フェロコークスの反応挙動と高炉内評価

山本 哲也*・佐藤 健*・藤本 英和*・庵屋敷 孝思*・深田 喜代志*
佐藤 道貴*・武田 幹治*・有山 達郎*²

Reaction Behavior of Ferro Coke and Its Evaluation in Blast Furnace

Tetsuya YAMAMOTO, Takeshi SATO, Hidekazu FUJIMOTO, Takashi ANYASHIKI, Kiyoshi FUKADA,
Michitaka SATO, Kanji TAKEDA and Tatsuro ARIYAMA

Synopsis : In recent years, the reduction of CO₂ emissions and the stable supply of raw materials are two major issues for the steel industry. Low reducing agent operation in the blast furnace is required to reduce CO₂ emissions in ironmaking. As a mean of realizing low reducing agent operation with using low-grade raw materials, ferro coke characterized by high coke reactivity is considered to be useful. Theoretical and experimental studies were carried out to verify the effect of the ferro coke usage on reaction behavior in blast furnace.

Investigation of CO₂ reactivity at the simulated blast furnace condition revealed that the initial temperature of CO₂ reaction of ferro coke is lower than the temperature of conventional coke. At the temperature of over 1100°C, the deterioration of ferro coke strength after reaction was depressed because the reaction occurred preferentially at the surface of the ferro coke.

The coke and ferro coke strength after reaction was estimated based on the experimental results with the two-dimensional mathematical model of the blast furnace. The average coke strength of ferro coke and conventional coke with charging of ferro coke (100 kg/t) was little less than the coke strength without ferro coke charging. It is predicted that the carbon saving with charging of ferro coke (100 kg/t) is about 6% in comparison to without ferro coke charging.

Key words: global warming; ferro coke; high reactivity coke; ironmaking; catalyst; blast furnace.

1. 緒言

現在、製鉄業においては地球温暖化に代表される環境問題への対応が必須となっており、排出CO₂の削減は重要な課題となっている。さらに、近年の新興国における旺盛な鉄鋼需要を背景に、高品位原料の入手は今後ますます困難になることが予想される。これらの状況に対応するためには、劣質原料を多量に使用しつつ、CO₂の排出も低減できる技術の確立が不可欠である。一方、高炉の主要な還元材であるコークスは、高炉内での通気・通液性確保の観点からも高炉製鉄法の基盤をなすものであるが、日本国内におけるコークス炉は、大半が1960~70年代の高度成長期に建設されたものであるため、老朽化が著しく進行している。現行の室炉式コークス製造法は、主として強粘結炭を使用せざるをえないという資源制約や、室炉式コークス炉特有の環境問題への対応など多くの課題を抱えており、それらの問題に対応できる新しいコークスの製造技術の開発が望まれている。これらの課題を解決するための手段の一つとして、近年、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を著者らは提案している。

上記の革新的原料の一形態であるフェロコークス¹⁻³⁾は、鉄の触媒効果により通常の室炉コークスに比べて、低温からの反応が期待でき、高炉装入物として使用することで熱保存帯温度の低下を介した還元材比低減効果が期待できる⁴⁻¹²⁾。

本報告では、このフェロコークスの特徴について整理し、適正な製造条件、ならびに実験室規模で製造したフェロコークスと室炉コークスについて反応試験により反応挙動を系統的に調査し、高炉2次元モデルにより高炉内での反応挙動を推定した。また、これらの結果のに基づき、新たなフェロコークス製造プロセスを提案し、高炉におけるフェロコークス使用時の炭材削減効果について試算したので、これを報告する。

2. CICの概念と特徴

本報告で使用するフェロコークスは、高炉用原料として従来から使用されている焼結鉱やコークスとは異なる新しい塊成化原料である。特に、高炉での機能を大きく改善する目的で、形状および使用方法に特徴があり、本稿では

平成23年3月24日受付 平成23年6月15日受理 (Received on Mar. 24, 2011; Accepted on June 15, 2011)

* JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama Hiroshima 721-8510)

* 2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

Fig. 1. Conception of Carbon Iron Composite compared with conventional burden.

Carbon Iron Compositeと呼び、以下、CICと記す。Fig. 1にCICの概念を示す。近年、炭材内装鉱(Carbon composite)、金属鉄を含有した部分還元焼結鉱(Partially reduced sinter)など、複合的な高炉原料が提案されている^{13,14)}。コークス、焼結鉱などの従来原料は強度、還元性など特定の性状を強化したものであるのに対し、これらの複合的な原料は炭材と酸化鉄が共存、あるいは金属鉄を部分的に含有した酸化鉄の構造であり、還元促進、高炉内での還元負荷軽減が期待できる。Fig. 1に示すように、CICは、石炭と粉状鉄鉱石を混合し、ブリケット化した塊成物を乾留することで得られ、微細な金属鉄を分散した状態で含有する成型コークスとなる。このため、高炉での使用時には、金属鉄を含有することで触媒効果によるCO₂ガスとの反応性の向上効果と、金属鉄装入効果の双方を達成しうる特徴をもつ。また、高炉用原料として使用するため、乾留後のCICは所定の強度品位を満たすことが要求されるが、連続式成型コークス製造プロセス¹⁵⁾と同様に、原料をいったん、加圧成型することにより、重力装入式の室炉コークス炉と比較すると、原料粒子間の距離を縮めることが可能であり、鉄鉱石の配合率を増加させることや粘結性の悪い非微粘炭の配合率を増加させることが可能である。したがって、従来の室炉式コークス炉に比べて、原料制約を緩和できる可能性がある。

一方、CICは、鉄鉱石と石炭を混合したブリケットを使用するため、適正なヒートパターンでの加熱が必要となる。例えば、連続式成型コークス製造プロセスでは、石炭のみを原料として使用するが、400℃以下でのブリケットの膨れと400~800℃での半成コークスの収縮がブリケットの割れの原因となることが報告されている¹⁵⁾。Fig. 2はCICを模擬した鉄鉱石と石炭の混合物を加熱したときの表面温度と最大熱応力の関係を計算した結果である。既報¹⁶⁾にて報告した計算方法をもとに、不活性原料として鉄鉱石を使用し、成型物として18ccの大きさのブリケットを想定し

Fig. 2. Effect of heating rate on maximum thermal stress.

Fig. 3. Relationship between temperature and reduction ratio of CIC.

て計算した。石炭と鉄鉱石の割合は、質量比で7:3とした。ブリケットの比熱、密度および熱伝導率は、石炭とヘマタイト鉱石の文献値¹⁶⁻¹⁹⁾を荷重平均した値を用い、比熱は0.84~2.06 (kJ/kg K)、密度は2930~2350 (kg/m³)、熱伝導率は2.6~5.4 (W/m K)とした。Fig. 2に示すように、石炭の収縮に伴い、550~630℃で熱応力にピークをもつことがわかる。昇温速度を低下させることで、最大熱応力の値を小さくすることができるため、CIC製造時には550~630℃での昇温速度をできるだけ小さくする加熱方法が必要である。

後述するCIC-Aの原料ブリケットを加熱、乾留したときの加熱温度と鉄の還元率の関係をFig. 3に示す。Fig. 3により、CIC中の鉄は、600℃までの加熱では、ほとんど還元されていないが、900℃まで加熱した場合では、鉄の還元率は90%近くに達している。したがって、CIC中の鉄の還元に伴う熱を供給することが600~900℃の範囲で必要となる可能性がある。

上記より、CICの製造では、その特徴を活かすために、加熱条件および昇温速度を制御できる新しい製造プロセスの構築が必要である。

3. 反応性評価実験

3.1 実験方法

本実験で使用するCICの製造²⁰⁻²³⁾では、Table 1に示した3種類の石炭A~Cを使用した。鉄鉱石には、Table 2に示した鉄分の高い良質なヘマタイト鉱石Aを使用した。鉱石Aの粒径は、全量0.1mm以下であった。3mm以下に粉碎

した石炭に鉱石A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6cc (30mm×25mm×18mm)の卵形もしくは18cc (39mm×39mm×18mm)の枕形に成型した。成型用原料の配合条件を、混合原料に用いた鉱石、石炭およびバインダーを合計した質量に対する各原料の割合としてTable 3に示す。バインダーには軟ピッチおよびアスファルトピッチを用いた。また、成型圧は約4~5t/cmとした。

成型物は、乾留缶（幅200×奥行き200×高さ245mm）に約3kg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、2種類のCICを製造した。この条件では、炭中温度の測定により900℃で3時間保持したことと相当する。一方、上述のCIC乾留時での鉄の還元率の測定では、窒素雰囲気下で雰囲気温度が5℃/分の昇温速度になるように制御した電気炉内で所定の温度まで加熱し、所定の温度で1時間以上保持することで得られたCIC-Aを使用した。冷却後に粉砕し、化学分析により鉄の還元率を定量化した。

室炉コークスは、倉敷No. 3およびNo. 4コークス炉で製造したコークスをサンプリングし、20±1mmに整粒して使用した。サンプリングしたコークスのドラム強度 DI_{15}^{150} は82.2(-)であり、Ash 11.2 mass%であった。

典型的な反応形態を調べるため、CIC-B 200gを、CRI測定用の装置²⁴⁾を用いて、1100℃で1時間、CO₂雰囲気中で反応させた。CRI測定試験とは、反応時間および試料形状が異なり、本試験では、乾留後のCIC-Bをそのままの形状で使用した。反応前後で、CICの成型方向において、その中心を通る断面で試料を切断し、断面の観察を行った。

室炉コークスおよびCIC-Aについて、Fig. 4に示す荷重軟化試験装置²⁵⁾を用い、Fig. 5に示したガス組成で反応試験を行った。実験中、高炉内静荷重を想定した100kPaの荷重をかけ、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、カーボンソリューションロス反応によるコークスおよびCICの反応量を定量化した。荷重軟化試験での昇温速度は900℃までは9℃/min、900~1100℃は2.3℃/min、1100℃以上では4.2℃/minであった。

$$\Delta C = \frac{V_1}{100 \times 22.4} \times \int_0^t \left[\{(\text{CO}\%)_0 + (\text{CO}_2\%)_0\} \times \frac{(\text{N}_2\%)_1}{(\text{N}_2\%)_0} - \{(\text{CO}\%)_1 + (\text{CO}_2\%)_1\} \right] dt$$

$$\Delta O = \frac{V_1}{100 \times 22.4} \times \int_0^t \left[\{(\text{CO}\%)_0 + 2 \times (\text{CO}_2\%)_0\} \times \frac{(\text{N}_2\%)_1}{(\text{N}_2\%)_0} - \{(\text{CO}\%)_1 + 2 \times (\text{CO}_2\%)_1\} \right] dt$$

ここで、 ΔC : 反応したカーボン量(mol), ΔO : 還元した酸素量(mol), V_1 : 反応ガス流量(NL/min), $(\text{CO}\%)_1$, $(\text{CO}_2\%)_1$, $(\text{N}_2\%)_1$: 反応前のガス組成(vol%), $(\text{CO}\%)_0$, $(\text{CO}_2\%)_0$, $(\text{N}_2\%)_0$: 反応後のガス組成(vol%)を示す。また、反応後ガ

Fig. 4. Schematic illustration of reduction and softening test equipment under load.

Fig. 5. Gas composition of experimental condition.

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	0.70	32	35.3	8.8

Table 2. Chemical composition of iron ore (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

Table 3. Blending conditions of raw materials and chemical composition of CIC.

Sample	Blending ratio of raw materials(mass%)					Briquette size	Chemical composition of CIC after carbonization (mass%)	
	Coal A	Coal B	Coal C	Ore A	Binder		C	T.Fe
CIC-A	45.6	19.5	-	27.9	7.0	6cc	59.9	26.5
CIC-B	-	-	60.0	40.0	0.0	18cc	50.6	34.9

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。反応後のコークスおよびCICは重量測定および化学分析を行い、残留したカーボン量を定量化した。

焼結鉾中でのCICの反応挙動および反応後の圧潰強度を調査する目的で、Fig. 4に示すように焼結鉾中にCIC-Aを1個入れた条件でも荷重軟化実験を行った。本条件では、CIC-A 7.5 gに対して焼結鉾120 gを容器内に入れており、CIC 105 kg/t-p相当の条件である。焼結鉾および床敷コークスは5~6 mm、アルミナ球は10 mmのものを使用した。焼結鉾は、実機で製造したものをサンプリングして使用した。通常、焼結鉾の溶け落ちまで実験を行うが、CICの反応率などを調べるため、640~1228°Cの試料温度に到達した時点で冷却を開始する途中止め試験も実施した。

荷重軟化試験では、反応温度およびガス組成が変化するため、温度一定の条件(900~1100°C)においてCO 80 vol%+CO₂ 20 vol%の雰囲気中で所定の時間反応させた際の反応速度を熱天秤で測定した。また、荷重軟化試験と同様の昇温条件およびガス組成の条件で1000°Cまでの反応試験を行い、その際の重量変化を測定する実験も行った。

CICおよび室炉コークスの強度はI型試験機(φ130 mm×700 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回転後の10 mm篩い上重量の供試重量に対する百分率を指数 I_{10}^{600} として評価した。CICおよび室炉コークスについて、反応後強度を評価するため、970~1250°Cの温度一定の条件でCO 30 vol%-CO₂ 30 vol%-N₂ 40 vol%の雰囲気での反応試験を行った。それぞれの条件で反応時間を変えて反応率を変化させ、反応率と反応後強度の関係を調査した。

3・2 反応試験後での断面観察結果

典型的な反応形態を調べるため、CIC-Bを、1100°Cで1時間、CO₂雰囲気中で反応させた。このときの反応率は26.6%であった。Fig. 6に反応試験前後でのCIC-Bの断面写真を示す。反応後のCIC-Bは、反応により表面から炭素を主とする基質部が消失しており、反応前と比較して小さくなっている。また、反応後のCIC-Bでは、表面側に反応により基質部が劣化したとみられる部分があり、中心側にはあまり反応が進行していないとみられる部分があるが、その境界が明確であり、いわゆるトポケミカルな反応形態をとっていることがわかる。

3・3 反応開始温度の測定結果

CICの反応開始温度を測定するため、CIC-Aと室炉コークスについて、CIC-Aもしくは室炉コークス単味での荷重軟化試験を行った。Fig. 7に反応温度とコークスの反応率の関係を示す。装入した炭素の0.1 mass%が反応した温度を反応開始温度として整理した結果、CIC-Aの反応開始温度は824°C、一方、室炉コークスでは973°Cであった。熱天秤によりCIC-Aと室炉コークスの反応速度を測定した結

Fig. 6. Cross-sectional view of CIC before and after reaction.

Fig. 7. Comparison of reaction beginning temperature between CIC and conventional coke.

Fig. 8. Comparison of reaction rate between CIC and conventional coke.

果をFig. 8に示す。室炉コークスに比べて、CIC-Aでは30倍程度、反応速度が速くなっていることがわかった。

荷重軟化試験と同様の試験条件で1000°Cまで反応試験を行い、その際の重量変化を測定した結果をFig. 9に示す。0.1 mass%の重量減少となった温度は、室炉コークス970°Cに対してCIC-Aで830°Cと荷重軟化試験での測定結果とほぼ同様の結果となった。

したがって、反応ガス組成などにも影響を受けるが、鉾石比率27.9 mass%のCIC-Aでは室炉コークスに比べて約150°C低温から反応を開始することがわかった。

Fig. 9. Changes in weight of CIC and conventional coke.

Fig. 10. Relationship between temperature and reaction ratio of CIC.

Fig. 11. Comparison of compressive strength of CIC between before reaction and after reaction.

3・4 反応後強度の測定結果

詳細は後述するが、CICは高炉で焼結鉱中に混合した状態で使用することを想定しており、反応しても高炉内の荷重に耐えうる強度を有することが必要である。そこで、焼結鉱中のCICの反応率および圧潰強度について調査するため、焼結鉱の充填層中にCIC-A1個を入れた条件で、上記の荷重軟化試験を行った。

本試験での加熱温度とCIC-Aの反応率の関係をFig.10に示す。本試験では、より高温まで反応させたほうが反応率は高くなっており、焼結鉱の溶け落ち後まで実験した結果ではその反応率は52%であった。Fig.11に荷重軟化試験前後でのCICについて圧潰強度を測定した結果を示す。焼結鉱の溶け落ち後でも、CICの圧潰強度は0.5 kN/p以上であった。高炉内でのコールドボンドペレットのサンプリング結果より、98 N/p程度の圧潰強度があれば高炉内での静的な荷重下で形状を保っていることが報告されている²⁶⁾。したがって、本実験に使用したCIC-Aであれば、融着帯下端においても高炉内での静的な荷重に耐えうる強度を有していると考えられる。

Fig. 12. Relationship between reaction ratio and strength after reaction.

Fig. 13. Comparison of $\Delta I_{600} / \Delta(\text{Reaction ratio})$, slope of Fig. 12, between CIC and conventional coke.

高炉内でのコークスの品質として、粉発生抑止の観点から回転強度による反応後強度の評価が行われている。CIC-Aおよび室炉コークスについて、上述の反応後強度を評価するため、温度一定の条件で反応試験を行った。それぞれの条件で反応時間を変えて反応率を変化させ、反応率と反応後強度の関係を調査した。Fig.12に実験結果を示す。CIC、室炉コークスのいずれの試料においても、反応率が高いほうが反応後強度は低くなっている。しかしながら、Fig.12の傾きである反応率1%増加に対する強度の低下は、試料および反応温度により異なっていることがわかる。

3・5 CICの反応後強度についての考察

コークス塊内での反応率分布についての検討により、反応性が高いほど、反応温度が高いほどコークス塊表面近傍でのガス化が支配的となり、いわゆるトポケミカルな反応形態を示すことが報告されている²⁷⁾。CIC-Aと室炉コークスについて、Fig.13に反応率1%増加に対する回転強度の変化と反応温度の関係を整理した結果を示す。CIC-Aでは、反応温度が高いほうが反応率1%増加に対する強度低下が小さくなっている。また、1100°C以上の温度では、室炉コークスに比べてCIC-Aのほうが反応率1%増加に対する強度低下が小さくなっていることがわかった。

CIC-Bでの反応後の断面観察結果と同様に、CIC-Aでも、室炉コークスに比べて反応性が高いため、トポケミカルな反応形態となりやすい、と考えられる。冷間での回転強度では、室炉コークスに比べてCIC-Aの強度は低いものの、少なくとも1100°C以上の温度では反応劣化が粒子表面に限定されるため、反応率の増加に対する強度低下が、室炉コークスより小さくなると考えられる。

4. 高炉内挙動の検討

高炉操業に及ぼすCIC使用の影響を高炉2次元モデル²⁸⁾により推定した。CIC-Aを高炉で使用した場合を前提に、上記の実験結果に基づきベース条件に対してガス化開始温度が150°C低下するとして、炉内状況を予測した。計算条件および結果をTable 4に示す。ここでTable 4のCaseに示すRARはCIC rateを含むが、CIC rateはCIC-Aに相当する鉄を26.5 mass% 含んだ値で示した。高炉内での鉱石および鉄の温度分布をFig.14に示す。ガス化開始温度を1050°Cとしたベース条件に対して、同温度を900°Cとしたケースでは、シャフト部の温度が低温化し、1000°Cまでの等温線が下方に移動している。一方、融着帯下端に相当する1400°Cの等温線は、上方に移動し、Table 4に示すように、溶銑温度は上昇する結果となった。Fig.15に無次元半径0.75の位置における、高炉の高さ方向での温度分布およびコークスのソリューションロス反応($C+CO_2=2CO$)、溶融還元反応($FeO+C=Fe+CO$)の反応速度分布を示す。Fig.15より、高さ方向の温度勾配が小さくなる領域の温度、いわゆる熱保存帯温度は約150°C低下している。また、コークスのガス化開始温度の低温化に伴いソリューションロス反応は

Table 4. Calculation conditions and results with the 2-dimensional blast furnace model.

Calc. conditions	Base	Case
Coke rate(kg/t-p)	368	266
Pulverized coal rate(kg/t-p)	126	126
CIC rate(kg/t-p)	-	101
Reducing agent rate(kg/t-p)	494	493
Thermal reserve zone temp.(°C)	1050	900
Results	Base	Case
Hot metal Temp.(°C)	1502	1511
Production(t/d)	12250	12340

Fig. 14. Effect of reaction beginning temperature on a temperature profile in a blast furnace.

増加するが、鉱石の還元も低温から進行し、融着帯下端に相当する1400°Cでの鉱石の還元率が上昇するためFeOとの溶融還元反応は減少している。結果として、間接還元率が上昇し、Fig.14およびTable 4に示したように融着帯下端位置の上昇および溶銑温度の上昇が得られた。

次に、計算結果に基づいて、高炉の高さ方向でのコークスおよびCICの反応率を検討した。高炉内ではCICが室炉コークスに優先して反応する^{10,11)}とし、荷重軟化試験の結果から、融着帯下端におけるCICの反応率を52%と仮定した。また、溶融還元反応は溶融FeOとの接触が律速していると仮定し、反応速度は、室炉コークスとCICで同じであるとした。これらの仮定に基づいて、室炉コークスおよびCICの高さ方向での平均反応率を求めた結果を、ベース条件と比較してFig.16に示す。上述のようにソリューションロス反応は増加するが、溶融還元反応は減少し、CICおよび室炉コークスを合わせた平均反応率は、反応開始温度の低温化によりベース条件に比べて小さくなる。

各位置での温度とCICおよび室炉コークスそれぞれの反応率の変化に基づいて、Fig.13より強度低下を推算した。ただし、室炉コークス、CICとも反応率増加に対する強度の低下は、970°C以下および1250°C以上の温度では一定とした。Fig.16に高炉の高さ方向でのコークスおよびCICの

Fig. 15. Changes in gas temperature and reaction rates with the CIC charging.

Fig. 16. Changes in reaction ratio and estimated coke strength with the CIC charging.

平均強度の推測推移を示す。コークスのガス化開始温度の低温化に伴い、ソーレションロス反応の反応位置が上方に移るため、強度低下が起こる位置も上方にずれる。Fig.17に強度低下について、コークスのソーレションロス反応および溶融還元反応、それぞれの反応による寄与を示す。ガス化開始温度を低下させた場合、ソーレションロス反応量がベース条件に比べて増加するので、コークスおよびCICのソーレションロス反応による強度の低下は、ベース条件に比べて大きくなるが、溶融還元による反応量はベース条件に比べて大きく減少するので、両方の反応による強度低下は減少する結果となった。一方、溶融還元反応では、ソーレションロス反応に比べて、コークスの強度低下が、小さくなるとの報告²⁹⁾もあり、溶融還元反応による強度低下については、今後、精査する必要がある。

5. 製造プロセスと炭材削減効果

上述の検討結果を基に提案したCIC製造プロセスおよび高炉でのCIC使用方法の概要をFig.18に示す。原料となる

Fig. 17. Comparison of estimated strength change ΔI_{10}^{600} between with the CIC charging and without the CIC charging.

鉄鉱石と石炭は、粉碎、予熱、混合した後、成型機を用いて加圧成型することで、鉄鉱石と石炭が混合したブリケットを製造する。このブリケットをシャフト炉で加熱、乾留することでCICを製造し、高炉用還元材として、従来の室炉式コークス炉で製造したコークスとともに使用する。室炉式コークス炉と比較して、本プロセスでは、連続式成型コークス製造プロセス¹⁵⁾と同様に、加熱、乾留にシャフト炉を使用するため、プロセスを連続化することが可能であること、開口部が原料装入部と製品排出部の2カ所となるため、ガス漏れなどの環境対策を実施しやすいことなどの利点がある。

CICのような高反応性のコークスと通常の室炉コークスを同時に高炉で使用する場合、高反応性のコークスが優先的に反応すると考えられ、コークス層中にCICを混合した場合には、反応率の増加に伴う強度低下により、コークススリットの通気性を悪化させる可能性がある。一方、高炉でのコークスの使用方法として、鉱石層中に小塊コークス

Fig. 18. Process flow for the CIC production and charging method in blast furnace.

Fig. 20. Typical process flow and carbon saving effect of CIC.

Fig. 19. Effect of CIC size on void fraction ε of mixture between sinter and CIC.

を多量に混合することで、鉱石の還元性を向上させるとともに、融着帯での通気改善を図る技術が開発されている²⁵⁾。これらの知見をもとに、高炉内でのCICの使用法としては、鉱石層中に混合して使用することを想定している。高炉内ではCICがその高反応性、かつ低温から始まるソリューションロス反応を活かして鉱石還元反応の促進と、保存帯温度制御を担い、通常の室炉コークスが通気・通液性を確保する機能分化の考えである。よって、CICの使用比率は高炉内のソリューションロス反応に相当する80~100 kg/t-pが適切と推測される。

鉱石層中にCICを混合して使用する場合について、適正なCICの粒径について検討した。Fig.19に5 mm以上の焼結鉱とCICとの混合物について、Yamadaらの方法³⁰⁾に基づいて空隙率を試算した結果を示す。5 mm以下の粉を除去した条件では、CICの粒径は、10~25 mmとした場合にCICと焼結鉱を混合した場合の空隙率が最も高くなっており、焼結鉱と同程度の大きさとするのがよいと考えられる。

Fig.20にCIC製造プロセスを組み込んだ製鉄プロセスのフロー図を示す。緒言で述べたように、今後、コークス炉の老朽化が進むが、全面更新は現実的でないため、高炉内反応などを考慮し、通常の室炉コークスとCICを適正な比率で併用する。このプロセス構成を前提に、CIC使用時の製鉄プロセス全体での炭材削減効果について検討した。焼結機、室炉形式のコークス炉、CIC製造プロセス、そして高炉を含む製鉄全体の物質収支、熱収支に基づき所要炭材量を算出した。高炉に関してはRistモデルを用いて還元材比を推定した。ケーススタディとして、Table 4に示す二つの条件での炭材使用量について比較した。CIC使用比率は101 kg/t-pとし、基礎実験結果、高炉2次元モデルでの計算結果より高炉保存帯温度をベースの1050°Cから900°Cに設定した。Fig.20は、Table 4のベース条件に対して、CIC使用時での各プロセスでの炭材使用量の増減を示す。新プロセスであるCIC製造に伴う炭材使用量が加わるが、コークス使用量の減少に伴うコークス炉での炭材使用量の減少、およびCIC中の鉄源投入効果による焼結機での炭材使用量の減少、そして高炉の還元材比低減が大きな効果をも

たらし、製鉄全体での炭材使用量は大きく減少する。Table 4での二つの条件を比較した場合、CIC使用時にはベース条件に比べて6.1%の炭材使用量の削減効果が期待できる。これは、CO₂削減効果としても同等の効果である。

6. 結言

フェロコークス(CIC)の特徴について整理し、実験室規模で製造した室炉コークスおよびフェロコークスを用いて、各種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、高炉2次元モデルにより高炉内での反応挙動を推定し、フェロコークス使用時での炭材削減効果について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 荷重軟化試験の結果、焼結鉱中で反応したフェロコークスは反応後でも圧潰強度が0.5 kN/p程度あり、高炉内での静的な荷重には耐えられると考えられる。

(2) 鉱石比率27.9 mass%のフェロコークスでは、室炉コークスに比べて、約150°C低温からCO₂ガスとの反応を開始することがわかった。

(3) フェロコークスでは、1100°C以上の温度ではCO₂ガスとの反応でトポケミカルな反応形態を示し、室炉コークスと比較した場合、反応率の増加に対する強度低下が小さくなることがわかった。

(4) 高炉2次元モデルにより、フェロコークス使用時の高炉内挙動を推定し、ガス化開始温度の低温化に伴い、熱保存帯温度の低下効果およびソリューションロス反応の増加と熔融還元反応の減少による間接還元率の向上効果を確認した。計算結果および実験結果に基づいて、コークスおよびフェロコークスの反応後強度を推定した結果、101 kg/t-pのフェロコークス使用量では室炉コークスのみを使用した場合とほぼ同等の反応後強度であることがわかった。

(5) フェロコークス製造プロセスおよびフェロコークスを鉱石層に混合して使用する高炉での使用法の概念を提案した。鉱石比率27.9 mass%のフェロコークスを101 kg/t使用した場合、製鉄工程において約6%の炭材低減効果があることを示した。

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) K.Kobayashi and T.Okuhara: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1123.
- 2) K.Fukada, I.Shimoyama, M.Asanuma, T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Yamamoto, T.Ariyama and K.Hanaoka: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 842.
- 3) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 849.
- 4) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue:

- Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 5) Y.Ujisawa, K.Nakano, Y.Matsukura, K.Sunahara, S.Komatsu and T.Yamamoto: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1379.
- 6) T.Ariyama, M.Sato, T.Sato, S.Watakabe and R.Murai: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 114.
- 7) S.Nomura, K.Higuchi, K.Kunitomo and M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 894.
- 8) K.Higuchi, S.Nomura, K.Kunitomo and M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 895.
- 9) T.Sato, T.Yamamoto, H.Fujimoto, T.Anyashiki, M.Sato and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 5.
- 10) S.Nomura, K.Higuchi, K.Kunitomo and M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 746.
- 11) S.Nomura, K.Higuchi, K.Kunitomo and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 813.
- 12) H.Nogami, T.Yamamoto and K.Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 319.
- 13) A.Kasai, M.Naito, Y.Matsui and Y.Yamagata: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1212.
- 14) H.Sato, S.Machida, K.Nushiro, K.Ichikawa, M.Sato, T.Ariyama and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 815.
- 15) 例え Y.Miura and T.Okuhara: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **61** (1982), 169
- 16) K.Fukada, T.Yamamoto, I.Shimoyama, T.Anyashiki, H.Fujimoto and H.Sumi: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 438.
- 17) T.Akiyama, G.Ogura, H.Ohota, R.Takahashi, Y.Waseda and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 231.
- 18) 鉄鋼熱計算用数値, 日本学術振興会, 日本鉄鋼協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1966), 29.
- 19) K.Matsubara, O.Tajima, N.Suzuki, Y.Okada, Y.Nakayama and T.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2148.
- 20) T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Yamamoto, I.Shimoyama and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 122.
- 21) H.Fujimoto, T.Yamamoto, T.Anyashiki, I.Shimoyama and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 893.
- 22) H.Fujimoto, T.Yamamoto, T.Anyashiki, I.Shimoyama and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 86.
- 23) T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Sato, T.Yamamoto, K.Takeda and M.Sato: *CAMP-ISIJ*, **22** (2009), 742.
- 24) T.Nishi, H.Haraguchi and K.Nishimoto: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **61** (1982), 1066.
- 25) S.Watakabe, K.Takeda, H.Nishimura, S.Goto, N.Nishimura, T.Uchida and M.Kiguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 26) K.Kojima, H.Kurokawa, J.Haruna, H.Yamada, T.Okada and H.Joh: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S98.
- 27) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 28) T.Sato, T.Nouchi and M.Kiguchi: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **29** (1997), 30.
- 29) A.Kasai, J.Kiguchi, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 30) T.Yamada, M.Sato, N.Miyazaki, H.Shimamura and S.Taguchi: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **6** (1974), 16.