

炭材内装ペレットの還元・溶融挙動におよぼす炭材含有量の影響

松村 俊秀*・竹中 芳通*・清水 正賢*

Effect of the Carbon Content on Reduction and Melting Behavior of Carbon Composite Iron Ore Pellet

Toshihide MATSUMURA, Yoshimichi TAKENAKA and Masakata SHIMIZU

Synopsis : The carburization reaction effected the rapid reduction and the separation process by means of the rapid heating of carbon composite iron ore pellets at the high temperatures. Therefore, it was considered that the carbon content of the pellet effects the behavior of this reaction significantly.

While carbon content of the pellet was increased, the melting and separation temperature was decreased. But when atmospheric temperature reached less than 1330~1380°C, the melting and the separation of metallic iron was repressed though the carbon content was increased. It was considered that this phenomenon was caused by decrease of the carburization speed, which accompanied with the stagnancy of the solution loss reaction and the generation of CO gas.

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

1. 緒言

近年、石炭ベースの還元鉄製造法として、FASTMET法¹⁻⁴⁾やINMETCO法⁵⁾、COMET法^{6,7)}等の、石炭と鉄鉱石の混合物をロータリーハース炉内で加熱・還元するプロセスの開発が活発に進められている。これらは還元速度が非常に速いこと、従来の石炭ベースの還元鉄製造法である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、炭材を内装した鉄鉱石ペレットをより高温域まで急速昇温することにより、非常に短い時間で金属鉄とスラグを溶融分離し、スラグをほとんど含まない溶融金属鉄を得られることが明らかになった⁸⁾。この時、ペレット内部では以下に示す還元・溶融反応が起こっているものと推測された。

(1) ソリユーションロス反応をともなった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。

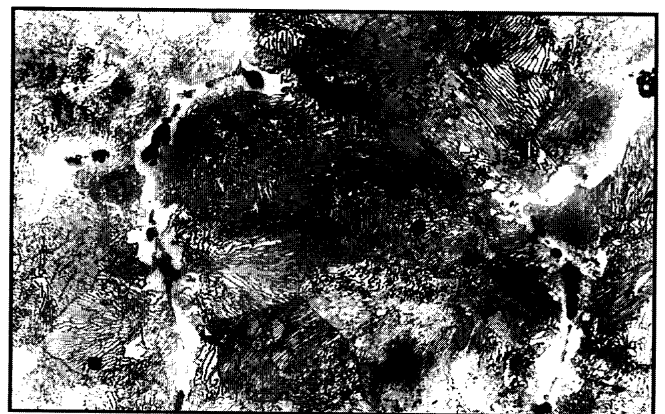
(2) 還元反応がほぼ終了し、スラグの軟化・溶融が始まる。

(3) 生成した金属鉄の融点や、残留炭素との接触反応あるいは発生したCOガスを介した浸炭反応によって低下し、その結果として金属鉄が軟化、凝集し始める。

(4) ペレット表面に金属鉄が凝集し、緻密な金属鉄シェルが形成される。一方その内部には、スラグの凝集相が形成される。

(5) 金属鉄シェルが溶融し、溶融金属鉄と溶融スラグに二相分離する。

Fig. 1には溶融分離後の金属鉄相を示す。この写真から、溶融後の金属鉄相は完全にパーライト化しており、浸炭が進行していることがわかる。この様に、溶融反応においては、還元反応に使用されなかった残留炭素から金属鉄への浸炭反応が重要な役割を果たしていると考えられることから、金属鉄への浸炭量を制御することにより、本反応を制



200μm

Atmospheric temperature : 1500°C
Hold time : 9min

Fig. 1. Microstructure of reduced pellet.

平成11年3月26日受付 平成11年6月1日受理 (Received on Mar. 26, 1999; Accepted on June 1, 1999)

* (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)

御することが可能と考えた。

以上をふまえ、本報告では炭材内装鉄鉱石ペレットの還元・溶融挙動に及ぼす炭材含有量の影響について、基礎的な検討をおこなった。

2. 炭材含有量変化にともなう還元・溶融挙動変化

2.1 実験条件

本報告では、還元用試料に Table 1 に示した組成のマグネタイト系鉄鉱石（平均粒径：0.05 mm）と石炭（平均粒径 0.07 mm）、およびバインダーとしてベントナイト 1.2 重量%を配合して造粒した、直径 17 mmφ の炭材内装ペレットを使用した。

炭材の配合条件、および処理温度の設定を Table 2 に示す。今回炭材の配合量は、これまでの実験結果より想定した、還元終了後の想定残留炭素量の水準を変化させて決定した。また処理温度は、各試料中の残留炭素がすべて金属鉄に浸炭すると仮定し、その炭素濃度における鉄-炭素二元系状態図⁹⁾の液相温度よりやや高めになるように、1200~1500°C の範囲で設定した。また、炭材含有量が 21.5

Table 1. Chemical composition of raw materials.

| a) Ore | | | | | | |
|----------|-------|------|------------------|--------------------------------|------|-------|
| Total Fe | FeO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | |
| 69.51 | 30.22 | 0.41 | 1.42 | 0.46 | 0.36 | |
| b) Coal | | | | | | |
| C | H | N | S | Moisture | Ash | V.M. |
| 82.20 | 4.24 | 0.78 | 0.23 | 0.70 | 9.66 | 17.61 |

【mass%】

Table 2. Coal content of carbon composite pellet.

| Target C content of molten metal (wt%) | Coal content (wt%) | Theoretical liquidus temperature (°C) | Holding temperature (°C) |
|--|--------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 0.5 | 18.5 | 1504 | 1500 |
| 1.5 | 19.5 | 1433 | 1450 |
| 2.5 | 20.5 | 1351 | 1380 |
| 3.5 | 21.5 | 1245 | 1280, 1330, 1380 |
| 4.3 | 22.3 | 1162 | 1200, 1280, 1330, 1380 |

重量%のときは、ベースの 1280°C に加えて 1330°C, 1380°C, の計 3 水準、炭材含有量が 22.3 重量%のときは、ベースの 1200°C に加えて 1280°C, 1330°C, 1380°C の計 4 水準で実験をおこなった。

実験条件を Table 3 に示す。実験には Fig. 2 に示す内径 50 mmφ, 全長 1500 mm の横型電気炉を使用した。まずペレットホルダーに造粒後乾燥したペレットを 3 個セットし、これを所定の温度に保持した窒素雰囲気中の電気炉内に装入した。還元中は処理温度、排ガス中の CO, CO₂ 濃度を連続的に測定し、これを 15 分間保持した後にホルダーを引き出し、試料を窒素気流中で室温まで急速冷却した。なお保持時間は、予備検討の結果から、いずれの条件でも酸化鉄の還元が完全に終了する時間を設定した。冷却後の試料は断面観察用、および化学分析に供した。

2.2 実験結果

Fig. 3 に還元後の各ペレットの断面写真を示す。処理温度 1500°C, 炭材含有量 18.5 重量%, および処理温度 1450°C, 炭材含有量 19.5 重量% の場合は、ペレットは完全に溶融し、金属鉄とスラグに二相分離していた。なおここで、炭材含有量が 18.5 重量%, 19.5 重量% の試料写真は金属鉄相のみを示している。処理温度 1380°C, 炭材含有量 20.5 重量% の場合ペレット内部は空洞化し、一部に分離途中と推定される領域が残留していたものの、全体的には金属鉄とスラグは溶融分離する傾向にあることが確認された。

炭材の含有量が 21.5 重量% および 22.3 重量% の場合、処理温度によって還元後ペレットの形態に大きな差異が認められた。1380°C では、21.5 重量%, および 22.3 重量% の場合とも、金属鉄とスラグの溶融分離が確認された。一方 1330°C, 1280°C では、鉱石自体の還元は十分に進行しており、さらには 1330°C の場合には、ペレット表層部に若

Table 3. Test conditions.

| Sample | Magnetic ore+Coal+1.2mass% Bentonite |
|---------------------|--------------------------------------|
| Water content | Less than 0.5mass% |
| Holding temperature | 1200, 1280, 1380, 1450, 1500°C |
| Retention time | 15min |
| Atmosphere | N ₂ |
| Gas flow rate | 2.0 Nl/min |

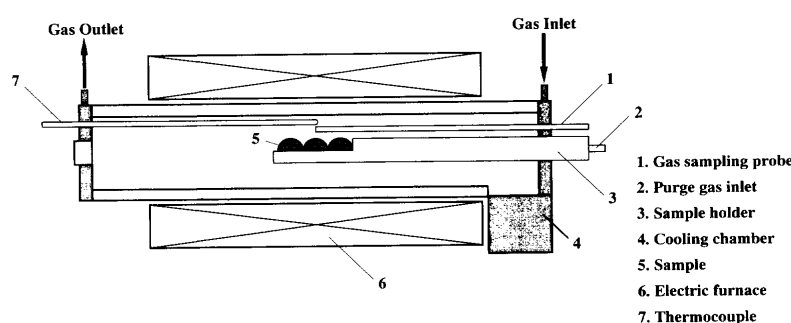


Fig. 2. Schematic view of the experimental apparatus.

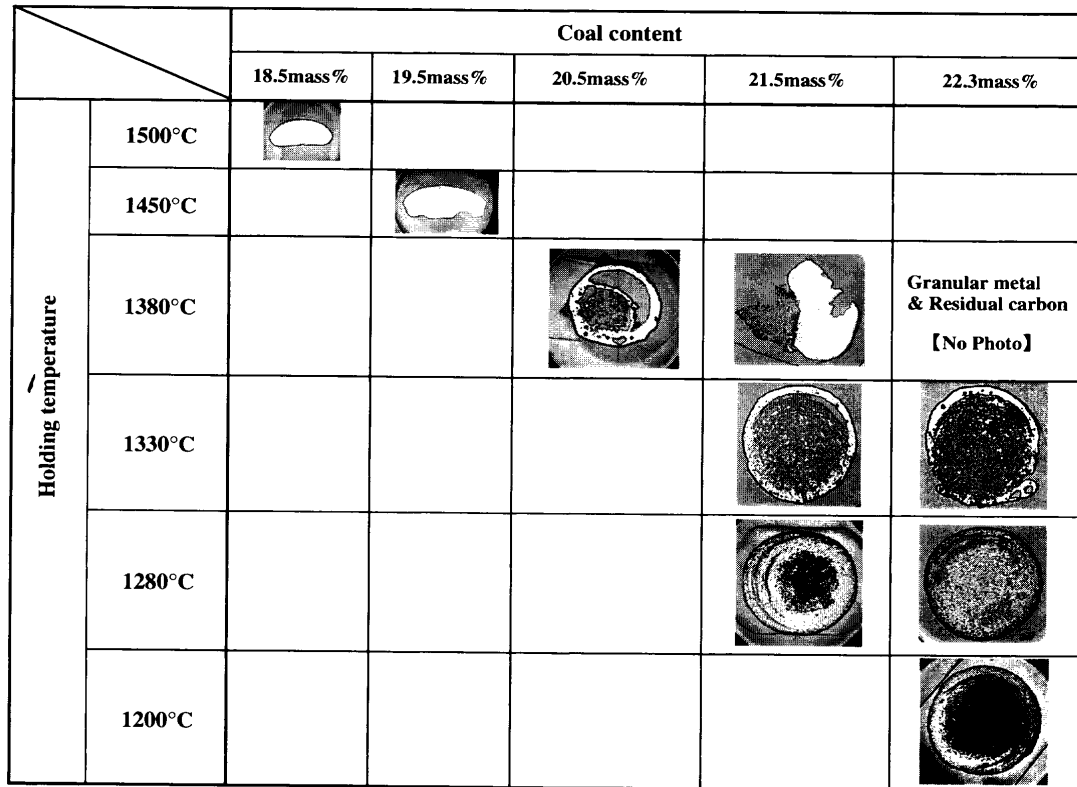


Fig. 3. Cross-sectional view of reduced pellet.

Table 4. Chemical compositions of reduced pellets.

| Coal content (mass %) | Holding temperature (°C) | Metallization Degree* (%) | FeO (mass %) | Carbon (mass %) | Slag** (mass %) | Status |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| 18.5 | 1500 | 99.82 | 0.20 | 0.12 | 0.53 | Melted & Clearly separated |
| 19.5 | 1450 | 99.42 | 0.28 | 1.39 | 0.47 | |
| 20.5 | 1380 | 99.40 | 0.28 | 1.80 | 6.68 | Melted & Partially separated |
| 21.5 | 1280 | 98.36 | 0.11 | 3.23 | 7.39 | Not melted & Not separated |
| 22.3 | 1200 | 98.33 | 0.90 | 5.66 | 7.08 | |

Where, Metallization degree*

$$M(\%) = 100[\%M.Fe] / [\%T.Fe]$$

$$\text{Slag}^{**} : \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$$

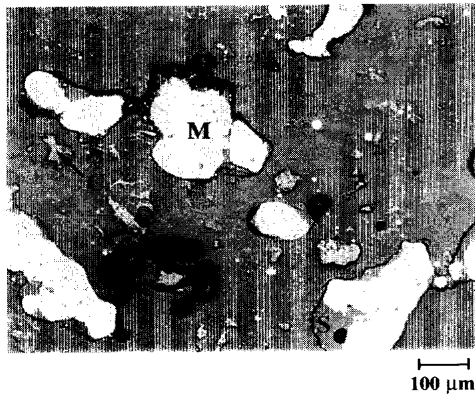
干金属鉄が凝集しているのが観察されたものの、ペレット全体としては金属鉄の溶融、およびスラグとの分離はまったく見られず、生成した金属鉄は元の鉱石の形状を保っていることが確認された。

還元後ペレットの化学分析結果からも、同様の変化が確認された。Table 4に各ペレットの化学分析結果を示す。なおここでは、処理温度1500°C、炭材含有量18.5重量%、および処理温度1450°C、19.5重量%の試料に関しては、上述のように金属鉄相とスラグ相のマクロ的な分離が認められたため、金属鉄相のみの分析結果を、その他の試料に関してはマクロ的な分離が認められなかったため、還元後試料全体の化学分析結果を示している。

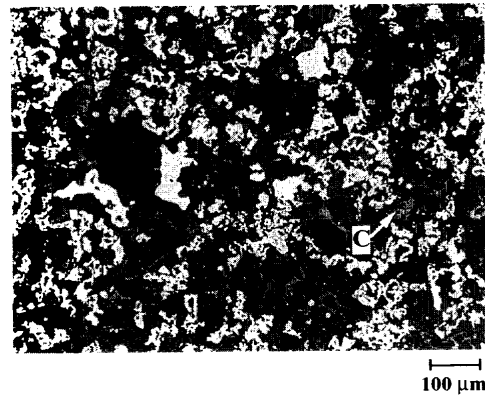
この表から、すべての試料において金属化率は98%以上、FeOの含有量は1.0重量%以下であり、還元は十分に

進行していることが確認された。また、処理温度1500°C、炭材含有量18.5重量%、および処理温度1450°C、炭材含有量19.5重量%の場合には、スラグ成分(=CaO+SiO₂+Al₂O₃)の含有量が非常に低く、金属鉄とスラグが成分的にもほぼ完全に二相分離していることがわかった。一方、処理温度1380°C、炭材含有量20.5重量%や処理温度1280°C、炭材含有量21.5重量%、および処理温度1200°C、炭材含有量22.3重量%の場合には、約7.0重量%のスラグ成分を含有しており、金属鉄とスラグの分離が不十分であることがわかった。

また、処理温度1500~1280°Cかつ炭材含有量18.5~21.5重量%の場合には、反応終了後の残留炭素量は目標値とほぼ同等、もしくはそれよりやや少なくなっていたが、22.3重量%の場合にはそれらとはまったく逆で、目標値であ



Temperature : 1330°C
Coal content : 21.5wt%



Temperature : 1280°C
Coal content : 22.3wt%

M : Metal
S : Slag
C : Remained carbon

Fig. 4. Microstructure of reduced pellet.

る4.3重量%より多くの炭素が残留していることがわかった。

3. 考察

3.1 溶融・分離挙動

Fig. 4に、処理温度1330°C、炭材含有量21.5重量%の場合と、処理温度1280°C、炭材含有量22.3重量%の場合の還元後ペレット中間部分のマイクロ組織を示す。この写真で白色部分は金属鉄、暗灰色の部分はスラグを示している。1330°Cで処理した試料の場合、生成した金属鉄は軟化して丸みを帯び、全体として凝集しつつあるのが認められるものの、金属鉄相とスラグ相の分離は認められなかった。また1280°Cで処理した試料の場合、酸化鉄の還元は進行しているものの、粒子は元の形状を保っており、金属鉄の凝集およびスラグの分離はまったく認められなかった。

以上の観察結果から、処理温度が1380°Cより低い条件の場合には、金属鉄とスラグはミクロ的にも溶融分離は起こっていないと判断される。またこれらの試料には、1380°C以上の条件で作成した試料ではほとんど存在していなかった遊離炭素(写真中、暗灰色部)が確認された。しかし、これらの遊離炭素は金属鉄粒子とはほとんど接触していなかった。このことから、固体炭素と金属鉄の接触による浸炭はほとんど起こっていないと推測される。

3.2 反応・浸炭挙動

Fig. 5に、排ガス中のCO/(CO+CO₂)比の経時変化を示す。この図から、処理温度の低下にともない、投入炭素量自体は増加しているにもかかわらず、排ガス中のCO/(CO+CO₂)比が低下していることがわかる。

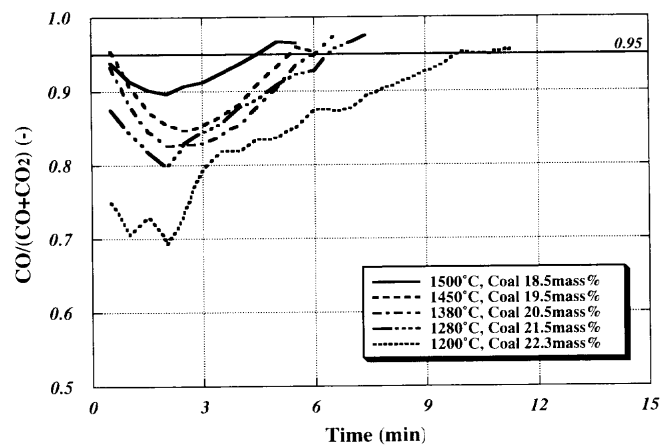
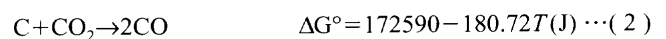
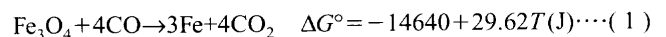


Fig. 5. Variation of CO/(CO+CO₂) ratio.



前報⁸⁾で報告したように、本反応の特徴として、まず酸化鉄の還元反応がほぼ完全に終了した後に、浸炭→溶融が起こっていることから、FeOの溶融還元反応はほとんど起こっていないと考えられ、還元時においてはペレット内では、(1)式で表されるFeOのCOガスによる還元反応と、(2)式で表されるソリュージョンロス反応¹⁰⁾が平行して進行していると考えられる。したがってFig. 5に示した排ガス中のCO/(CO+CO₂)比の変化は、処理温度の低下にともない、ソリュージョンロス反応による吸熱の影響が相対的に大きくなり、結果的に炭素の消費速度の低下率が、還元速度の低下率より大きくなったことを示唆していると考えられる。

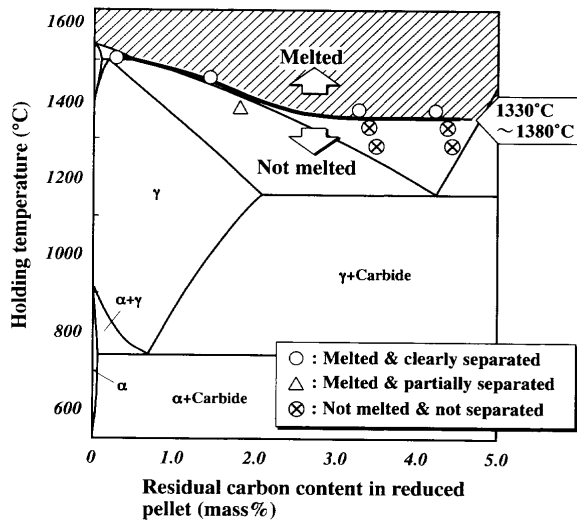


Fig. 6. Limit line of melting & separation plotted on Fe-C system diagram.

以上の結果、および先に述べたように処理温度が低下すると固体炭素が十分存在しているにもかかわらず金属鉄の溶解が見られなくなることから、金属鉄への浸炭反応は、固体炭素と金属鉄の接触反応によるものではなく、ソリュションロス反応によって発生したCOガスを介した反応によると推測される。

また、炭材配合量22.3重量%、処理温度1200°Cの場合に、金属鉄中に目標値である4.3重量%より多くの炭素が残留していたのも、同様に温度の低下により、ソリュションロス反応による炭素の消費速度が大きく低下したためであると考えられる。

3.3 溶融限界線

製品中の残留炭素量と処理温度の関係を鉄-炭素系状態図⁹⁾上にプロットすると、Fig. 6のようになる。この図から、処理温度が1500~1380°Cの範囲では、製品中の残留炭素量を増加させることにより、還元・溶融に至る処理温度の低下が可能であることがわかる。しかし処理温度を1380°C未満の値に設定すると、Table 4に示したように、酸化鉄の還元はほぼ完全に終了しており、さらには状態図上では本来、融液が発生する領域であるにもかかわらず、実際には金属鉄とスラグの溶融、二相分離とそれともなうペレット形状の変化は、マクロ的にはまったく認められなかった。以上の結果から、炭材内装ペレットの還元・溶融反応の限界、すなわち溶融限界線を製品中の残留炭素量で定義した場合、その線は単純に鉄-炭素系状態図における液相線では定義されず、本実験の条件の場合、1380°C未満の低温領域では1330~1380°Cの間の温度域に存在すると考えられる等温度線に移行することがわかった。

この時の金属鉄中の炭素濃度と処理温度の関係をFig. 7に示す。なおこの図において実線で囲まれた領域は、鉄-炭素二元系における低炭素側の固液共存領域を示す。この

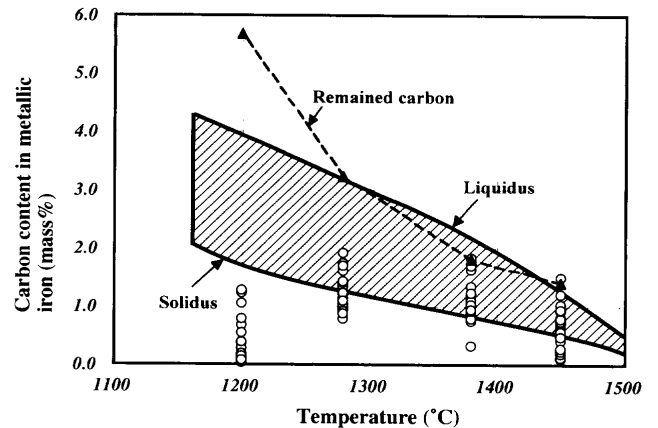


Fig. 7. Variation of carbon content in metallic iron.

図から、金属鉄相とスラグ相の分離が認められた処理温度1450°C、および1380°Cの場合、金属鉄中の炭素濃度は状態図上では固液共存領域内に分布しているが、金属鉄相とスラグ相の分離が認められなかった処理温度1280°C、1200°Cの場合は、非常に多くの炭素が製品中に残留しているにもかかわらず、金属鉄中の炭素濃度は処理温度が高い場合とほとんど差がなく、また1200°Cの場合には逆に低くなっており、結果的に状態図上では固相線近傍および固相領域に分布していることがわかる。

張ら¹¹⁾は、雰囲気中のCO/(CO+CO₂)比が0.95以下ではCOガスによる浸炭速度は大幅に低下し、0.90以下になるとほとんど浸炭しなくなると報告している。本実験の場合Fig. 5に示したように、処理温度1450~1380°Cの場合は還元末期における排ガス中のCO存在比が0.95以上となっているのに対し、処理温度1200°Cの場合は0.95以下となっていることから、両者の浸炭速度には大きな差が生じていると推測される。したがって、Fig. 6に示すように処理温度が1380°C未満の場合に溶融限界線が液相線から外れるのは、処理温度の低下にともなうソリュションロス反応の停滞によって、雰囲気中のCO₂濃度が上昇して浸炭速度が低下したために、金属鉄中への浸炭が十分に進まず、結果的に炭素濃度の分布が固液共存領域から固相領域に外れたことが原因ではないかと考えられる。ただし本報告の結果は張らの報告とは温度レベルが異なっており、浸炭速度の限界点に関しては、更に検討を進める必要がある。

4. 結言

炭材内装ペレットの還元・溶融挙動に及ぼす炭材含有量の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 炭材の配合量を増加することにより、還元終了時の残留炭素量を増加させ、その後の金属鉄への浸炭量を制御することにより、処理温度を低下することが可能である。しかし炭材の配合量を単純に増加させても、処理温度を約

1330~1380°Cに存在する溶融限界温度以下に低下させることは出来ない。

(2) 金属鉄への浸炭反応は、固体炭素との接触反応によるものではなく、ソリューションロス反応により発生したCOガスを介した反応であると考えられる。

(3) 1330~1380°Cで金属鉄相とスラグ相の二相分離が起こらないのは、処理温度の低下にともなう雰囲気中のCO濃度の低下によって、浸炭速度が低下したためであると考えられる。

文 献

- 1) J.A.Lipinski: Ironmaking Conf. Proc., vol. 52, ISS, Warrendale, (1993), 349.
- 2) K.Miyagawa, T.Matsumura, Y.Takenaka, T.Sugiyama and T.Harada:

CAMP-ISIJ, **10** (1997), 115.

- 3) K.Miyagawa, T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, I.Kobayashi, T.Harada and D.Meissner: Ironmaking Conf. Proc. (ICSTI), vol. 57, ISS, Warrendale, (1998), 877.
- 4) E.Tanaka: *J. Jpn. Inst. Energy*, **75** (1996), 1006.
- 5) K.Grebe and H.-J.Lehmkuler: Ironmaking Conf. Proc., vol. 50, ISS, Warrendale, (1991), 113.
- 6) "Comet Process," *Steel Times*, **224** (1996), 399.
- 7) R.Munnix, J.Borlee, D.Steyls and M.Economopoulos: *MPT Int.*, **2** (1997), 50.
- 8) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi and A.Uragami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 405.
- 9) Thermochemistry for Steelmaking, vol. II, Addison Wesley, Massachusetts, (1963), 501.
- 10) 鉄鋼製錬 (講座・現代の金属学, 製錬編1), 日本金属学会, 仙台, (1979), 41.
- 11) X.Zhang, R.Takahashi, T.Akiyama and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 299.