6	27.9
CIC9	—	—	33.4	33.4	28.2	—	—	—	5.0	18.5	28.2
CIC10	—	—	26.3	39.5	—	28.2	—	—	6.0	17.8	28.2

バインダーを合計した重量に対する各原料の重量割合を Table 3 に示す。バインダーとしては軟ピッチおよびアスファルトピッチを用い、添加量は 5~7 mass%，成型圧は約 4~5 t/cm とした。成型物は、乾留缶（幅 200×奥行 200×高さ 245 mm）に約 3 kg の成型物を粉コークス中に充填し、炉壁温度 1000℃ で 6 時間乾留し、CIC を得た。この条件では、炭中温度の測定により 900℃ で 3 時間保持したことに相当する。実験に使用した CIC の化学分析結果を Table 4 に示す。

鉱石配合比率の異なる CIC について、Fig. 1 に示す荷重軟化試験装置を用い、Fig. 2 に示すように高炉内の条件を模擬したガス組成で反応試験を行った¹³⁾。CIC は粉砕して 6~8 mm に整粒したものを使用した。実験中、反応後のガスは、赤外分析計を用いて CO および CO₂ を分析した。次式により、カーボンソリュションロス反応による室炉コークスおよび CIC のガス化反応量を定量化した。本実験でのガス量は 11.8 NL/min とした。荷重軟化試験での昇温速度は 900℃ までは 9.0℃/min、900~1100℃ は 2.3℃/min、1100℃ 以上では 4.2℃/min であった。

$$\Delta C = \frac{V_I}{100 \times 22.4} \times \int_0^t \left[\{ (CO\%)_0 + (CO_2\%)_0 \} \times \frac{(N_2\%)_I}{(N_2\%)_0} - \{ (CO\%)_I + (CO_2\%)_I \} \right] dt$$

$$\Delta O = \frac{V_I}{100 \times 22.4} \times \int_0^t \left[\{ (CO\%)_0 + 2 \times (CO_2\%)_0 \} \times \frac{(N_2\%)_I}{(N_2\%)_0} - \{ (CO\%)_I + (CO_2\%)_I \} \right] dt$$

ここで、ΔC：反応したカーボン量 (mol)，ΔO：還元した酸素量 (mol)，V_I：反応ガス流量 (NL/min)，(CO%)_I，(CO₂%)_I，(N₂%)_I：反応前の CO，CO₂，N₂ それぞれのガス組成 (vol%)，(CO%)₀，(CO₂%)₀，(N₂%)₀：反応後の CO，CO₂，N₂ それぞれのガス組成 (vol%)，t：反応時間 (min) を示す。また、反応後ガスの窒素濃度については、便宜上 100% から CO および CO₂ の分析値を引くことで求めた。反応後の CIC は重量測定および化学分析を行い、残留した

Table 4. Chemical composition of CIC (mass%).

Sample	C	T.Fe
CIC1	86.5	0.6
CIC2	78.3	9.0
CIC3	59.0	26.6
CIC4	45.4	40.5
CIC5	59.9	26.5
CIC6	61.9	24.4
CIC7	61.3	25.8
CIC8	60.3	27.2
CIC9	63.4	23.0
CIC10	65.2	22.5

Fig. 1. Schematic illustration of under-load reduction test system.

Fig. 2. Gas composition of experimental conditions.

カーボン量を定量化した。
CIC 単味および CIC と焼結鉱の混合状態における CIC の反応特性を評価するとともに反応後のコークスの強度を評価するため、荷重軟化試験装置に比べて試料容器の大きい

Fig. 3. Schematic illustration of high temperature reduction test system.

Table 5. Test conditions in the high temperature reduction test.

Test No.*	CIC	Sample weight(g)		
		CIC	Coke	Sinter
S-1	—	—	168.8	—
S-2	CIC5	204.6	—	—
S-3	CIC6	206.4	—	—
S-4	CIC7	205.8	—	—
S-5	CIC8	203.4	—	—
S-6	CIC9	205.7	—	—
S-7	CIC10	203.0	—	—
M-1	—	—	30.6	417.5
M-2	CIC5	28.1	10.6	404.3
M-3	CIC6	26.8	9.9	404.9
M-4	CIC7	27.0	10.0	405.5
M-5	CIC8	28.5	10.8	405.1
M-6	CIC9	25.8	10.2	405.4
M-7	CIC10	24.3	10.7	405.1

*S: Single coke or Single CIC, M: Mixture of CIC, coke and sinter

Fig. 3に示す反応試験装置を用い、Fig. 2に示したガス組成で反応試験を行った。試料は $\phi 80\text{ mm} \times 100\text{ mmH}$ のアルミナをつばにTable 5に示す所定量のCIC、室炉コークスおよび焼結鉱を充填した。使用した焼結鉱は8~12 mm、コークスは19~20 mm、CICは乾留した成形物(6 cc, $30 \times 25 \times 15\text{ mm}$)をそのまま使用した。ガス量は18.1 NL/minとした。昇温速度は900°Cまでは5.0°C/min、900~1100°Cは2.0°C/min、1100~1200°Cでは5.0°C/minとした。

CICの強度はI型試験機($\phi 130\text{ mm} \times 700\text{ mm}$)を用いて、所定の回転数で回転強度試験を行い、試験後の所定粒度での残存率で評価した。おもに600回転後での10 mm篩い上重量の供試重量に対する百分率を指数 $I(600/10)$ として評価した。

3. 実験結果および考察

3・1 鉄鉱石の配合比率がCIC反応挙動に及ぼす影響

鉄鉱石の配合比率の異なるCIC (CIC1~CIC4)について、鉄鉱石配合比率と強度の関係をFig. 4に示す。

CIC1~CIC4は同じ石炭配合だったが、鉄鉱石の配合比率が高い方が、乾留後のCICの強度が低くなっている。Nomuraらも微粉鉄鉱石添加量の増加に伴い、乾留後の成形

Fig. 4. Effect of blending ratio of iron ore on CIC strength.

Fig. 5. Effect of blending ratio of iron ore on reaction rate of CIC.

物の強度が低下することを報告している¹⁴⁾。特に鉱石を47.5 mass%添加したCICでは、 $I(600/10)$ が20程度と著しく低い。鉱石として添加した鉄は、乾留前にはほぼ Fe_2O_3 であったが、乾留後には金属化率が80%程度にまで還元されており、原料中の鉄鉱石の比率が高くなると、還元反応で鉄鉱石の周囲の炭素を消費すること、石炭の熔融性が低下すること^{15,16)}および乾留によりコークス化して強度を発現する炭素質の比率が低下することなどでCICの強度が低下したと考えられる。

つぎに、ガス化反応が開始する温度に及ぼす鉄鉱石配合比率の影響を検討するため、原料中の鉄鉱石配合比率の異なるCIC (CIC1~CIC4)を用いて1200°Cまで荷重軟化試験を行った。Fig. 5に温度とコークスのガス化反応速度の関係を示す。鉄鉱石を含まないCIC1に比べて鉄鉱石を配合したCICでは、CIC4~2の順に低温からガス化反応を検知しており、鉄鉱石配合比率が高いほど低温からガス化反応が起こっていることがわかる。Fig. 6に本試験でのCICの最終的な反応率と鉄鉱石配合比率の関係を示す。1200°Cでの反応率はCICによって異なっており、鉄鉱石配合比率が高いほどガス化反応の反応率が高くなっている。Fig. 5に示すガス化反応速度からガス化反応の開始温度を定量化した。今回の試験条件では、分析計の分解能から 1×10^{-5} (1/s)程度が検出限界と考えられるが、低温での測定結果にはばらつきがあったため、反応速度が 2×10^{-5} (1/s)となる温度を反応開始温度とした。Fig. 7に原料中の鉄鉱石配合比率と反応開始温度の関係を示す。原料中の鉄鉱石配合比率が高い方が、

Fig. 6. Effect of blending ratio of iron ore on reaction ratio of CIC.

Fig. 7. Effect of blending ratio of iron ore on reaction beginning temperature of CIC.

反応開始温度は低くなっているが、その関係は直線的ではなく、鉄石の配合比率が高くなると Fig. 7 の傾きが小さくなる傾向があった。Nomura らもコークス中 T.Fe が高いほど反応開始温度が低下することを報告している¹⁴⁾。鉄石を含まない CIC1 の反応開始温度は 950°C であり、鉄石の配合比率 28.5 mass% の CIC3 では反応開始温度が約 150°C 低下している。また、荷重軟化試験と同様の試験条件で反応試験を行い、その際のコークスおよび CIC の重量変化を測定した結果、試料の重量減少が 0.1 mass% となった温度は、室炉コークス 970°C に対して鉄石の配合比率 28.5 mass% の CIC3 では 140°C 低い 830°C であった。鉄石を含まない CIC1 と室炉コークスでは若干反応性が異なるが、原料中に鉄石を含まないコークスもしくは CIC と比較して鉄石の配合比率 28.5 mass% の CIC3 では 140~150°C 低温からガス化反応が開始していることがわかった。

荷重軟化試験での反応開始温度と鉄石配合比率の関係から、鉄石の配合比率が高い方が反応開始温度を低温化できることがわかったが、高炉での使用を考えた場合、乾留後の強度も重要である。室炉コークスでは、 $I(600/10)$ が 80 以上であるのに対して鉄石を 47.5 mass% 添加した CIC4 では $I(600/10)$ が 20 程度と著しく低く、高炉での使用は困難と考えられる。双方を考慮すると、今回試験に使用した CIC では、鉄石配合比率 28~29 mass% が妥当であると考え、以降、この条件で鉄石種および石炭性状の影響を検討した。

Fig. 8. Comparison of strength before reaction between four kinds of CIC.

Fig. 9. Comparison of reaction ratio between conventional coke and four kinds of CIC (reaction without sinter).

3・2 鉄石種が CIC 反応挙動に及ぼす影響

通常、原料中のバインダー添加率により乾留後の CIC の強度は異なる^{11,12)}。鉄石種の影響を比較するため、バインダー添加率 7 mass% 一定の条件で製造した CIC (CIC5~CIC8) を用いて反応試験を行い、反応性および反応後強度について検討した。Fig. 8 に実験に使用した CIC の反応前強度を示す。鉄石 D を使用した CIC8 は、他の CIC に比べて反応前強度が高くなっている。

Fig. 3 に示す反応試験装置で CIC および室炉コークスを Table 5 に示す S-1~5 の条件で装入し、高炉を模擬したガス組成および温度条件 (Fig. 2 の実線の条件) で 1200°C まで反応させる試験を行った。本試験での反応率を Fig. 9 に示す。図中の反応率は、反応前後 CIC の重量および化学分析値からカーボン収支により求めた。CIC の反応率は、室炉コークスに比べて高くなっている。また、鉄石種の異なる CIC 間で比較した場合、鉄石 B を用いた CIC6 が最も反応性が高く、鉄石 D を用いた CIC8 が低くなっていた。鉄石中の鉄含有率が異なるため、CIC 中の鉄の含有量は 24.4~27.2 mass% となっているが、鉄石 D を用いた CIC8 が鉄の含有量が最も多くなっている。したがって、上記の鉄石種による差異は CIC 中の鉄含有率以外の影響によるものと考えられる。

上記の試験と同様のガス組成および温度条件で、焼結鉄と室炉コークスもしくは焼結鉄と室炉コークスと CIC を混合した試料を用いて、Table 5 に示す M-1~5 の条件で反応試験を行った。焼結鉄中に混合したカーボン量は 100 kg/t-p

相当とし、CICを混合する場合は、室炉コークスとCICのカーボン量が1:2になるように混合した。Fig.10に1200℃まで反応させた試験における各試料の反応率を示す。この図の反応率は装入した全カーボン量を基準として求め、室炉コークスおよびCICそれぞれの寄与を示したものである。焼結鉱と混合した条件であるため、Fig. 9に示すコークスのみを反応させた場合に比べて反応率は高くなっている。Fig.10において使用したコークス種による違いを比較すると、室炉コークスに比べてCICを混合して用いた条件で反応率が高くなっている。CICの鉱石種の違いでは、B鉱石を用いたCIC6が最も反応率が高い結果となった。また、試料中の焼結鉱の還元率は、Fig.11に示すように室炉コークスのみを用いた場合に対して室炉コークスおよびCICと混合したもので高くなっており、焼結鉱の還元も促進されていることが分かった。

Fig.12にCICの原料として使用した鉱石の平均粒径とTable 5に示す試験S-1~5でのCICの反応率の関係を示す。鉱石粒径が小さい方が炭素質との界面積が大きく、反応性が高いと予測されるが、Fig.12ではそのような関係はみられない。

Fig.13にCICの原料として使用した鉱石の気孔径分布を示す。またFig.14に実験に使用したCICの気孔径分布の測定結果を示す。Fig.14では、比較のため鉱石を含まないCIC1での測定結果をあわせて示す。鉱石を含まないCIC1

Fig. 10. Comparison of reaction ratio between conventional coke and four kinds of CIC (reaction with sinter).

Fig. 11. Reduction ratio of sinter after high temperature reduction test.

と比較するため、CIC中のカーボン量1gあたりの気孔量を示している。鉱石を含むCIC5~CIC8では、鉱石を含まないCIC1と1μm以下の気孔量が大きく異なっている。詳細は後述するがFig.21に示すように石炭を変えても鉱石種が同じであれば0.1μm以下の気孔量はほぼ一致していることから、CICでの鉱石種の違いは0.1μm以下の気孔量に影響している。一方、0.1μmの気孔を最も多く含む鉱石Bを使用したCIC6で0.1μm以上の気孔量が多くなっている。

Fig.15にCIC中の0.1μm以下の気孔量とTable 5に示す試験S-1~5でのCICの反応率の関係を示す。鉱石粒径が小さいCIC5を除いてCIC中の0.1μm以下の気孔量が多いほど反応率が高くなっていることがわかった。

Fig.16にCIC中の0.1μm以下の気孔量とガス化反応の開始温度の関係を示す。原料石炭の揮発分が比較的高いCIC5~CIC8では、CIC中の0.1μm以下の気孔量が多い方がガス化反応の開始温度が低くなることがわかった。

Fig. 12. Relationship between reaction ratio and iron ore size.

Fig. 13. Pore size distribution of iron ore.

Fig. 14. Pore size distribution of CIC.

Fig.13より原料鉱石において $0.1\mu\text{m}$ 以下の気孔量は鉱石 $B>$ 鉱石 $C>$ 鉱石 $D>$ 鉱石 A の順に少なくなっている。比較的鉱石粒径の近いCIC6~8を比較した場合、原料鉱石中の $0.1\mu\text{m}$ 以下の気孔量が多い方がCIC中の $0.1\mu\text{m}$ 以下の気孔量も多くなっている。したがって、原料の石炭性状および鉱石粒径にもよるが、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の気孔を多く含む鉱石を使用した方がCICの反応性は高いと考えられる。一方で同じ鉱石を使用した場合の反応性に及ぼす鉱石粒径の影響は検討できておらず今後の課題である。

上記の反応試験後のコークスを用いてI型強度を測定し、反応後強度を評価した。反応率と反応後強度の関係をFig.17に示す。Nomuraらも報告しているように反応率が高い方が反応後強度は低くなっている²⁾。鉱石Aを用いたCIC5と鉱石Bを用いたCIC6を比較すると、ほぼ同じ反応率でも鉱石Bを用いたCIC6の方が反応後強度は高いことがわかった。 $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ の等温の条件下で $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 雰囲気

Fig. 15. Effect of pore volume of CIC under $0.1\mu\text{m}$ on reaction ratio.

Fig. 16. Effect of pore volume of CIC under $0.1\mu\text{m}$ on reaction beginning temperature.

気のガスと反応させた室炉コークスの結果もFig.17にあわせて示す。本試験における室炉コークスの反応率と反応後強度の関係は従来の知見¹⁷⁾ともほぼ一致する。Fig.17よりCICでも、製造条件によっては同じ反応率で室炉コークスとほぼ同じ反応後強度を示すことがわかった。鉱石Aの平均粒径は 0.05mm に対して鉱石Bの平均粒径は 0.43mm であり、CIC5とCIC6を比較するとCIC中の鉄の粒子数は鉱石Bを使用した方が少ない。鉱石Bを用いたCIC6が微粉の鉱石Aを用いたCIC5に比べて反応後強度が高いのは、鉱石由来の金属鉄近傍でガス化反応が優先的に進行するため、炭素質の劣化部位が限定されるためではないかと推察される。実際にFig.17での各CICの強度低下の傾きは、 $\text{CIC5}>\text{CIC8}>\text{CIC7}>\text{CIC6}$ の順に小さくなっているが、使用した鉱石の平均粒径は鉱石 $A<$ 鉱石 $D<$ 鉱石 $C<$ 鉱石 B の順に大きくなっており、反応後強度については鉱石粒径の影響が大きいと考えられる。

3・3 石炭性状がCIC反応挙動に及ぼす影響

次に石炭性状がCIC反応挙動に及ぼす影響を検討するため、石炭Cおよび石炭Dを使用し、石炭の揮発分が低い原料を用いてTable 3に示す配合条件でCIC9およびCIC10を作成した。Fig.18にCICの反応前強度を示す。同じ鉱石を使用したCIC (CIC5およびCIC6) に比べて、CIC8およびCIC9は反応前の強度が高くなっている。

前節と同じ条件でCICのみを 1200°C まで反応させた試験 (Table 5に示すS-6およびS-7) での反応率をFig.19に示す。なお、比較のため石炭の揮発分が異なる配合炭から作成したCIC5およびCIC6を用いた前出の結果を示す。同じ鉱石種を使用したCICで比較すると、CIC9およびCIC10

Fig. 18. Comparison of strength before reaction between four kinds of CIC.

Fig. 17. Relationship between reaction ratio and CIC strength after reaction.

Fig. 19. Comparison of reaction ratio between four kinds of CIC (reaction without sinter).

Fig. 21. Pore size distribution of CIC.

Fig. 20. Comparison of reaction ratio between four kinds of CIC (reaction with sinter).

Fig. 22. Effect of pore volume under 0.1 μm on reaction ratio of CIC.

は反応率が低くなっている。また、CIC5とCIC6の関係とは異なり鉱石Bを使用したCIC10と鉱石Aを使用したCIC9の反応率はほとんど変わらない結果であった。

Fig.20に上記の試験と同様の条件で、焼結鉱と室炉コークスとCICを混合した試料を用いて反応試験 (Table 5に示すM-6およびM-7) を行った結果を示す。CICの反応率はFig.19に示すCIC単味での反応率と同じ傾向であった。

Fig.21にこれらの試験で使用したCICについて、気孔径分布を測定した結果を示す。原料と同じ鉱石Aを使用したCIC5とCIC9では0.1 μm以下の気孔量はほぼ同じであり、同じ鉱石Bを使用したCIC6とCIC10についても0.1 μm以下の気孔量はほぼ同じであった。一方で原料石炭の揮発分が高いCIC5およびCIC6と比較して原料石炭の揮発分が低いCIC9およびCIC10では10 μm以上の比較的大きな気孔の量が少なくなっていることがわかった。このことは、前述のように同じ鉱石を使用したCIC (CIC5およびCIC6) に比べてCIC9およびCIC10は反応前の強度が高い一因と考えられる。

Fig.22にCIC中の0.1 μm以下の気孔量と反応率の関係を示す。鉱石Aと鉱石Bでは粒径が異なるため単純には比較できないが、比較的高揮発分が高い石炭を使用した場合、鉱石種に依存する0.1 μm以下の気孔量の増加で反応率が増加する傾向がある。一方、揮発分17.8~18.5 mass%の石炭を使用したCICでは、CIC中の0.1 μm以下の気孔量によらず反応率はほとんど同じであった。CICの原料石炭の揮発

Fig. 23. Relationship between reaction ratio and CIC strength after reaction.

分が10 μm以上の比較的大きな気孔の量に影響しており、揮発分が低い原料を使用した場合、10 μm以上の気孔量が少なくCIC粒内でのガス拡散が阻害されるためFig.22に示すように揮発分の高い石炭を使用した場合よりも反応性が低く、かつ0.1 μm以下の気孔量の影響も現れないと考えられる。

Fig.23にCICの反応率と反応後強度の関係を示す。揮発分17.8~18.5 mass%の石炭を使用したCIC (CIC9およびCIC10) では、Fig.18にも示したとおり反応前の強度は高い。一方で、反応率10%以上では、CIC6と比較して同じ反応率での反応後強度が低くなった。比較的高揮発分(28.6 mass%)の石炭と0.1 μm以下の気孔量が多い鉱石を使用したCIC (CIC6)が反応しても強度が低下しにくい結果であった。

4. 結言

原料である鉱石の配合比率、鉱石種および石炭性状の異なるフェロコックス(CIC)を製造し、高炉を模擬した反応条件での反応試験を行い、反応率および反応後強度に及ぼす影響を検討し、以下の知見を得た。

(1) 鉱石の配合比率の高いCICの方が低温からガス化反応が起こる。鉱石Aを用いた場合、鉱石比率28.5 mass%を含むCICは、鉱石を含まないCICに比べて約150°C低温から反応が開始する。

(2) CICは室炉コークスに比べて同じ反応条件での反応率が高く、反応性が高い。特にVM28.6 mass%と比較的揮発分の高い石炭と0.1 μm 以下の気孔が多い鉱石を配合したCICの反応性が高い。

(3) CICのガス化により、隣接する焼結鉱の還元が促進されることを確認した。

(4) 高反応性のCICでも、製造条件によっては同じ反応率で室炉コークスとほぼ同等の反応後強度を示す。

なお、本研究の一部はNEDO事業「エネルギー使用合理化技術戦略的開発」の一環として行われたものであり、ここに謝意を表します。

文 献

1) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue:

- Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 2) S.Nomura, K.Higuchi, K.Kunitomo and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 813.
- 3) K.Kobayashi and T.Okuhara: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1123.
- 4) Y.Ujisawa, K.Nakano, Y.Matsukura, K.Sunahara, S.Komatsu and T.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 1015.
- 5) H.Nogami, T.Yamamoto and K.Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 319.
- 6) T.Ariyama, M.Sato, T.Sato, S.Watakabe and R.Murai: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 114.
- 7) T.Sato, T.Yamamoto, H.Fujimoto, T.Anyashiki, M.Sato and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 5.
- 8) K.Fukada, I.Shimoyama, M.Asanuma, T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Yamamoto, T.Ariyama and K.Hanaoka: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 842.
- 9) T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Yamamoto, I.Shimoyama and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 122.
- 10) H.Fujimoto, T.Yamamoto, T.Anyashiki, I.Shimoyama and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 893.
- 11) H.Fujimoto, T.Yamamoto, T.Anyashiki, I.Shimoyama and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 86.
- 12) T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Sato, T.Yamamoto, K.Takeda and M.Sato: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 742.
- 13) S.Watakabe, K.Takeda, H.Nishimura, S.Goto, N.Nishimura, T.Uchida and M.Kiguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 901.
- 14) S.Nomura, K.Higuchi, K.Kunitomo and M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 746.
- 15) N.Kannari, K.Takakusagi, J.Ozaki, Y.Harada, D.Anraku and H.Fujimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 249.
- 16) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 849.
- 17) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.