

炭材内装ペレットの高温場における還元・溶融挙動

松村 俊秀*・竹中 芳通*・清水 正賢*・根上 卓也*²・小林 勲*³・浦上 昭*³

The Reduction and Melting Behavior of Carbon Composite Iron Ore Pellet on High Temperature

Toshihide MATSUMURA, Yoshimichi TAKENAKA, Masakata SHIMIZU, Takuya NEGAMI, Isao KOBAYASHI and Akira URAGAMI

Synopsis : Accompanying the recent remarkable development of electric furnace steelmaking, there is an increased demand for direct reduced iron. The various methods of direct reduction iron making can be mainly classified into two groups ; gas-based process and coal-based process. The gas-based process is very familiar in the world, but the fact that it relies on natural gas as its reductant means that unless the plant is located in a place with cheap access to natural gas, this process will be relatively expensive and reduce the profits from the project.

Recently additional process is developing ; in which carbon composite iron ore pellets are reduced in a rotary hearth furnace. Their reduction rate is very fast, and they are not so severely restricted in location. Because of these points, expanded development of this process can be expected in the future.

In development of this process, it was found that, when the reduction temperature was raised, the pellets were melted by the time of completion of the reduction, and they separated into a metallic iron and slag. If it becomes possible to produce carbon-containing metallic iron with no slag, that will reduce the energy consumption by the electric furnace, which in turn will lower the cost of producing iron.

This paper provides a description of the fundamental study and consideration for rapid reduction and separation by means of the rapid heating of carbon composite iron ore pellets at temperatures above 1300°C, using a small electric furnace.

Key words : direct reduction ; iron ore ; coal ; carbon composite pellet ; metallic iron ; slag ; heating ; melting ; separation ; ironmaking.

1. 緒言

近年の電気炉製鋼の進展にともない、還元鉄の需要が急激に高まっている。代表的な還元鉄の製造法には、還元剤として天然ガスを利用するMIDREX法、HYLIII法、石炭を利用するSL/RN法等があるが、現在の主流は前者である¹⁾。しかしこれらは天然ガスを使用するため、立地が天然ガス産出地域に限られる。

現在、石炭と鉄鉱石の混合物ををロータリーハース炉内で加熱・還元するFASTMET法^{2,3)}やCOMET法⁴⁾の開発が進められている。これらは還元速度が非常に速いこと、SL/RN法に比べて燃料比が低いことが特徴であり、今後の進展が期待されている。

FASTMET法の基礎研究において、還元温度が高いと還元終了と同時にペレットが溶融し、金属鉄とスラグに分離することが見出された。従来の還元鉄はスラグを内包しているため、電気炉で溶解する際に、精錬のためのエネルギーを余剰に投入する必要があるが、スラグを含まない金属鉄が製造できれば、電気炉での投入エネルギーが減少し、

精錬作業が簡略化できるだけでなく、従来の直接製鉄法や高炉-転炉法とは全く異なる新しい製鉄法が期待できる。

本報では、炭材内装ペレットを1200°C以上の温度域で加熱することによる鉄鉱石の急速還元とスラグの溶融分離挙動等について、小型反応炉を用いて基礎的な検討をおこなった。

2. 炭材内装ペレットのマクロ挙動

炭材内装ペレットの還元挙動に関して、1200°C以下の領域においてはHuangら⁵⁾の研究があるが、1200°C以上の温度域に関しては不明な点が多い。以下では、炭材内装ペレットを1200°C以上の温度域まで加熱した際のマクロ挙動の調査を目的に、還元実験をおこなった。

2・1 実験装置および実験方法

実験にはFig. 1に示す、内径50mm、全長1500mmの電気炉を使用した。還元用試料には、Table 1に示した組成のマグネタイト系A鉱石、A石炭およびベントナイトをそれぞれ80.3mass%、18.5mass%、1.2mass%配合して造粒した直

平成9年8月18日受付 平成10年1月16日受理 (Received on Aug. 18, 1997; Accepted on Jan. 16, 1998)

* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675-0023)

* 2 (株)神戸製鋼所東京本社 (Tokyo Head Office, Kobe Steel, Ltd.)

* 3 (株)神戸製鋼所エンジニアリング事業部 (Engineering Division, Kobe Steel, Ltd.)

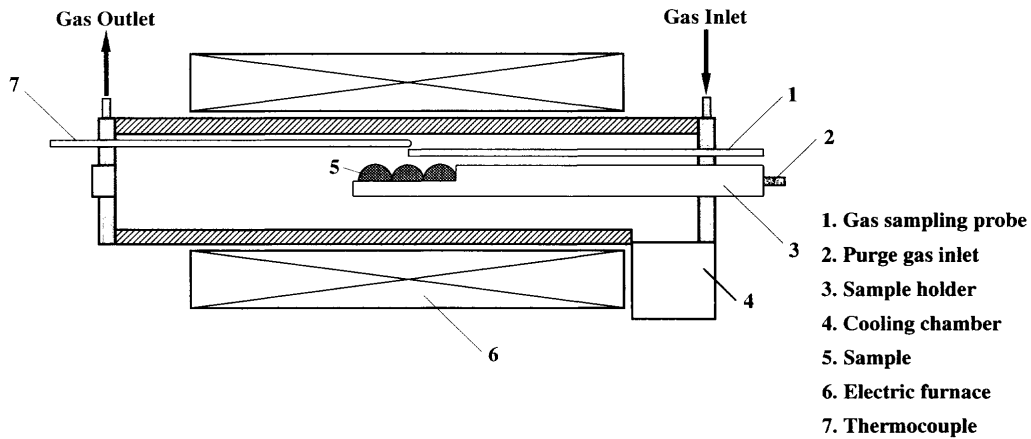


Fig. 1. Schematic view of the experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of raw materials.

a) Ore							
Name	Total Fe (mass%)	FeO (mass%)	CaO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	MgO (mass%)	
A	69.72	38.50	0.21	2.15	0.17	0.27	
B	69.51	30.22	0.41	1.42	0.46	0.36	
b) Coal							
Name	Moisture (mass%)	Ash (mass%)	V.M. (mass%)	C (mass%)	H (mass%)	N (mass%)	S (mass%)
A	1.26	4.53	17.12	83.53	4.22	1.08	0.84
B	0.70	9.66	17.61	82.20	4.24	0.78	0.23

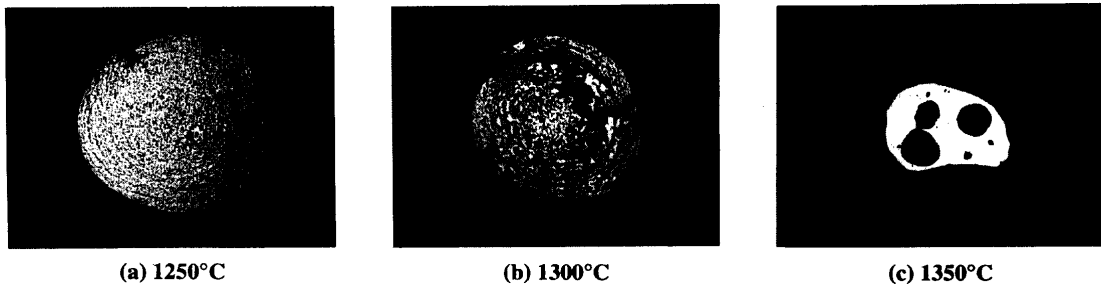


Fig. 2. Cross-sectional view of reduced pellet.

Table 2. Chemical composition of reduced pellet and glassy slag.

	T.Fe	Metallic Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	S
Pellet	98.64	97.40	0.40	0.03	0.46	0.30	1.73	0.17
Glassy slag	15.18	8.46	0.18	4.47	57.53	1.55	-	-

[mass%]

径17mmの炭材内装ペレットを用いた。なおここで、石炭の配合量は鉱石中の酸化鉄を全て還元するのに必要な量より若干多くなるように配合した。また、この時のペレット1個当たりの重量は6.5~7.0g、見掛密度は2.3~2.4g/cm³であった。還元温度は1250°C、1300°C、1350°Cの3通りとし、雰囲気は2.0Nl/minのN₂気流中とした。

実験は以下の手順でおこなった。予備乾燥したペレット3個をサンプルホルダーにセットし、炉内が所定の温度に到達した時点で炉内に装入して、還元を開始した。還元中は雰囲気温度、排ガス中のCO、CO₂濃度を連続的に測定した。ペレットを12分間炉内に保持した後に、ホルダーを引

き出してN₂気流中で冷却した。

2・2 実験結果

Fig. 2に還元後の各ペレットの断面を示す。還元温度が1250°Cの場合、還元はペレット中心部までほぼ均質に進行していたが、1300°Cではペレット表面に金属鉄相が形成され、その内側は部分的に溶融・凝集しているのが観察された。1350°Cになると、ペレットは反応開始後5~6分で完全に溶融し、冷却後の試料は金属光沢を呈する粒子とガラス状物質に分離した。両者の分析結果をTable 2に示す。なお昇温時の試料内部の温度変化は後述する。

この表から、ガラス状物質はペレット中に存在した脈石

成分や石炭の灰分が分離したものであると考えられる。この結果は、炭材内装ペレットを1350°C以上の高い温度域で加熱処理することにより、極めて短時間で金属鉄とスラグを溶融分離し、スラグ成分をほとんど含まない炭素含有金属鉄が製造できる可能性を示唆している。

3. 金属鉄とスラグの溶融分離反応

金属鉄とスラグの溶融分離反応の経過を把握するために、試料の保持時間を変化させた還元中断試料を作成した。以下では原料として、焼成ペレット用として使用されており、入手が容易なマグネタイト系のB鉱石を使用した。B鉱石、およびB石炭の化学組成をTable 1に示す。原料の配合条件はB鉱石：B石炭：バインダー=80.3mass%：18.5mass%：1.2mass%、ペレット径は直径17mmとした。還元温度は、予備実験で溶融が起こることを確認した1500°Cとした。

装入と同時に、ペレット表面からの黒煙の発生が観察された。これは石炭中に含まれる揮発分のガス化と推察された。約1分で揮発が終了した後、約4分間はペレットの外観に変化は見られなかった。この時排ガス中のCO、およびCO₂濃度は上昇し、装入後2～3分を経過すると、一転して急激に低下した。装入後5～6分でペレットは急激に軟化・変形し、その後完全に溶融した。

Fig. 3に還元中断試料の外観および断面を示す。反応開始

後3分では、表面に金属鉄の生成が見られたが、ペレットの外観および内部構造にはほとんど変化は見られなかった。ペレットが融け落ちる直前である5分では、表面に光沢を放つ金属鉄相が生成し、一部でスラグがしみ出しているのが観察された。また、表面に金属鉄が凝集してメタリックシェルを形成し、中心部に大きな空洞が形成され、さらに一部で金属鉄とスラグが溶融・分離し始めているのが観察された。6分を経過すると、ペレットは溶融して金属鉄とスラグが分離し始め、9分以降では両者は完全に分離した。なおFig. 3では、9分以降に関しては、外観、断面とも金属鉄相の写真を示している。

Table 3に各試料の分析結果を示す。なお反応開始後3、5分はペレット全体の、6分以降は金属鉄相の分析結果を示している。この表から、反応開始後5分の段階でペレットの金属化率(=金属鉄含有率/全鉄含有率)は99%以上の極めて高いレベルに到達し、開始後6分、すなわち融け落ち後は、ペレット中のスラグ(=SiO₂+Al₂O₃+CaO)含有量およびFeO濃度は非常に低いレベルまで低下していることがわかる。

またFig. 4に示すように、排ガス中のCO/(CO+CO₂)比は、低温から高温までFe安定領域のほぼ中間のレベルで推移している。これらの結果から、ペレット内部では(1)～(3)式で示す還元反応が起こっており⁵⁾、それはFeO→Feの還元反応((2)式)とソリューションロス反応((3)式)の混合律速

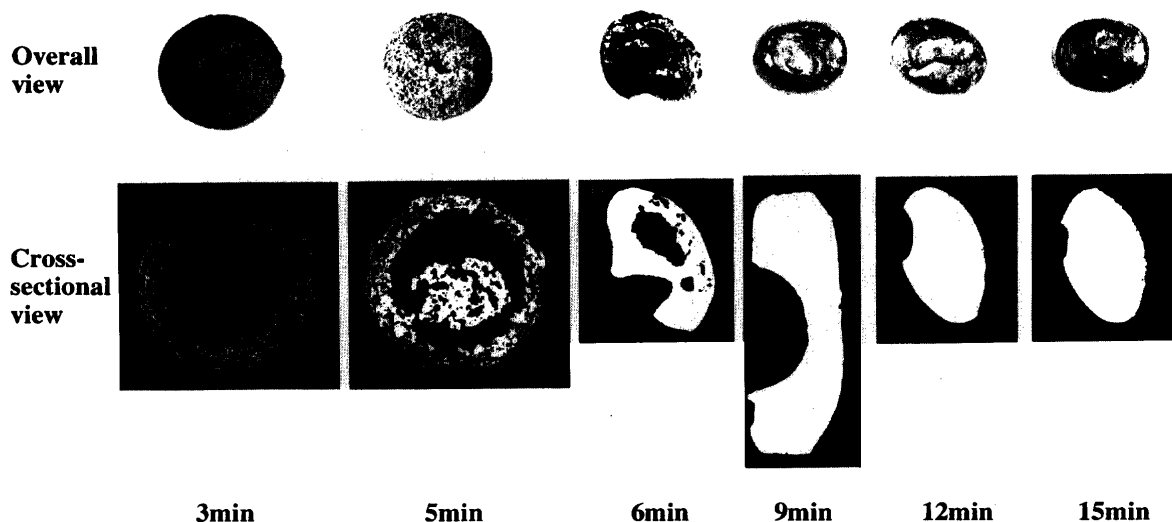


Fig. 3. Overall and cross-sectional view of time-sampled pellet in the reduction at 1500°C.

Table 3. Chemical composition of time-sampled pellet.

Sampling Time (min)	T.Fe (mass%)	Metallic Fe (mass%)	FeO (mass%)	CaO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	C (mass%)	S (mass%)	Metallization degree (%)
3	83.75	71.75	14.01	0.64	4.04	1.49	5.57	0.061	85.67
5	92.35	92.16	0.23	0.56	3.42	1.34	0.79	0.064	99.79
6	98.50	98.04	0.27	0.03	0.22	0.29	0.51	0.066	99.53
9	98.75	98.08	0.29	0.01	0.18	0.01	0.46	0.066	99.32
12	99.03	98.30	0.20	0.01	0.27	0.01	0.48	0.071	99.26
15	98.98	98.40	0.34	0.01	0.27	0.01	0.48	0.074	99.41

で進行していると推測される。

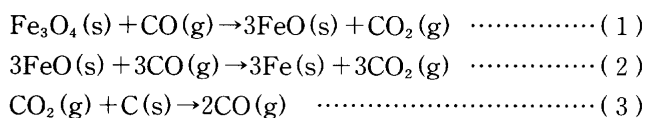


Fig. 5 に、ペレット表面と中心部のマイクロ組織の経時変化を示す。この図から、溶融は表面からではなく中心から起きていることがわかる。

4. 考察

炭材内装ペレットを急速昇温すると、ある時点において

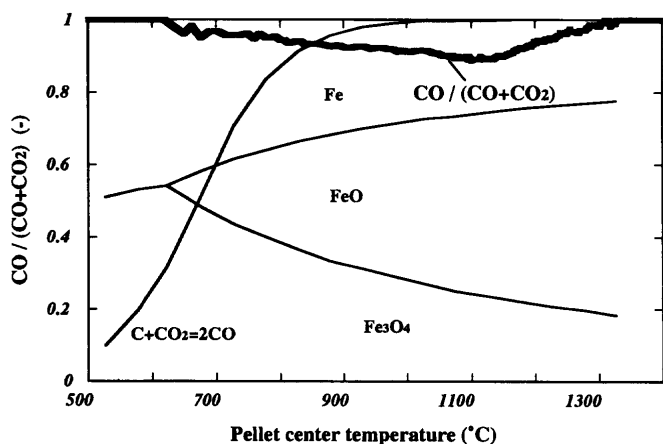


Fig. 4. Variation of the CO/(CO+CO₂) ratio in waste gas while heating.

ペレットは中心から溶融し始め、最終的に金属鉄とスラグに溶融分離することが明らかになった。以下ではこの反応のメカニズムを考察する。

Fig. 6 に直径10mm, 17mm, 25mmの3種類のB鉱石+B

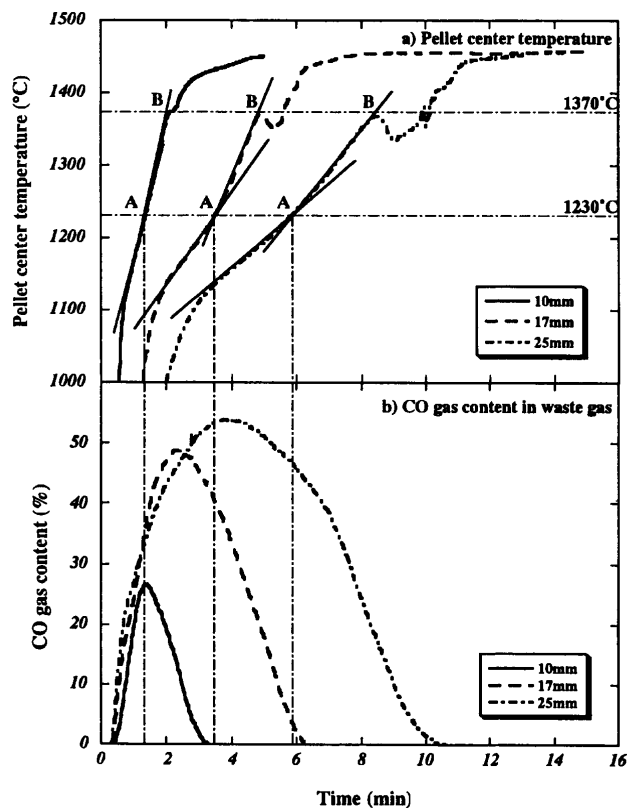


Fig. 6. Variation of pellet center temperature and CO gas content in waste gas.

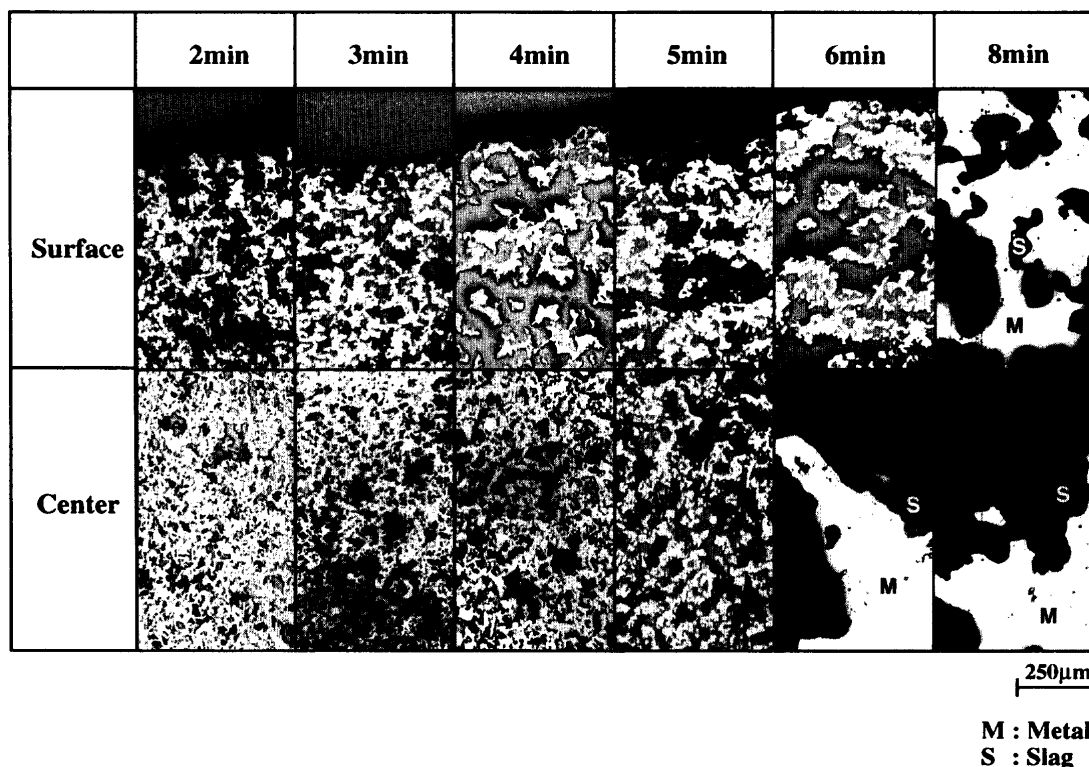


Fig. 5. Microstructure of time-sampled pellet in the reduction at 1450°C.

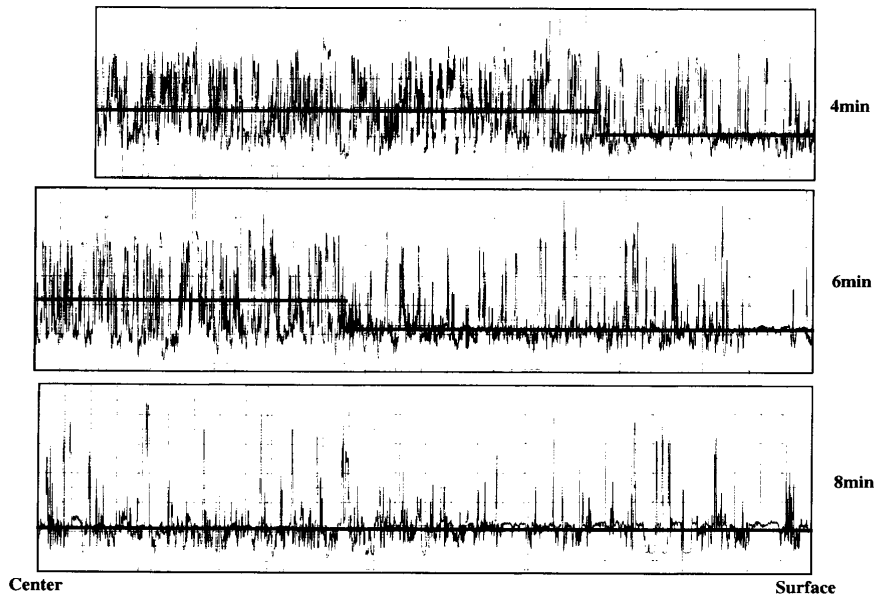


Fig. 7. Variation of oxygen content in time-sampled pellet.

石炭ペレットを、雰囲気温度 1450°C で還元した際の、ペレット中心温度変化、および排ガス中のCO濃度変化を示す。反応開始後ペレット中心温度は急激に上昇するが、 1100°C を超えると、昇温速度はいったん低下した。この時、排ガス中CO濃度は急激に上昇した。さらに温度が上昇し、約 1230°C (図中、A点)に到達すると、昇温速度は再び上昇した。この時、排ガス中CO濃度は急激に低下した。そして約 1370°C (図中、B点)に到達すると、ペレット中心温度は下に凸のピークを示し、この時点でペレットは溶融した。その後、中心温度は雰囲気温度とほぼ等しくなるまで上昇した。この現象は、いずれの粒径のペレットでもほぼ同じ温度で起こっていることから、この変化は、ペレット内部で以下に示すような現象が起こっていることを示唆している。

- ① $1100^{\circ}\text{C}\sim 1230^{\circ}\text{C}$ ：カーボンソリュージョンロス反応をともなう酸化鉄の還元反応が活発化し、昇温速度が低下。
- ② $1230^{\circ}\text{C}\sim 1370^{\circ}\text{C}$ ：還元反応がピークを超えて、反応の吸熱量が減少したことにより、表面からの伝熱量が増加した結果、昇温速度が上昇。
- ③ 1370°C 到達以降：ペレットの溶融により、一旦温度が低下。その後、反応の終了により、再び温度が上昇。

Fig. 7に、直径 25mm のペレットにおける表面から中心への酸素分布変化を示す。この図より、還元反応はペレット表面から中心部に向かって、反応界面をともなって進行していることがわかる。これは反応に必要な熱が、ペレット表面から供給されていることによる。また反応開始後8分のペレット融け落ち直前の段階では、酸素分布は表面から中心まで一定となる。このことは、融け落ち前に還元はペレット中心部まで進行しており、中心部にはFeOはほとんど

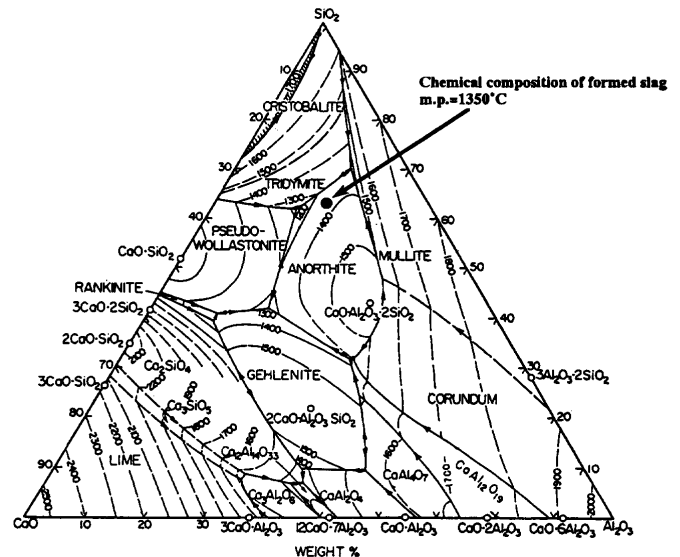
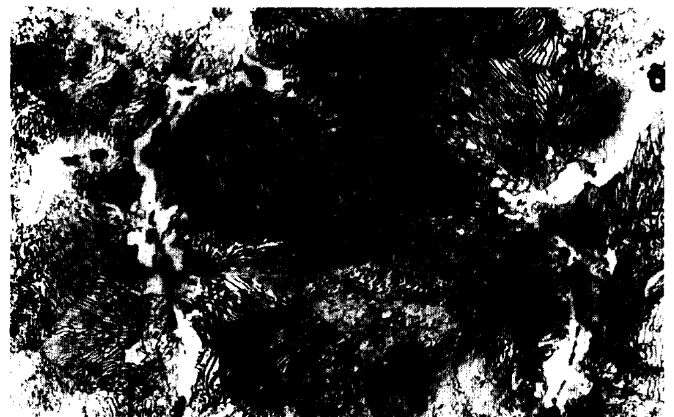


Fig. 8. Phase diagram of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.



Atmospheric temperature : 1500°C
Hold time : 9min
200 μm

Fig. 9. Microstructure of reduced pellet in the reduction at 1500°C .

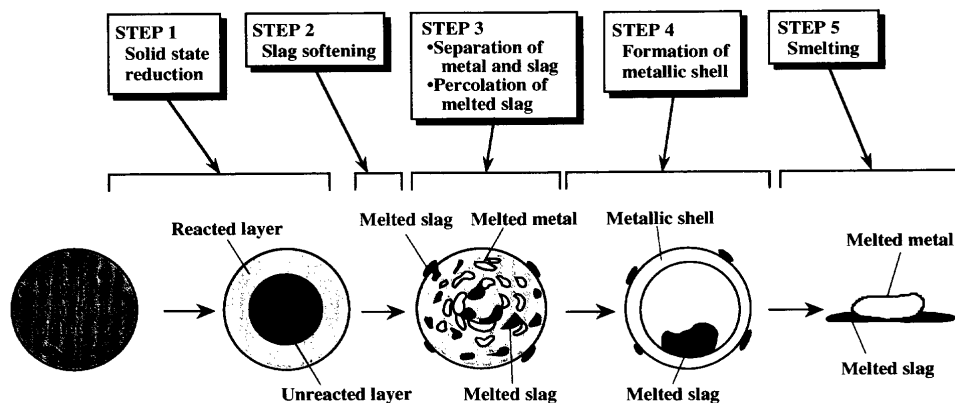


Fig. 10. Schematic image of molten iron production process.

残留していないことを示していると考えられる。したがって、中心温度が1370°Cを超えた時点で起こるペレットの溶融は、FeOを含む低融点スラグの生成が起点となっている可能性は低いと考えられる。

Fig. 8に、CaO-SiO₂-Al₂O₃系状態図⁹⁾を示す。この図から、本報の原料配合条件において想定されるCaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグの平均融点は、約1350°Cであることがわかる。この温度は溶融反応の開始温度とほぼ一致しており、溶融分離反応にはスラグの溶融が関与していると推測される。

Fig. 9に金属鉄相の断面を2%ナイトールで腐食処理した組織を示す。金属鉄相は完全にパーライト化しており、金属鉄への浸炭が進行していることがわかる。またEPMAの結果から、融け落ち直前の段階で、ペレット中心部に炭素が2.0~4.0mass%程度残留していることもわかった。以上から金属鉄の溶融は、残留炭素等からの浸炭による金属鉄自身の融点低下が原因であることがわかった。

したがって溶融分離反応は、スラグの軟化溶融と、浸炭による金属鉄の融点低下の組み合わせが起点となっていると考えられる。よってこの反応を効率よくおこなうには、スラグの軟化溶融および金属鉄への浸炭反応が十分に進行するように、条件を考慮する必要がある。

以上の結果から、炭材内装ペレットの溶融分離反応はFig.10および以下に示す過程を経て進行するものと推定される。

STEP 1: カーボンソリュージョンロス反応をともなう酸化鉄の還元反応により、ペレット表面から金属化が進行する。この時は吸熱反応が支配的であるため、昇温速度は遅い。

STEP 2: 還元反応がほぼ終了し、吸熱反応がなくなるため、ペレット温度の上昇が加速され、スラグの軟化・溶融が始まる。

STEP 3: ペレット中心部において、金属鉄と残留炭素の浸炭反応により融点が低下し、金属鉄が溶融、凝集し始める。その結果、金属鉄とスラグは分

離し始め、ペレット表面にはスラグのしみ出しが観察される。

STEP 4: 金属鉄はペレット表面に凝集し、緻密な金属鉄シェルを形成する。その内部には、スラグの凝集相が形成される。

STEP 5: 金属鉄シェルは完全に溶解し、溶融金属鉄と溶融スラグとに二相分離する。

5. 結言

炭材内装ペレットの溶融分離プロセスに関して基礎的な検討をおこなった結果、以下のことがわかった。

(1) 炭材内装ペレットを1350°C以上に加熱することにより、鉄鉱石は急速に還元され、表面に金属鉄シェルが形成される。

(2) ペレットはほぼ完全に還元された後、スラグの溶融および金属鉄への浸炭により、溶融金属鉄と溶融スラグに分離する。

(3) 溶融金属鉄、および溶融スラグ中にはFeOはほとんど残留していない。

(4) 炭材内装ペレットを1350°C以上で加熱処理することにより、同一反応器内で還元および金属鉄とスラグを分離することが可能である。

文 献

- 1) T.Zervas, J.T.McMullan and B.C.Williams: Int. J. Energy Res., **20** (1996), 69.
- 2) J.A.Lipinski: Ironmaking Conf. Proc., ISS, Warrendale, **52** (1993), 349.
- 3) 宮川一也, 松村俊秀, 竹中芳通, 杉山 健, 原田孝夫: 材料とプロセス, **10** (1997), 115.
- 4) R.Munnix, J.Borlee, D.Steyls and M.Economopoulos: MPT Int., **2** (1997), 50.
- 5) B-H.Huang and W.K.Lu: ISIJ Int., **33** (1993), 1055.
- 6) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, third ed., ACS, Columbus, (1964), 220.