

触媒担持高反応性コークス使用による高炉還元材比低減技術

Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency Through the Use of Catalyst-doped Highly Reactive Coke

野村 誠 治^{*(1)} 松崎 眞 六^{*(2)} 内藤 誠 章^{*(3)} 鮎川 祐 之^{*(4)}
Seiji NOMURA Shinroku MATSUZAKI Masaaki NAITO Hiroyuki AYUKAWA
 小泉 聡^{*(4)} 阿部 哲也^{*(5)} 北口 久継^{*(6)} 田原 年英^{*(7)}
Satoshi KOIZUMI Tetsuya ABE Hisatsugu KITAGUCHI Toshihide TAHARA

抄 録

高炉内反応効率向上を目的とし、触媒担持による高強度・高反応性塊コークス製造・使用技術について検討した。まず、コークスへのCa担持により反応性が向上するとともに、熱保存帯温度低下効果がある事をオフラインテストで確認した。この知見を基に、高Ca含有炭配合による高反応性コークス製造方法について検討し、従来並強度の高反応性コークス製造が可能である事を実機コークス炉で確認した。さらに、高Ca炭配合により製造した高反応性コークスを北海製鉄室蘭第2高炉で長期間連続使用し、全量高Ca高反応性コークス使用により還元材比が低減することを確認した。これらのことから、触媒担持高反応性コークスは、高炉反応効率向上を実現する上で極めて有望であると考えられた。

Abstract

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. Firstly, the addition of Ca compounds to coal before carbonization was found to considerably increase the reactivity of the coke at a low temperature range in the thermal reserve zone of a blast furnace and it was proved that the resultant coke decreases the thermal reserve zone temperature in a laboratory scale blast furnace simulator. 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, and 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.

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おり¹⁾、高反応性小塊コークス使用により実高炉で炉内反応効率が向上し²⁾、熱保存帯温度が低下する³⁾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ぬ。

しかしながら、一般に、低石炭化度非微粘結炭配合等によりコークスの反応性を向上させるとドラム強度指数は大きく低下するため、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は実現されていなかった。そこでわれわれは、コークスの化学的反応性を向上させてコークスの反応開始温度を低下させるシーズとして触媒効果に着目し、触媒担持と石炭配合調整による高強度・高反応性コークスの製造を目標とした。

ここで重要なのは、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

* (1) 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 主任研究員 Ph.D.
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3053

* (2) 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 主幹研究員 工博

* (3) 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 部長 工博

* (4) 北海製鉄(株) 製造部 マネジャー

* (5) 北海製鉄(株) 製造部 部長

* (6) 先端技術研究所 エネルギー・環境基盤研究部 主任研究員

* (7) 新日鐵化学(株) 君津製造所 副所長volatile material

しては、“乾留後コークス改質”法(図1に示すように乾留後コークスに触媒溶液を附着させる方法)と“石炭と触媒の事前混合”法(図2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り、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含まれる)が考えられるが、本検討では触媒担持法として石炭と触媒の事前混合法を対象とした。

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^{3,4)}、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。アルカリは高炉内炉壁附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

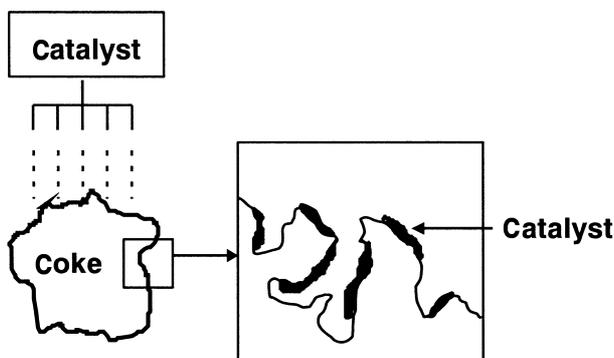


図1 乾留後コークス改質法
Post-addition of catalyst to coke method

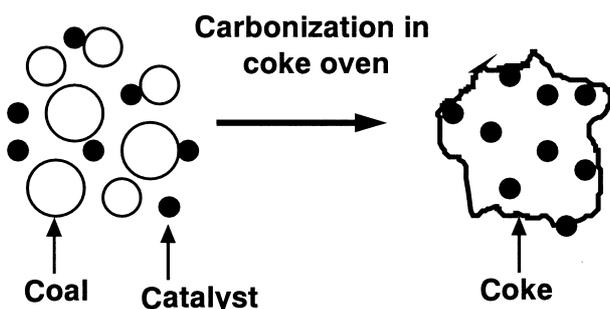


図2 石炭と触媒の事前混合法
Pre-addition of catalyst to coke method

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、北海製鉄室蘭製鉄所第2高炉における高Ca高反応性コークス使用操業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、4種類の石炭を用いた(表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。Ca-rich炭(今後高Ca炭と呼ぶ)は流動性を示さない非粘結炭であり、灰中のカルシウム含有量が高いことが特徴である。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調整した。混合試料は、B炭70%、C炭30%の配合炭(粉碎粒度-3mm 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420mm; 炉長600mm; 炉高400mm)に装入して電気加熱式試験コークス炉⁶⁾で乾留した

(2) 高Ca炭配合乾留試験

次に、高Ca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-3mm 85%に粉碎後に、表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,

表2 乾留試験の石炭配合
Blending composition of the coals

Coal	Test						
	1	2	3	4	5	6	7
A				20	20	20	20
B	70	90	80	50	50	50	50
C	30			30	25	20	15
Ca-rich		10	20		5	10	15

表1 石炭性状
Characterization data for the coals used

Coal	Proximate analysis (mass % db)		Total dilatation (vol %)	Maximum fluidity (log MF/ddpm)	Mean reflectance (%)	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
Ca-rich	37.4	5.3	0	-	0.61	0.08	0.13	1.47	21.23	9.18	6.07	45.99	1.34

kg-coal/m³で装入して試験コークス炉で乾留した。

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⁷⁾で3回落下処理し、コークス強度(ドラム強度指数DI¹⁵⁰⁷⁾を測定した。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、コークス反応性は950℃での反応初速度に対応するJIS反応性指数⁷⁾(R_{eI}: Reactivity Index)により評価した。さらに、塊コークスの反応性(CRI: CO₂雰囲気1100℃, 2h反応後の重量減少百分率)、熱間反応後強度⁸⁾(CSR)も測定した。また上記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り反応速度を測定した。試料は150~300μmに粉碎したコークス試料を用い、重量減少率10%までの重量減少速度より反応速度を求めた。ここで、反応温度は1000~1150℃、反応ガス組成はCO₂/CO=100/0, 50/50, 20/80とした。

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

図3に、アルカリ土類金属の添加率とコークスJIS反応性指数の関係を示す。図より、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。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

表3にTest 1~3の結果を示す。表より、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。図4に、高Ca炭配合比率とJIS反応性指数およびCRIの関係を示す。C炭を高Ca炭に振り替えることによりJIS反応性指数およびCRIは大きく向上しており、Caの触媒作用により反応性が向上したと考えられる。一方、図5より、C炭を高Ca炭に振り替えるとDI¹⁵⁰とCSRは配合比に比例して大きく低下することがわかる。

反応温度と熱天秤により測定した反応速度の関係の一例を図6に示す。ここで、ベースコークス(Test 1)と高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。高炉熱保存帯のガス組成に近いCO₂/CO=50/50の雰囲気において、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、ま

表3 高Ca炭配合がコークス品質に及ぼす影響
Effect of Ca-rich coal addition on coke quality

	Ca-rich coal (%)	DI ¹⁵⁰	CRI	CSR	JIS R _{eI}
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

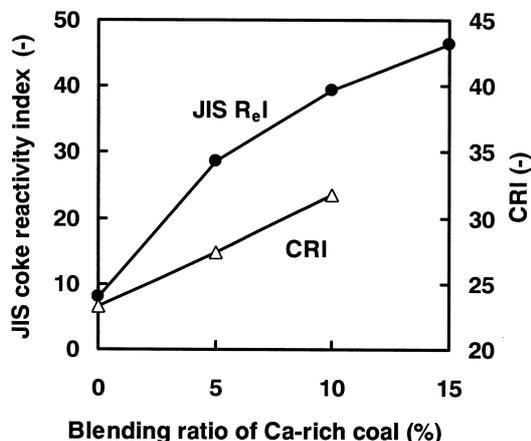


図4 高Ca炭配合がJIS反応性指数とCRIに及ぼす影響
Effect of the blending ratio of Ca-rich coal on the JIS coke reactivity index and CRI

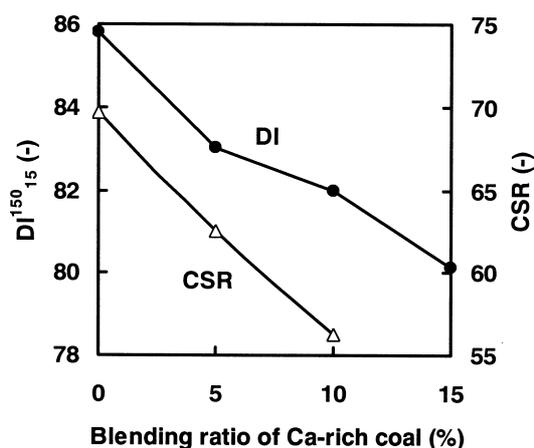


図5 高Ca炭配合がDI¹⁵⁰とCSRに及ぼす影響
Effect of the blending ratio of Ca-rich coal on DI¹⁵⁰ and CSR

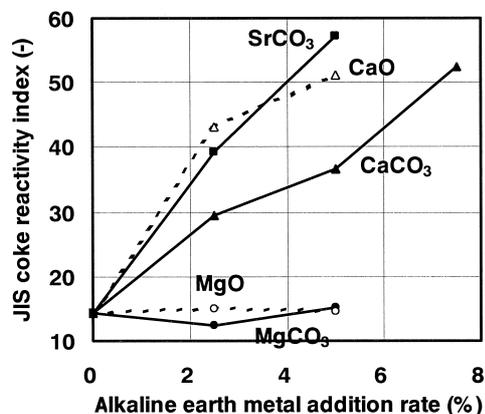


図3 アルカリ土類金属添加率とJIS反応性指数の関係
Relationship between the addition rate of the alkaline earth metal and the JIS coke reactivity index

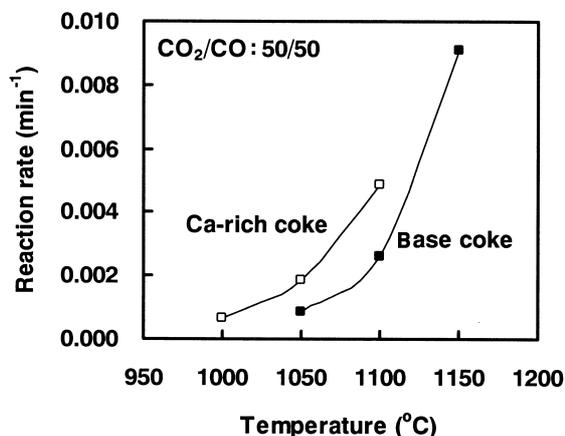


図6 反応温度と反応速度の関係(CO₂/CO:50/50)
Relationship between reaction temperature and rate (CO₂/CO: 50/50)

た低温での反応速度も速い。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。

3. 新日鐵化学君津製造所実機コークス炉における高Ca高反応性コークス製造試験

実コークス炉で高Ca炭配合コークスを製造する際には、非粘結炭である高Ca炭配合によるコークス強度低下を補償するため、非粘結炭を粘結炭に振り替える必要がある。一方で、一般的に非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、実際に非粘結炭の高Ca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、各種配合試験を実施し、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配合条件を見いだした。

上記知見を基に、高Ca炭配合比5～7%、非粘結炭比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。表4に試験結果を示す。コークス品質に関しては、高Ca炭配合比、非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表4に示す。ここでは、非粘結炭比はベースとほとんど変わらず、全膨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。高Ca炭配合比は最大で8%、非粘結炭比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。表4に、北海製鉄室蘭コークス炉で製造した高Ca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か月間以上連続で製造する事ができた。

また、図7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。

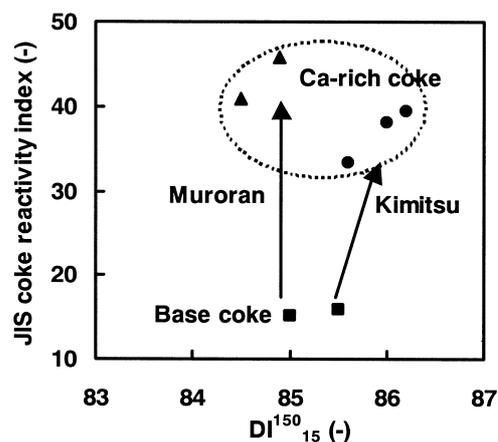


図7 実機製造コークスのDI¹⁵⁰₁₅とJIS反応性指数の関係
Relationship between DI¹⁵⁰₁₅ and the JIS coke reactivity index

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^{1,9)}により、高Ca高反応性コークスが焼結鉄の還元挙動に及ぼす影響を調査した。実験には、君津実機コークス炉にて製造したベースコークス(JIS R_I 15.8)と高Ca高反応性コークス(高Ca炭5%配合; JIS R_I 33.8)、および君津実機焼結鉄を用いた。還元条件は、還元材比(RAR): 495.8kg/t(微分炭比(PCR): 160kg/t条件), Bosh gas: 1328 Nm³/t-p, CO: 37.5%, H₂: 8.0%, N₂: 54.5%とした。図8に示すように、高Caコークス使用時に

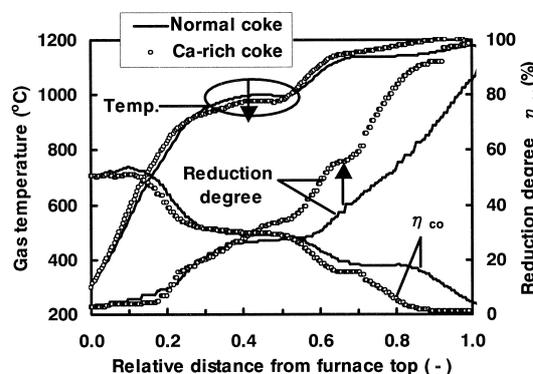


図8 断熱型高炉内反応シミュレーター試験の温度分布および焼結鉄還元挙動に及ぼす高Caコークスの影響
Effect of Ca-rich coke on the temperature and sinter reduction behavior in the adiabatic blast furnace simulator

表4 実機コークス炉での高Ca高反応性コークス製造試験における石炭配合、石炭性状およびコークス品質
Coal blending composition, coal properties and coke quality in producing the Ca-rich coke in a commercial scale coke oven

		Kimitsu		Murooran	
		Base	Ca-rich	Base	Ca-rich
Coal blend	Ca-rich coal (%)	0	5-7	0	8
	SCC* ratio (%) (incl. Ca-rich coal)	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 _I (-)	15.8	33.3-39.4	15.1	45.9

* SCC: slightly-caking coal

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作結果

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。試験期間中の出鉄比は

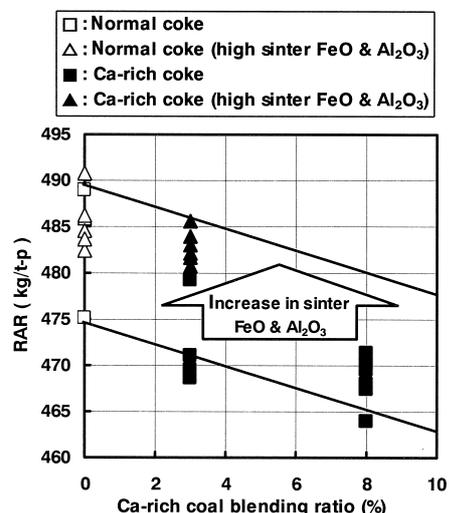


図9 高Ca炭配合が還元材比に及ぼす影響
Effect of Ca-rich coal blending ratio on RAR

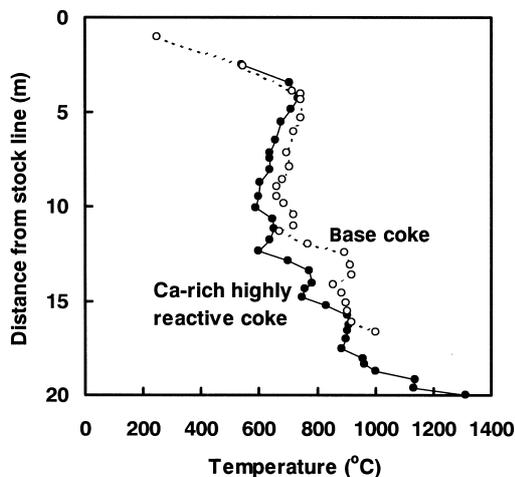


図10 高反応性コークス使用時における高炉内温度分布
Temperature distribution in the blast furnace during highly reactive coke operation

1.89~2.08 (ton/d·m³), PCRは146~154 (kg-coal/t-pig iron)であり、コークス強度は維持され、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。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、図9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。さらに、操業中の高炉内高さ方向温度分布を垂直ゾンデにより測定し、通常コークス使用時に比べて高Ca高反応性コークス使用時には熱保存帯温度が低下する事を確認した(図10)。

5. 結 言

高炉還元材比低減を目的として触媒担持による高強度・高反応性塊コークス製造・使用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、全量高Ca高反応性コークス使用により還元材比が10kg/t-p低減することを確認した。

以上のように、触媒担持高反応性コークスは、高炉反応効率向上を実現する上で極め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。

参考文献

- 1) Naito, M. et al.:Tetsu-to-Hagané. 87, 357(2001)
- 2) Nakayama, T. et al.:CAMP-ISIJ. 6, 128(1993)
- 3) Morishita, N. et al.:The 54th Committee (Ironmaking), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep.No. 2048, 1995
- 4) Walker, P. L., Jr. (eds):Chemistry and Physics of Carbon. Vol.4. Marcel Dekker, New York, 1968, p.287-383
- 5) Lahaye, J., Ehrburger, P. (eds.):Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity. Kluwer Academic Publishers, 1991, p.383-407
- 6) Shiraiishi, K. et al.:Coke Circular Japan. 30, 239(1981)
- 7) JIS K 2151(1993):Methods for Testing of Coke.
- 8) Nakamura, N. et al.:Ironmaking and Steelmaking. 5, 1(1978)
- 9) Naito, M. et al.:3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking Proceedings. 2003, p.539