

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6931

(P2010-6931A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O B 53/08 (2006.01)	C 1 O B 53/08	4 H O 1 2
C 1 O B 57/04 (2006.01)	C 1 O B 57/04	4 K O O 1
C 2 2 B 1/16 (2006.01)	C 2 2 B 1/16	G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-167033 (P2008-167033)
 (22) 出願日 平成20年6月26日 (2008. 6. 26)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成19年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化技術戦略的開発/エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発/革新的製鉄プロセスの先導的研究」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(71) 出願人 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100105968
 弁理士 落合 憲一郎
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 山本 哲也
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 健
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

最終頁に続く

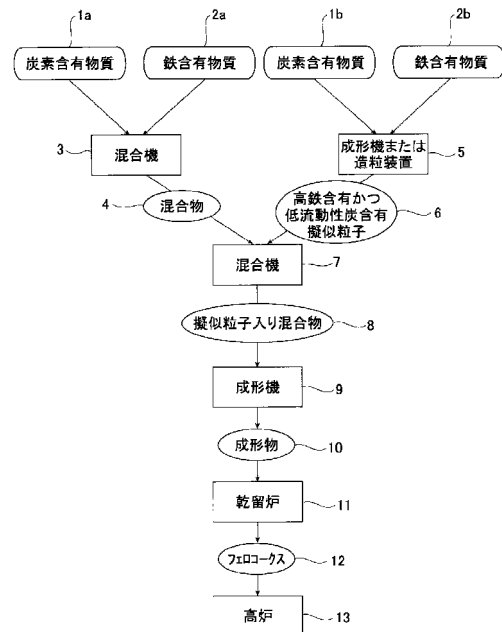
(54) 【発明の名称】 フェロコークスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化鉄含有物質と炭素質含有物質とからなる成形物を乾留してフェロコークスを製造する方法であって、乾留後の強度である冷間強度と、CO₂ガスとの反応後強度が高いフェロコークスを製造可能な、フェロコークスの製造方法を提供すること。

【解決手段】 鉄含有物質2と2種以上の炭素含有物質1とを混合して成形した成形物10を、加熱により乾留してフェロコークス12を製造する際に、鉄含有物質の一部2bと炭素含有物質の一部1bとを混合して、鉄含有物質の残部2aと炭素含有物質の残部1aとの混合物4よりも鉄含有濃度が高く炭素含有物質の流動性が低い擬似粒子6を製造し、該擬似粒子6を前記混合物4と混合して成形物10を成形することを特徴とするフェロコークスの製造方法を用いる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄含有物質と2種以上の炭素含有物質とを混合して成形した成形物を、加熱により乾留してフェロコックスを製造する際に、前記鉄含有物質の一部と前記炭素含有物質の一部とを混合して、前記鉄含有物質の残部と前記炭素含有物質の残部との混合物よりも鉄含有濃度が高く炭素含有物質の流動性が低い擬似粒子を製造し、該擬似粒子を前記混合物と混合して成形物を成形することを特徴とするフェロコックスの製造方法。

【請求項 2】

炭素含有物質のうち所定の値より流動度の低い炭素含有物質を低流動性の炭素含有物質として、炭素含有物質の流動性を前記低流動性の炭素含有物質の含有濃度により調整し、擬似粒子での前記低流動性の炭素含有物質の含有濃度が、混合物での前記低流動性の炭素含有物質の含有濃度よりも5mass%以上高いことを特徴とする請求項1に記載のフェロコックスの製造方法。

10

【請求項 3】

擬似粒子の鉄含有濃度が、混合物の鉄含有濃度よりも5mass%以上高いことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のフェロコックスの製造方法。

【請求項 4】

擬似粒子の最大粒径が10mm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のフェロコックスの製造方法。

【請求項 5】

成形物中の擬似粒子の割合が、5～50mass%であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のフェロコックスの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高炉原料として用いるのに好適な、鉄含有物質と炭素含有物質を原料に用いて乾留して製造するフェロコックスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

原料石炭に粉鉄鉱石を配合し、この混合物を通常室炉式コークス炉で乾留してフェロコックスを製造する技術としては、(a)石炭と粉鉄鉱石との粉混合物を室炉式コークス炉に装入する方法、(b)石炭と鉄鉱石を冷間、すなわち室温で成型し、その成型物を室炉式コークス炉に装入する方法などが検討されてきた(例えば、非特許文献1参照)。しかし通常室炉式コークス炉は珪石煉瓦で構成されているので、鉄鉱石を装入した場合に鉄鉱石が珪石煉瓦の主成分であるシリカと反応し、低融点のファイヤライト($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)が生成して珪石煉瓦の損傷を招く。このため室炉式コークス炉でフェロコックスを製造する技術は、工業的には実施されていない。

30

【0003】

上記問題を回避するため、乾留後のコークスに鉄含有物質を含浸させて高反応性コークスを製造する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。この方法では、コークス中に鉄含有物質を含浸させるのが困難であり、内部まで鉄の濃度を上昇させるには時間がかかり、生産性を大幅に低下させてしまう。またハンドリング時の衝撃で含浸させた鉄含有物がはがれ落ちてしまい、効果が低下する等の問題が残されている。

40

【0004】

近年、室炉式コークス製造法に替わるコークス製造方法として、連続式成型コークス製造法が開発されている。連続式成型コークス法では、乾留炉として、珪石煉瓦ではなくシャモット煉瓦にて構成される縦型シャフト炉を用い、石炭を冷間で所定の大きさに成型後、シャフト炉に装入し、循環熱媒ガスを用いて加熱することにより成型炭を乾留し、成型コークスを製造する。資源埋蔵量が豊富で安価な非微粘結炭を多量に使用しても、通常室炉式コークス炉と同等の強度を有するコークスが製造可能なことが確認されているが、

50

使用する石炭の粘結性が高い場合にはシャフト炉内で成型炭が軟化融着し、シャフト炉操作が困難になると共に変形や割れ等のコークス品質低下を招く。

【0005】

連続式コークス製造法でのシャフト炉内での融着抑制のために、石炭に鉄鉱石を全体量の15～40%となるように添加し、冷間で成型物を製造し、シャフト炉に装入する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照。)。この方法では、鉄鉱石には粘結性がないので、冷間の状態で成型物を製造するために高価なバインダーを添加する必要がある。そこで、原料としての石炭と鉄鉱石あるいは鉄原料を、加熱した熱間の状態で塊成型物に成型する方法も提案されている(例えば、特許文献3、特許文献4参照。)

【特許文献1】特開2004-315664号公報

【特許文献2】特開平6-65579号公報

【特許文献3】特開2004-217914号公報

【特許文献4】特開2005-53982号公報

【非特許文献1】燃料協会「コークス技術年報」1958年、p.38

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献2～4において、石炭と鉄鉱石あるいは鉄原料とでは、乾留時における熱的挙動が異なることから、乾留後の強度低下が大きいという問題が残されている。

【0007】

上記のように、フェロコークスは石炭等の炭素含有物質と、鉄鉱石あるいは鉄原料等の酸化鉄含有物質を原料として混合して製造されるものであり、含有している鉄の触媒作用により CO_2 ガスによるガス化反応が比較的低温から起こるという特徴があるが、乾留後の強度低下が大きい。これは、乾留後のフェロコークスには、酸化鉄含有物質を由来とする還元鉄が含まれるが、炭素含有物質と還元鉄は結合しにくく乾留時に還元反応で生成するガスにより還元鉄周囲の炭素含有物質の気孔率が上昇しやすいので、界面での強度は通常の炭素含有物質の強度に比べて低くなるためであり、フェロコークスは通常の成形コークスに比べると強度が低くなる。

【0008】

また、高炉内を想定すると CO_2 ガスとの反応により鉄粒子近傍の炭素が優先的に消費されるので、さらに強度が低下する。酸化鉄含有物質を含まない成形コークスと比較すると、フェロコークスは含有している鉄の触媒作用により CO_2 ガスによるガス化反応が低温から起こる。このため、フェロコークス粒内での CO および CO_2 ガスの拡散に比べソリュションロス反応が速い比較的高温では、酸化鉄含有物質を含まない成形コークスに比べると反応により気孔率が増加した劣化層の厚さが薄く反応後強度が高くなる傾向がある。一方、フェロコークス粒内での CO および CO_2 ガスの拡散に比べソリュションロス反応が遅い比較的低温ではフェロコークス粒内まで劣化しやすく反応前での強度も低いフェロコークスは酸化鉄含有物質を含まない成形コークスに比べ強度低下が大きくなるため、冷間および CO_2 ガスとの反応後強度の改善が重要な課題と考えられる。

【0009】

したがって本発明は、上記の問題を解決し、鉄含有物質と炭素含有物質とからなる成形物を乾留してフェロコークスを製造する方法であって、乾留後の強度である冷間強度と、 CO_2 ガスとの反応後強度が高いフェロコークスを製造可能な、フェロコークスの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために、従来用いられている汎用の CO_2 ガスとコークスとの反応試験装置を用いてフェロコークスと成形コークスについて試験を行い、フェロコークスの鉄含有率と冷間強度および CO_2 ガスとの反応後強度の関係について検討

10

20

30

40

50

した。

【0011】

試験に用いたフェロコークスと成形コークスとの試料は、2つに縮分した石炭を原料として製造した。縮分した石炭の一方は鉄鉱石（粒径1mm以下100mass%：-1mm）を30mass%添加しフェロコークス用に使用し、他方は鉄鉱石を含まない成形コークス用に使用した。それぞれについて6ccのマセック型を用いて加圧成形し、汎用の乾留炉で950℃まで加熱乾留し、窒素雰囲気下で常温まで冷却して鉄鉱石を含まない成形コークスと、フェロコークスとを製造した。

【0012】

その後、鉄鉱石を含まない成形コークスと、フェロコークスをそれぞれ970℃の温度に設定した汎用の反応炉内でCO：CO₂ = 73：27の体積比率で混合したガスと反応させた。試料質量は、天秤により経時的に測定しており、各コークス中に含有する炭素の30mass%が反応した時点でガスを窒素に切り替えて反応を停止させて、冷却した。フェロコークス中に含有されている鉄は乾留後既に鉄に還元されており、反応後においても再酸化は認められなかった。反応前後の質量変化とそれぞれのC含有率の分析結果からもほぼ30mass%の反応率であった。フェロコークスと鉄鉱石を含まない成形コークスで含有する炭素の30mass%が反応するまでの時間を比較したところ、フェロコークスでは、鉄鉱石を含まない成形コークスに比べて、所定の反応率に到達するまでの時間が0.31倍と大幅に短縮されており、反応速度が速くなっている。

【0013】

一方で、上記の反応前後でいわゆるI型ドラム試験装置（内径130mm × 700mmの筒状）を用いて、1分間に20回転の回転速度で130回転させた後の9.5mm以上の残存率によりコークスの強度を評価した。なお反応前の粒度および試料質量は20mm ± 1mm、100mass%を200g、反応後は20mm ± 1mm、100mass%を200gの試料を反応させた全量を試験装置に入れて試験を行った。反応前は、フェロコークスおよび鉄鉱石を含まない成形コークスの冷間強度、反応後はフェロコークスおよび鉄鉱石を含まない成形コークスのCO₂ガスとの反応後強度に相当する。鉄鉱石を含まない成形コークスでは、9.5mm以上の残存率は、反応前93.9mass%であったが反応後には75.6mass%に、フェロコークスでは反応前89.8mass%であったが反応後には60.0mass%にそれぞれ低下した。

【0014】

成形コークスとフェロコークスを比較することで、鉄鉱石の比率を増加させた方が、鉄の触媒作用によりCO₂ガスとの反応速度を向上させることができるものの、冷間強度が低下し、特にCO₂ガスとの反応後強度を大幅に低下させる結果となることが分かる。

【0015】

反応後の成形コークスとフェロコークスについて、その断面での気孔率を画像解析により測定した。炭素が反応により消費された部分は気孔率が増加する。反応後のフェロコークスでは、表面から、中心から残存している表面までのおよそ50%の位置まで、気孔率が反応前のフェロコークスに比べて増加していることが分かった。すなわち、全体積の80%以上の部分でCO₂ガスとの反応が進行しており、反応速度の向上には粒子表面のみならず粒子内部での鉄触媒の効果も期待できる。一方で、乾留後の炭素の30mass%が反応すれば、フェロコークスでは反応前でも鉄があるため相対的に炭素の比率が低く、さらにCO₂ガスとの反応の進行で炭素同士の結合が切断されていたため、強度が非常に低下すると考えられる。

【0016】

さらに詳細に調査するため、上記断面について電子線マイクロアナライザ（EPMA）および光学顕微鏡による観察により、鉄、炭素および気孔率の分布を調査したところ、フェロコークス中でも、完全に均一な混合状態ではないため、鉄の比率が低い部分では、気孔率が低く炭素の消費も少なくなっており、鉄の比率が高い部分では、気孔率が高く炭素の消費も多くなっていることが分かった。

10

20

30

40

50

【0017】

一方、フェロコックスを成形する際の炭素含有物質の流動性に着目した場合、低流動性の炭素含有物質を用いると炭素含有物質同士および鉄含有物質と炭素含有物質間の溶融が不足し強度が低下しやすい。したがって、2種以上の炭素含有物質を混合して用いる場合、低流動性の炭素含有物質の比率が高い部分では炭素含有物質同士および鉄含有物質と炭素含有物質間の溶融が不足し強度が低下しやすく、低流動性の炭素含有物質の比率が低い部分では、十分に炭素含有物質が溶融するため、乾留後の強度を向上させることができる。

【0018】

したがって、以上の結果より、フェロコックスを製造する際にあらかじめ鉄含有物質と炭素含有物質との混合物中に鉄含有比率の高い擬似粒子を入れておけば、鉄の比率が高い部分での反応が優先して起こるため、強度低下を起こす気孔率の増加がおこる部分が限定されることになる。さらにこの擬似粒子中の炭素含有物質について、低流動性の炭素含有物質の含有率が上記混合物よりも高くなるようにすることで、フェロコックス中の擬似粒子由来でない鉄含有物質の含有率の低い部分での低流動性の炭素含有物質の比率が低くなるので流動性を改善することができ強度の低下を抑制できる。このようにすることで擬似粒子由来の部分の強度が低下する恐れがあるが、擬似粒子由来の部分では鉄含有物質の比率が高いため、炭素含有物質の流動性を高くしても強度低下を抑制するのは困難であるので、低流動性の炭素含有物質を多く配合することによる強度の低下は顕著にはならないので問題ない。

【0019】

一方で通常のコークスに比べて比較的低温でCO₂ガスによるガス化反応が起きるフェロコックスの場合は、CO₂およびCOガスが比較的内部まで拡散しやすいため、フェロコックス内部の鉄含有率の高い部分での反応も寄与している。したがって、鉄含有率が高く低流動性の炭素含有物質が多い擬似粒子を添加すれば、粒子内部の擬似粒子由来の部分も反応に寄与するので反応速度向上効果を維持しつつ、反応による気孔率増となる部分を限定することができるので、残部の気孔率増加を抑制することでフェロコックス粒子全体の強度低下を抑制することができる。また、フェロコックス中の鉄含有率および低流動性の炭素含有物質の混合率を一定とする場合で考えると、擬似粒子以外の残部の鉄含有率および低流動性の炭素含有物質の配合比率を低減することが可能なので、ガス化反応前すなわち冷間での強度も改善できる。

【0020】

本発明はこのような知見に基づきなされたもので、その特徴は以下の通りである。

(1) 鉄含有物質と2種以上の炭素含有物質とを混合して成形した成形物を、加熱により乾留してフェロコックスを製造する際に、前記鉄含有物質の一部と前記炭素含有物質の一部とを混合して、前記鉄含有物質の残部と前記炭素含有物質の残部との混合物よりも鉄含有濃度が高く炭素含有物質の流動性が低い擬似粒子を製造し、該擬似粒子を前記混合物と混合して成形物を成形することを特徴とするフェロコックスの製造方法。

(2) 炭素含有物質のうち所定の値より流動度の低い炭素含有物質を低流動性の炭素含有物質として、炭素含有物質の流動性を前記低流動性の炭素含有物質の含有濃度により調整し、擬似粒子での前記低流動性の炭素含有物質の含有濃度が、混合物での前記低流動性の炭素含有物質の含有濃度よりも5mass%以上高いことを特徴とする(1)に記載のフェロコックスの製造方法。

(3) 擬似粒子の鉄含有濃度が、混合物の鉄含有濃度よりも5mass%以上高いことを特徴とする(1)または(2)に記載のフェロコックスの製造方法。

(4) 擬似粒子の最大粒径が10mm以下であることを特徴とする(1)ないし(3)のいずれかに記載のフェロコックスの製造方法。

(5) 成形物中の擬似粒子の割合が、5~50mass%であることを特徴とする(1)ないし(4)のいずれかに記載のフェロコックスの製造方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、フェロコークス中の鉄含有物質および低流動性の炭素含有物質の質量比率を一定にした場合、フェロコークスの冷間強度および CO_2 ガスとの反応後強度を向上させることができる。また、フェロコークス中の鉄含有物質および低流動性の炭素含有物質の質量比率を増加させる場合においても、反応速度を増大させる効果を維持しつつ、冷間強度の低下および CO_2 ガスとの反応後強度の低下を抑制する効果がある。

【0022】

このため、フェロコークスを高炉で使用した場合に、 CO_2 ガスとの反応より発生する粉を抑制し、フェロコークス使用による圧力損失の上昇を抑制しつつ、フェロコークスと CO_2 ガスとの反応速度の増大により熱保存帯温度を低下させることができ、これにより高炉の還元材比を低減することが可能となる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明では、フェロコークスの製造に用いる鉄含有物質と炭素含有物質との混合物中に、該混合物よりも鉄含有濃度が高く低流動性の炭素含有物質の含有濃度が高い擬似粒子を混合することで、乾留後のフェロコークスにおいて鉄含有濃度の高い擬似粒子由来の金属鉄濃度が高い部分を形成したフェロコークスを製造する。図1(a)に乾留前のフェロコークス原料成形物の断面概略図を、図1(b)に乾留後のフェロコークスの断面概略図を示す。鉄含有物質と炭素含有物質との混合物4中に鉄含有濃度が高く低流動性の炭素含有物質の含有濃度が高い擬似粒子(以下、「高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子」と記載する。)6を混合することで、乾留後のフェロコークスにおいて高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6由来の金属鉄濃度が高い部分15を形成したフェロコークス12を製造することができる。金属鉄濃度が高い部分15では、炭素が鉄の触媒効果により優先的に CO_2 ガスとの反応を起こすことができる為、金属鉄濃度が高い部分15以外の残部での反応が抑制されフェロコークス粒子の反応後の強度低下を抑制できるようになる。またフェロコークス中の鉄含有濃度一定の場合で比較すれば、高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6を混合することで、擬似粒子以外の残部の鉄含有濃度(鉄含有率)および低流動性の炭素含有物質の含有濃度(質量比率)を低下させることが可能なので、高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6を混合しない場合に比べて反応前の冷間強度も改善できる。

20

【0024】

なお、低流動性の炭素含有物質とは、炭素含有物質のうち所定の値より流動度の低い炭素含有物質であり、炭素含有物質の流動性はJIS-M8801に記載のギーセラープラストメーター法で評価するものとする。例えば、炭素含有物質が2種類の炭素含有物質からなる場合、ギーセラープラストメーターで測定した最高流動度(MF)が低い方の炭素含有物質が低流動性の炭素含有物質となるように、所定の値を設定すればよい。また、炭素含有物質が3種類以上の炭素含有物質からなる場合は、通常はMFが最も低い炭素含有物質が低流動性の炭素含有物質となるように所定の値を設定すればよいが、MFが最も低い炭素含有物質の量が少ない場合等、必要に応じて、MFが最も低い炭素含有物質とMFが2番目に低い炭素含有物質とが低流動性の炭素含有物質となるようにするなどして、高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子部分の平均最高流動度(MF)が、擬似粒子以外の残部(混合物)の平均最高流動度(MF)よりも低くできるように、所定の値を設定すればよいことになる。

30

40

【0025】

フェロコークスの製造では、乾留に用いる鉄含有物質と炭素含有物質との混合物をあらかじめ成形して用いるため、高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子は成形用の原料として混合しておけば良い。擬似粒子は、ペレタイザーやコンパクトング、プリケッティング等の方法により製造できるが、成形用の原料として添加すれば成形物の強度は確保できるので、擬似粒子自体の強度は形状を一定に保つことができればよい。

【0026】

擬似粒子の鉄含有濃度が、擬似粒子以外の部分に比べて十分高くないと擬似粒子由来の

50

部分でCO₂ガスとの反応が優先的に起こらず、残部の反応抑制にも効果があまりない。したがって、擬似粒子の鉄含有濃度は擬似粒子を混合する前、すなわち擬似粒子以外の鉄含有物質と炭素含有物質との混合物の鉄含有濃度に比べて、鉄含有濃度が5mass%以上高いことが望ましい。擬似粒子の鉄含有濃度が残部の前記混合物に対して10mass%以上高いことが、より望ましい。

【0027】

擬似粒子における低流動性の炭素含有物質の質量比率が擬似粒子以外の部分に比べて十分高くないと、流動性の改善効果が現れず、強度の改善効果があまりない。したがって、擬似粒子での低流動性の炭素含有物質の質量比率が、混合物での低流動性の炭素含有物質の質量比率よりも5mass%以上高いことが望ましい。なお、炭素含有物質の流動性は、上記のようにJIS-M8801に記載のギーセラープラストメーター法により評価するが、特にフェロコックス中の鉄含有物質および低流動性の炭素含有物質の質量比率を一定にした場合、低流動性の炭素含有物質の流動性が5ddpm以下の場合、擬似粒子以外の部分での流動性改善効果が高く、本発明方法で得られる効果大きい。擬似粒子の造粒および成形においてピッチ等の有機バインダーを使用する場合があるが、これらのバインダーが溶融する温度域は石炭が溶融する温度域（石炭により異なるがおよそ350～500）に比べ低いので、擬似粒子の炭素含有物質の流動性を評価する際には除外することが望ましい。

【0028】

乾留後のフェロコックスにおいて、擬似粒子由来の金属鉄濃度が高い部分では、高炉内でCO₂との優先的な反応により気孔率が上昇する。一方で残部の気孔率上昇は抑制できるが、気孔率が高い部分は、フェロコックス粒子の強度低下の原因である構造上の欠陥となる。フェロコックスは脆性材料であるため、同じ欠陥量であっても欠陥のサイズに影響を受けるので擬似粒子の最大粒径は10mm以下とすることが望ましい。また、フェロコックス中で優先的に劣化を受ける部分があまり多いと残部の気孔率抑制効果が期待できず、反応後にフェロコックス粒子の強度を維持できなくなる場合があるため、擬似粒子の添加量は成形に用いる鉄含有物質と炭素含有物質との混合物中の50mass%以下とすることが好ましい。一方で、擬似粒子の添加量が少なすぎる場合、優先的にCO₂ガスとの反応を起こす量が少なくなり、残部の気孔率上昇を抑制できないので、擬似粒子の添加量はフェロコックスの成形に用いる全ての鉄含有物質と炭素含有物質との合計量の5mass%以上（成形物中の擬似粒子の割合を5mass%以上）とすることが好ましい。擬似粒子の添加量は成形に用いる全ての鉄含有物質と炭素含有物質との合計量の10mass%以上（成形物中の擬似粒子の割合を10mass%以上）とすることが、より好ましい。

【0029】

図2は、本発明の一実施形態を示すフロー図である。たとえば石炭などの炭素含有物質1と鉄鉱石などの鉄含有物質2を高炉用フェロコックスの原料として用いる際に、炭素含有物質1bの流動性が、炭素含有物質1aの流動性よりも低くなるように、炭素含有物質1bにおける低流動性炭の割合が、炭素含有物質1aよりも高くなるように、炭素含有物質の配合比率を調整する。1系統（図2において上部左側）で成形用の原料として炭素含有物質1aと鉄含有物質2aを混合機3で混合して混合物4を製造し、別系統（図2において上部右側）で炭素含有物質1bと鉄含有物質2bを混合し、成形機を用いて成形または造粒装置を用いて造粒することにより高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6を製造する。この際、高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6は他系統で製造する混合物4に比べて鉄鉱石の配合比率を増加させて鉄含有濃度が高くなるようにし、低流動性の炭素含有物質を多く配合し、炭素含有物質の流動性を低くする。両系統で製造した、炭素含有物質1aと鉄含有物質2aとを混合した混合物4と高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6を混合機7で混合して擬似粒子入り混合物8を製造し、成形機9で成形物10を成形する。この過程で成形物10中に鉄含有率が高く低流動性の炭素含有物質を多く含む部分が形成される。この成形物10を乾留炉11で乾留し、冷却してフェロコックス12を製造する。

乾留過程で石炭等の炭素含有物質からは揮発分が抜けるとともに一部溶融、再固化してコークスとなり、鉄鉱石は一部還元されて鉄となる。乾留後の製品であるフェロコークス12中には高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子6を由来とする鉄含有率の高い部分が形成される。このフェロコークス12を高炉13で使用すれば、鉄含有率の高い部分が優先的に反応するので、反応速度を向上させるとともに、残部の反応を抑制し、 CO_2 ガスとの反応後の強度低下を抑制できる。したがって、高炉内での粉の発生を抑制でき、反応速度の向上により熱保存帯温度を低下できるため還元材比の低減が可能となる。

【0030】

なお、1系統(図2において上部左側)で使用する鉄含有物質2aと別系統(図2において上部右側)で使用する鉄含有物質2bは同じ物を使用してもよいし、異なる種類のものを使用してもよい。

10

【実施例1】

【0031】

本発明による効果を確認する為に、石炭と鉄鉱石との混合物に擬似粒子を添加してフェロコークスを製造し、以下の条件でフェロコークスと CO_2 ガスの反応試験を行った。

【0032】

フェロコークスは石炭と鉄鉱石とを乾留して製造した。石炭および鉄鉱石は粒径1mm以下に粉碎し、試験に使用した。鉄鉱石には、鉄を68.2mass%含有するものを使用した。石炭にはギーセラープラストメーターで測定した最高流動度(MF)が2ddpmで平均最大反射率が1.7%の非粘炭と最高流動度(MF)が156ddpmで平均最大反射率が1.0%の微粘炭を使用した。この2種類の石炭を混合して使用したが、相対的に最高流動度(MF)の値が低い非粘炭を低流動性の炭素含有物質として用いた。擬似粒子入りの石炭と鉄鉱石の混合物を6ccのマセック型に加圧成形し、汎用の乾留炉で成形物の温度が950℃になるまで加熱乾留し、窒素雰囲気下で常温まで冷却してフェロコークスを製造した。成形時には成形後の強度を確保するためポリビニルアルコール水溶液をバインダーとして5mass%添加した。擬似粒子の造粒時にも同じバインダーを添加したが、成形後の成形物に含まれるバインダー添加量は一定となるようにした。その後、種々の組成で製造したフェロコークスを970℃の温度に設定した汎用の反応炉内で $\text{CO}:\text{CO}_2=73:27$ の比率で混合したガスと反応させた。試料質量は、天秤により経時的に測定し、コークス中に含有する炭素の所定の質量が反応した時点でガスを窒素に切り替えて反応を停止させて、冷却した。フェロコークス中に含有する鉄は乾留後既に鉄に還元されており、今回の試験条件では反応後においても再酸化は認められなかった。反応前後の質量変化とそれぞれのC含有率の分析結果からもほぼ所定の反応率であった。反応前後でいわゆるI型ドラム試験装置(内径130mm×700mmの筒状)を用いて、1分間に20回転の回転速度で130回転させた後の9.5mm以上の残存率によりコークスの強度を評価した。なお反応前の粒度および試料質量は20mm±1mmを200g、反応後は20mm±1mmを200gの試料を反応させた全量を試験装置に入れて試験を行った。

20

30

【0033】

まず擬似粒子の添加率を30mass%で一定とし、成形に使用する擬似粒子を含んだ擬似粒子入り混合物中の鉄鉱石の比率(成形物平均鉄鉱石比率)を30mass%で一定、低流動性石炭の比率(成形物平均低流動性炭素含有物質比率)を10mass%で一定とした条件で、擬似粒子中の鉄鉱石および低流動性石炭の比率と、乾留後のフェロコークスの冷間強度、 CO_2 ガス化試験後の反応後強度および反応時間の関係を調べた。高炉内でのコークスと CO_2 ガス化の反応率は20~30%程度と言われており、今回の試験は、特に低温での反応に特化した評価であり、実際の高炉内ではより高温でも反応が進行するため、反応率はフェロコークス中炭素の10mass%一定とした。また、今回の試験に用いた擬似粒子はペレタイザーで造粒して製造し、3~5mmの粒度のものを使用した。実験結果を表1に示す。比較例として擬似粒子を添加しない、単純に鉄鉱石と石炭を混合、成形、乾留して製造したフェロコークスの結果をあわせて示す。

40

50

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

擬似粒子 添加率 (mass%)	擬似粒子中 鉄鉱石比率 (mass%)	混合物中 鉄鉱石比率 (mass%)	成形物平均 鉄鉱石比率 (mass%)	擬似粒子中 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	混合物中 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	成形物平均 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	冷間 強度 (-)	反応後 強度 10%反応後	反応 時間 (-)	備考
0	-	30.0	30.0	-	10.0	10.0	88.8	77.9	1.00	比較例
30	33.5	28.5	30.0	20.0	5.7	10.0	89.4	79.1	0.91	本発明例
30	35.5	27.7	30.0	20.0	5.7	10.0	89.5	79.3	0.86	本発明例
30	37.5	26.8	30.0	20.0	5.7	10.0	89.6	79.5	0.80	本発明例
30	39.5	25.9	30.0	20.0	5.7	10.0	89.7	79.6	0.75	本発明例
30	41.5	25.0	30.0	20.0	5.7	10.0	89.8	79.8	0.70	本発明例
30	35.5	27.7	30.0	13.5	8.5	10.0	89.0	78.4	0.88	本発明例
30	35.5	27.7	30.0	16.8	7.1	10.0	89.3	79.2	0.87	本発明例
30	35.5	27.7	30.0	20.0	5.7	10.0	89.5	79.3	0.86	本発明例

10

20

30

40

【 0 0 3 5 】

50

表 1 によれば、擬似粒子以外の部分の鉄鉱石比率（混合物中铁鉱石比率）に対して、5 m a s s % 以上鉄鉱石比率の高い擬似粒子を添加して成形し、乾留して製造したフェロコークスでは、比較例に比べて、冷間強度、および反応後強度に改善が見られた。また、含有する炭素のうち 1 0 m a s s % が反応するのにかかった反応時間は短くなっており、反応速度が速くなっていることが分かった。

【 0 0 3 6 】

また、擬似粒子以外の部分の低流動性の炭素含有物質比率（混合物中低流動性炭素含有物質比率）に対して、5 m a s s % 以上低流動性炭素含有物質比率の高い擬似粒子を添加して成形し、乾留して製造したフェロコークスでも、比較例に比べて、冷間強度、および反応後強度に改善が見られた。

10

【 0 0 3 7 】

次に、擬似粒子の添加率を 3 0 m a s s % で一定、擬似粒子中の鉄鉱石比率および低流動性の炭素含有物質の質量比率も一定とした条件で擬似粒子の最大粒径を変化させ、粒径の影響を検討した結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

擬似粒子 添加率 (mass%)	擬似粒子中 鉄鉱石比率 (mass%)	擬似粒子以外 鉄鉱石比率 (mass%)	擬似粒子の 最大粒径 (mm)	成形物平均 鉄鉱石比率 (mass%)	擬似粒子中 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	混合物中 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	成形物平均 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	冷間 強度	反応後 強度 10%反応後	備考
0	-	30.0	-	30.0	-	10.0	10.0	88.8	77.9	比較例
30	41.5	25.0	5.0	30.0	20.0	5.7	10.0	89.8	79.8	本発明例
30	41.5	25.0	7.0	30.0	20.0	5.7	10.0	89.8	79.7	本発明例
30	41.5	25.0	10.0	30.0	20.0	5.7	10.0	89.7	79.6	本発明例
30	41.5	25.0	15.0	30.0	20.0	5.7	10.0	89.4	79.0	本発明例

10

20

30

40

表 2 によれば、擬似粒子の粒径を変化させても冷間強度にはそれほど大きな差異は認められないが、最大の粒子径を 15 mm とした場合には、反応後の強度がやや低下することが分かる。フェロコークス中で擬似粒子由来の部分が優先的に反応し、結果として気孔率の高い部分が粗大化したため、反応後強度が低下したためであると考えられる。

【 0 0 4 0 】

さらに、成形物平均鉄鉱石比率を 30 mass % で一定、成形物平均低流動性炭素含有物質比率も 10 mass % で一定とした条件で、擬似粒子の添加率を変えた実験結果を表 3 に示す。擬似粒子はペレタイザーで造粒して製造し、3 ~ 5 mm の粒度のものを使用した。

【 0 0 4 1 】

【表 3】

擬似粒子 添加率 (mass%)	擬似粒子中 鉄鉱石比率 (mass%)	混合物中 鉄鉱石比率 (mass%)	成形物平均 鉄鉱石比率 (mass%)	擬似粒子中 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	混合物中 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	成形物平均 低流動性炭素 含有物質比率 (mass%)	冷間 強度 (-)	反応後 強度 10%反応後	反応 時間 (-)	備考
0	-	30.0	30.0	-	10.0	10.0	88.8	77.9	1.00	比較例
5	75.0	27.6	30.0	25.0	9.2	10.0	89.4	79.0	0.98	本発明例
10	57.0	27.0	30.0	32.5	7.5	10.0	89.6	79.5	0.58	本発明例
20	42.0	27.0	30.0	26.0	6.0	10.0	89.7	79.7	0.69	本発明例
30	41.5	25.0	30.0	20.0	5.7	10.0	89.8	79.8	0.70	本発明例
45	36.1	25.0	30.0	15.5	5.5	10.0	89.3	78.9	0.81	本発明例
50	35.0	25.0	30.0	15.1	4.9	10.0	88.8	77.9	0.84	本発明例
60	34.0	24.0	30.0	14.0	4.0	10.0	88.1	76.5	0.87	本発明例

10

20

30

40

表3によれば、擬似粒子を添加しない比較例に比べ、擬似粒子を5mass%以上添加した場合、反応時間が短くなっており、反応速度が速くなっていることが分かる。一方で、擬似粒子を60mass%添加した場合、冷間強度および反応後強度が擬似粒子を添加しない場合に比べ、低くなる傾向が見られる。フェロコークス粒子中で鉄鉱石の高い部分が大部分を占めるようになったため、残部の反応を抑制する効果が小さくなったためであると考えられる。

【0043】

以上のように、本発明方法で製造したフェロコークスでは、冷間強度、および比較的低温である970での反応後強度に改善がみられ、反応速度が速くなっていることが確認された。

10

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子を添加した成形物およびフェロコークスのイメージ図。(a)乾留前のフェロコークス原料成形物、(b)乾留後のフェロコークス

【図2】本発明の一実施形態を示すフロー図。

【符号の説明】

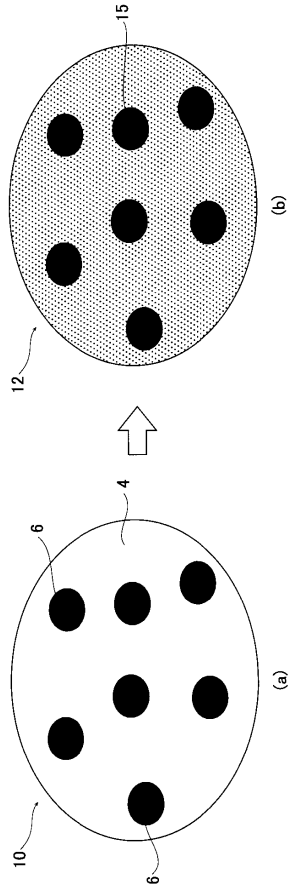
【0045】

- 1 (1 a、1 b) 炭素含有物質
- 2 (2 a、2 b) 鉄含有物質
- 3 混合機
- 4 混合物
- 5 成形機または造粒装置
- 6 高鉄含有かつ低流動性炭含有擬似粒子
- 7 混合機
- 8 擬似粒子入り混合物
- 9 成形機
- 10 成形物
- 11 乾留炉
- 12 フェロコークス
- 13 高炉
- 15 金属鉄濃度が高い部分

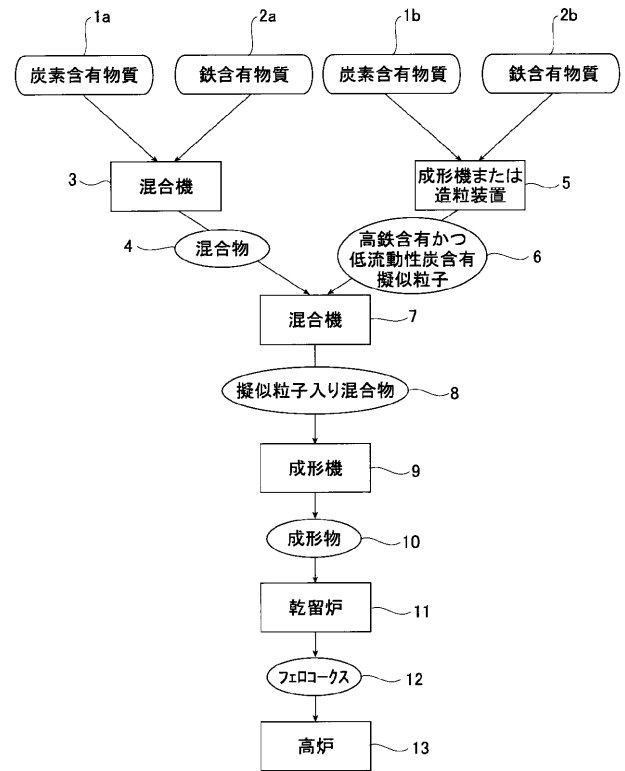
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 庵屋敷 孝思

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

(72)発明者 藤本 英和

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

Fターム(参考) 4H012 KA02 KA04 MA02

4K001 AA10 BA02 CA18 CA20 CA33 CA35 CA39