

石炭チャーあるいは黒鉛を混合した鉄鉱石ペレット加熱時の還元・浸炭・溶融挙動

孟 繁明*・井口 義章*²・小島 功*²

Reduction, Carburization and Melting Behavior of Iron Ore Pellets containing Coal Char or Graphite on Heating

Fanming MENG, Yoshiaki IGUCHI and Isao KOJIMA

Synopsis : Reactions in iron ore-coal char composite pellets heated in nitrogen atmosphere at temperatures between 1100°C and 1350°C were investigated. Coarsening and melting of reduced iron particles through their carburization were furthermore investigated for iron ore-coal char (pellet $P_{c,i}$) and iron ore-graphite (pellet $P_{g,i}$) composite pellets. Direct carburization of iron in contact with carbon is superior to indirect carburization through gas phase. Melting of $P_{c,i}$ started above 1350°C while melting of $P_{g,i}$ above 1200°C. The mechanism of formation of core and shell, which were observed for both kinds of the pellets by heating for a certain time, was also discussed. Furthermore, heating experiments with electrolytic iron-coal char (pellet $P_{c,e}$) and electrolytic iron-graphite (pellet $P_{g,e}$) composite pellets in N_2 and $CO-10\%CO_2$ were conducted to study the effect of gasification of carbon on melting of the iron. It is concluded that the gasification of carbon has a strong effect on the carburization by direct contact mechanism between iron and carbon, which finally determines the melting starting temperature of reduced iron.

Key words : coal char; graphite; composites pellet; reduction; direct carburization; indirect carburization; melting; core; shell.

1. 緒言

近年、鉄鉱石あるいは製鉄ダストと石炭の混合物を加熱して還元鉄を製造するプロセスに対する関心が高く、反応のメカニズムと反応速度の解析¹⁻⁴⁾、モデルの提出⁵⁻⁷⁾、ペレットの強度および還元性状⁸⁻¹³⁾などに関する研究が盛んである。これらのプロセスの開発目的はすでに指摘されてきたように、高効率化、省エネルギー、資源の有効利用、環境問題の解決などであると考えられる。とくに、現在最も注目されているのは、炭材内装ペレットをロータリーハース炉内で加熱することによってペレットを高速還元するプロセスである。このプロセスは、いくつかのメリットをもっている。例えば、焼結、コークス化などの高温前処理なしで粉鉱石や炭材粉が利用できること、還元材として低炭化度の石炭が利用できることなどが考えられる。これは、天然ガスが欠乏している地域にとくに意義がある。また、炭材と鉱石粉を密に混合できるため、生産性の向上が実現でき、今後の進展が期待されている。

炭材内装ペレットの加熱による還元プロセスでは、複雑な現象が起こっているため、その反応機構はまだ完全には明らかにされていない。とくに、反応にともなうペレットの内部構造変化、浸炭・溶融などの現象は、鉄鉱石や石炭の銘柄などの条件によって変化することが本研究を含むい

くつかの研究で確認された。本研究では、新しいプロセスの開発の一環として、窒素中で黒鉛または石炭チャーと鉄鉱石混合物ペレットの加熱中に観察された現象を報告し、炭材内装ペレットの急速昇温による高速還元、浸炭、ペレット内のシェル-コア構造の形成、溶融について考察を行った。

2. 実験方法

試料原料は、鉄鉱石にサマルコ鉄鉱石粉（主要酸化鉄 Fe_2O_3 ）、炭材に石炭チャー、結合材にベントナイト (Bentonite) を使用した。それらの化学組成を Table 1 に示す。十分に乾燥した鉱石粉と炭材を、粒径 $45 \mu m$ 以下に篩い分けた。炭材の混合割合は、鉄鉱石中の被還元酸素量 mol (O) と炭材中の固定炭素量 mol (C) が等しくなるように、80 mass% 鉄鉱石と 20 mass% 石炭チャー、81.8 mass% 鉄鉱石と 18.2 mass% 黒鉛とした。これらの混合物に 1% の結合材を外量で配合したものを原料とした。その原料を密封容器に入れて振動させて十分に攪拌し、水を加えタイヤ式ペレタイザーで所定の大きさに造粒した後、105°C で乾燥したペレットを実験に用いた。

黒鉛混合ペレット ($P_{g,i}$ と記述) の加熱温度は 1100°C、1200°C、1250°C で、石炭チャー混合ペレット ($P_{c,i}$ と記述)

平成 13 年 3 月 8 日受付 平成 13 年 6 月 8 日受理 (Received on Mar. 8, 2001; Accepted on June 8, 2001)

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)
* 2 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

Table 1. Composition of raw materials used in this study. (a) Coal char (mass%). (b) Iron ore (mass%). (c) Bentonite (mass%). (d) Graphite (mass%). (e) Electrolytic iron (ppm).

Proximate analysis			Ultimate analysis			
Ash	V.M	F.C	C	H	O.N.S	
2.79	6.17	91.04	88.28	0.86	8.07	

T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	FeO	CaO
66.74	1.76	0.35	0.051	0.005	0.68	0.06

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
67.52	12.97	2.97	3.15	2.04	1.14	2.43

Water	Ash	Purity				
<0.50	<0.05	>99.50				

C	P	S	Si	Mn		
20	7	47	6	8		

は1100~1350°Cで設定した。ペレット直径はいずれの場合も約18mmである。

実験装置は前報¹²⁾と同じである。排ガス管内の鉄芯に吊り下げた試料を反応管内で100°C前後に保持した後、あらかじめ所定温度に設定しておいた炉中の均熱帯に降ろして反応を開始させた。反応中は窒素ガスを反応管内に上向きに $3.1 \times 10^{-5} \text{ N m}^3/\text{s}$ 流した。試料が、反応管内の炉上部で温度約100°Cの位置から、降下し始める時間を反応時間 $t=0$ とし、炉の最高温度部まで降下する時間を180sとした。また、終了時間は試料の引き上げを開始する前までとした。実験を終了した試料は最高温度部から反応管上部の炉外まで180sで引き上げた。その後、試料を600sほど反応管内で冷却した後取り出した。反応後試料は、直径の測定と強度試験機による座屈試験を行った。反応前後の直径から膨張率を、座屈にいたる最大力を圧潰強度とした。また、試料を樹脂に埋め込んだ後に、断面を観察してペレットの反応による状態変化を観察した。実験中炉上部の石英ガラスの窓から、ペレットを直接に観察することができ、ペレット還元過程で起こる種々の現象を観測することができた。排ガス分析する場合、CO₂とCOの濃度を赤外線ガス分析計で、排ガスの流量を湿式ガス流量計で測定した。

還元材のガス化反応性を確認するために81.8%電解鉄+18.2%黒鉛混合ペレット (P_{g.c}と記述) または80%電解鉄+20%石炭チャー混合ペレット (P_{c.c}と記述) の10~20%CO₂-CO混合ガス中におけるガス化反応 (C+CO₂=2CO) 速度を調べた。電解鉄の粒径は炭材のそれと同じく、45 μm以下とした。

炭材内装ペレットのガス化率と還元率の計算は、反応中の排ガス組成と流量からと、反応中重量変化と反応後残留

炭素量からの二つの方法によって行った。

排ガス組成とガス流量からの、反応中ガス化率と還元率の計算は次式により行った。

$$\text{ガス化率: } G_g = 100W_{c,g}/W_{c,p} (\%),$$

$$\text{還元率: } R_g = 100W_{o,g}/W_{o,p} (\%),$$

反応中重量変化と反応後残留炭素量からの、反応中ガス化率と還元率の計算は次式により行った。

$$\text{ガス化率: } G_s = 100(W_{c,p} - W_{c,r})/W_{c,p} (\%),$$

$$\text{還元率: } R_s = 100(W_{o,p} - W_{o,r})/W_{o,p} (\%),$$

$$\Delta W = (W_{c,p} - W_{c,r}) + (W_{o,p} - W_{o,r}) + W_v$$

3. 実験結果

3.1 石炭チャーと鉄鉱石混合ペレットの実験結果

3.1.1 ペレット内部構造の観察

反応したペレットは、温度上昇とともに二つあるいは3つの層に分割された。とくに、1350°Cではシェルコア構造が形成されることを確認した。COとCO₂のガスの放出が終了した時点での、ペレット内部構造の観察結果のまとめを以下に示す:

(1) 1100°C。ペレット表面から中心まで色が次第に変化し、反応率の分布を示している。ペレット表面に亀裂があり全体が膨張する。

(2) 1200°C。ペレット内部は顕著にシェル、中間帯およびコア3つの層に分割される。3つの層の間に空隙は生成されていない。ペレットの体積が縮小する。

(3) 1300°C。ペレットはシェルとコアの二つの部分に区別できる。ただし、完全には分離していない。シェルは焼結して非常に強固になっている。体積はさらに縮小する。

(4) 1350°C。ペレットはシェルとコアに完全に分離して、その間にボイドが形成される。ボイドには残留炭素微粉が存在する。コアはほぼ球状で、部分的に溶融したと考えられる。

1350°Cで5minから11minまでの2minおきのペレットの断面写真をFig. 1に示す。ペレット断面写真により反応が進むにつれてシェルとコアが形成されて行く過程が見られる。7minでシェルがすでに形成されている。シェルの内側は鉄鉱石と石炭チャーの混合状態であるが、還元された鉄粒子と残った炭素粒子が見られる。これは、ペレット内部で起こった還元鉄粒子の粗大化およびそれにとりな炭素粒子排出であると考えられる。形成されたシェルはほぼ灰色で、金属光沢が少なく、還元された鉄粒子の粗大化と焼結はあまり進行していない。9minの試料では、シェルとコア構造が完全に形成されているが、シェルとコアが一部連結していて、完全には分離していない。シェルの内側にはコアと分離しようとするときに残された金属鉄粒子が見られる。シェルとコアが完全に分離した状態が11minの試料で見られる。シェル全体が焼結して殻状で、コアが

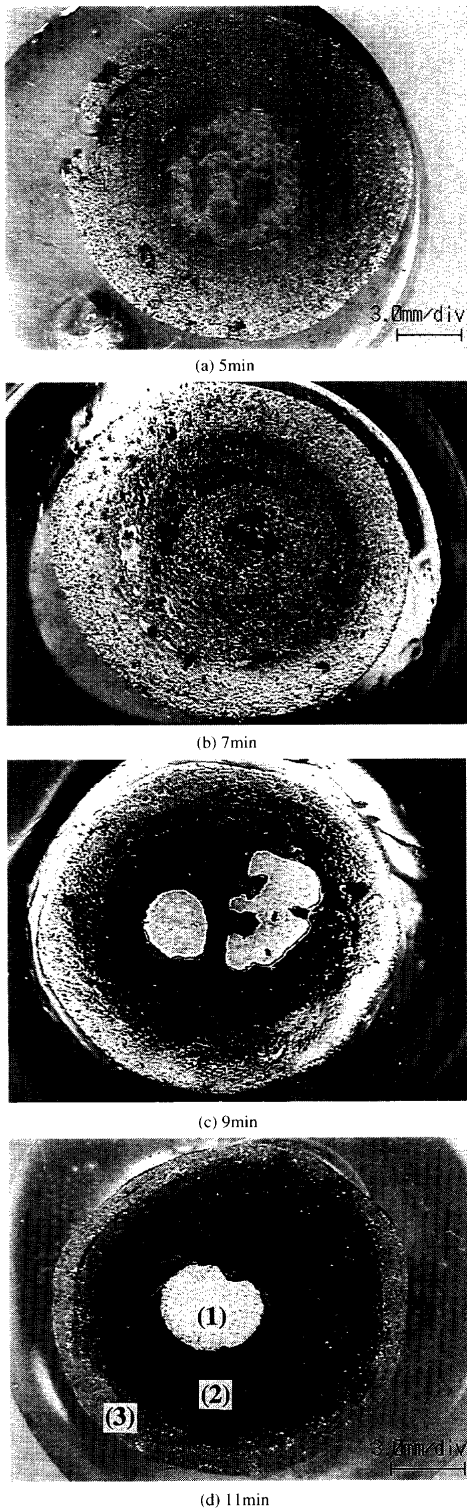


Fig. 1. Cross-sectional view of coal char-iron oxide composite pellet ($P_{c,i}$) at 1350°C for (a) 5 min, (b) 7 min, (c) 9 min and (d) 11 min. (1) Core, partly melted. (2) Void and residue carbon. (3) Shell, not melted.

球状で、両方とも金属光沢を呈している。かなりの量の残留炭素粉がシェルとコアの間のボイドに残されている。

反応時間9 minの試料のシェルとコアのマイクロ組織をFig. 2に示す。シェルの外表面からシェルの内側まで還元された鉄粒子の大きさが次第に変化するのが見られる。こ

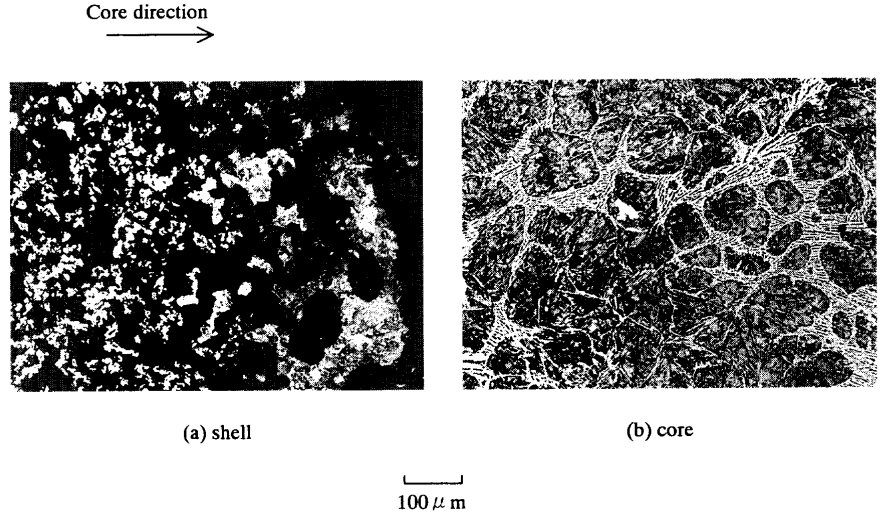


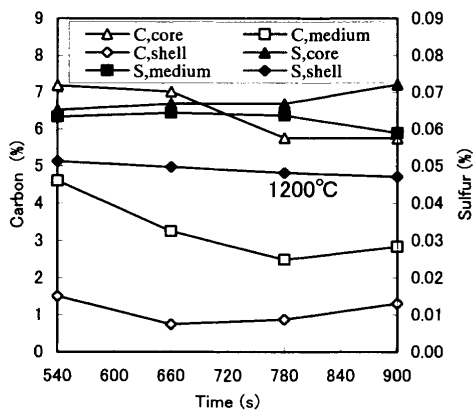
Fig. 2. Microstructure of (a) shell and (b) core of coal char-iron oxide composite pellet ($P_{c,i}$) heated for 9 min at 1350°C.

れは内部ほど還元された鉄粒子が成長し粗大化した結果である。9 minの試料と11 minの試料で形成されたコアに対してEPMA分析を行った。両試料には大きな差がなく、炭素の分布からセメンタイトとパーライトの形成が確認できた。球状のパーライト粒子の間隙を埋めるようにセメンタイトが分布していることがわかる。燃焼法で分析した石炭チャー混合物ペレットのコアの炭素含有量は約2%である。Fe-C状態図により1350°Cのときにコアの炭素濃度は γ 鉄とFe-C系融液の間の固相線と液相線の間に存在し、コアが部分的に溶融していたと考えられる。1350°Cでほぼ球形の固相線組成の γ 鉄粒子間を液相線組成の融液が埋めおり、融液からFig. 2(b)の粗大なセメンタイトが析出したと考えられる。

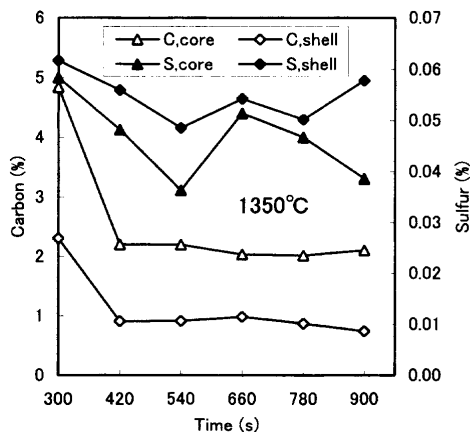
3.1.2 反応したペレットの内部構造に及ぼすペレット直径、炭素量の影響

反応したペレット内部の構造がペレットサイズに依存することを確認するために、直径11 mmの同じ組成のペレットの実験も行った。直径18 mmのペレットより11 mmのペレットの方が反応が速いことを確認したが、大小ペレットともシェルとコア構造の形成はほぼ同様に温度に依存することを確認した。ただし、11 mmペレットの方では1350°Cでシェルが部分的に溶融していた。

炭材量の影響を調べるために、15%、25%、30%割合の石炭チャーを内装した鉄鉱石混合ペレットの実験を行った。15%石炭チャーの場合には、ガス化率は最終的に100%に達したが、還元率は90%で頭打ちとなった。また、ペレット内部に粒度分布の濃淡による層が現れたが、1350°Cでも明確なシェルとコア構造は形成されなかった。25%石炭チャーの場合、1350°C、8 minで、20%石炭チャー場合の9 minの結果とほぼ同じであった。石炭チャーの量を5%増やすことによって反応速度が速くなるが、溶融開始温度は下がらなかった。また、30%石炭チャーの場合に



(a)



(b)

Fig. 3. Carbon and sulfur distribution at (a) 1200°C and (b) 1350°C.

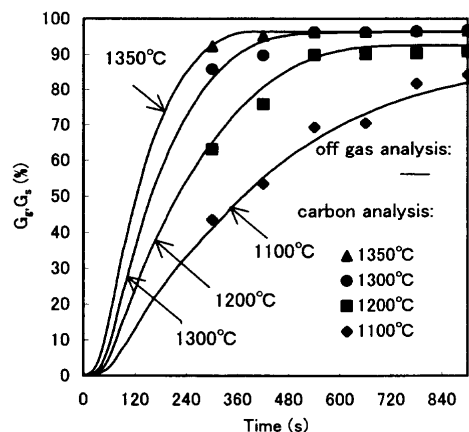
は、ペレットが弱すぎて反応途中で壊れた。

3.1.3 ペレット内部の金属化率、炭素および硫黄含有量分布の測定

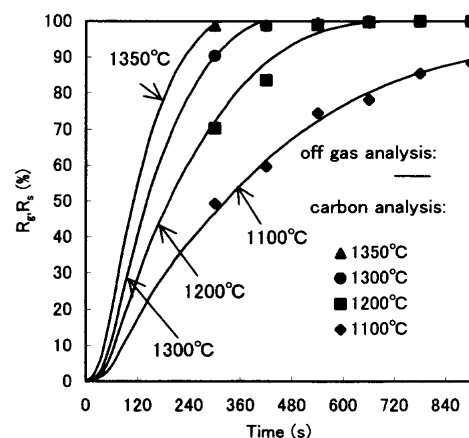
1200°Cでのペレット全体を3つの部分に分けて(表面部、中間部、中心部)分析を行った。X線回折(XRD)により表面部と中間部では金属鉄しか検出されなかったが、中心部には未還元酸化鉄が少量残っていることを確認した。ペレット外部(シェル)は9minまでに金属化率が100%に達して還元が終了し、中心部(コア)で最も還元が遅れることがわかった。

燃焼法による炭素硫黄分析の結果の一例をFig. 3に示す。1200°Cで還元したペレット内の3層の炭素含有量はFig. 3(a)に示したように反応時間によらずシェルからコアまでペレット内部に行くほど増加する傾向がみられる。また、1350°Cの温度における反応したペレット内の炭素含有量もシェルよりコアの方が高い。

1200°Cで反応したペレット内の3層の硫黄含有量はFig. 3(a)に示したように炭素の分布と同じ傾向がみられるがその差は小さく、1350°Cの温度における反応したペレット内のコアの硫黄含有量はシェルよりやや低いとその差は小



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of temperature on the gasification degree (a) and reduction degree (b).

さい。また、鉄鉱石と石炭チャーの組成に基づいて硫黄が全量残ると仮定して計算した全鉄に対する硫黄含有量は約0.08%であるが、反応したペレットの全鉄に対する硫黄含有量は約0.06%である。約25%の硫黄がガス化してペレット外に出たことが確認される。還元したペレットの脱硫は今後の研究課題である。

1300°C, 1350°Cで反応したコアは粉碎できなかったため、金属鉄とFeOの濃度をJIS-M 8202に基づいて化学分析を行った。コア部分の金属化率は1300°Cと1350°Cで、5minで約99%に達していた。1200°Cでは10minで、コアの金属化率は98%、シェルの金属化率は99%に達していた。

3.1.4 反応にともなうガス化率と還元率の変化

排ガスの分析結果に基づいて計算した還元率とガス化率曲線をFig. 4に示す。温度の増加にともなって還元速度およびガス化速度が増加することを示している。また、燃焼法による炭素分析の結果と試料重量変化に基づいて計算したガス化率と還元率の結果を同じ図に示す。両方法で得た結果はほぼ一致する。還元を完全に終了させるためには1200°C以上の温度で9minを超える時間が必要であること

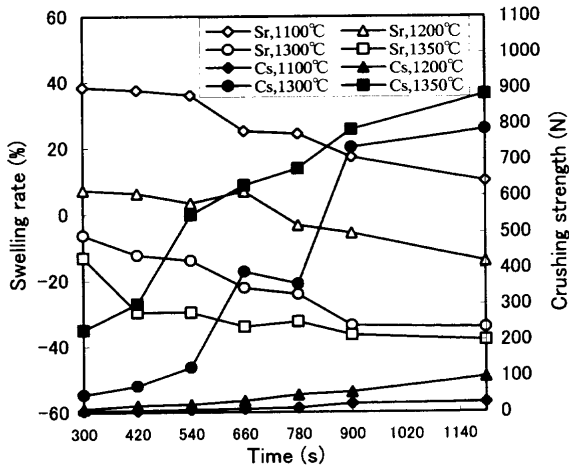


Fig. 5. Swelling rate and crushing strength as a function of time.

がわかる。

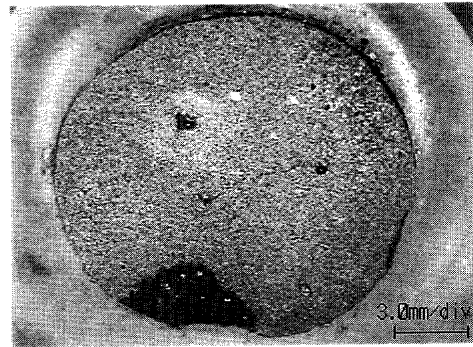
3.1.5 ペレットの膨張率および強度

反応したペレットの膨張率と強度の時間変化を Fig. 5 に示す。1100°Cでは、還元したすべてのペレットが膨張した。また 1200°Cでははじめ膨張するが 11 min を超えると収縮し始め、13 min 以上では初期体積より収縮している。1300°C 以上では、5 min でも初期体積より収縮しており、その後さらに収縮する。最大の収縮率は 1350°C で 40% である。

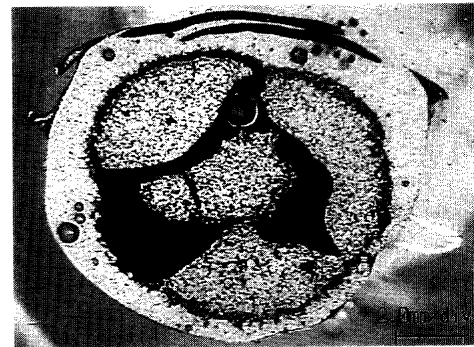
1200°C 以下では強度の増大はほとんど見られないが、1300°C 以上では、反応時間とともに急速に増加する。低温で還元したペレットは還元率が低い、また還元されても焼結が弱く、体積が膨張し、強度が低いと考えられる。しかし、1300°C 以上の温度になると、還元率が高くまたいくらか焼結が起こり、ペレットの収縮と強度の増加が起こる。

3.2 黒鉛と鉄鉱石混合ペレットの実験結果

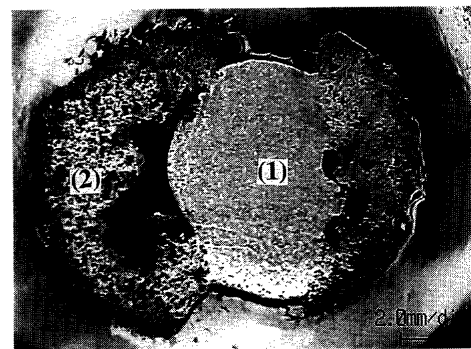
石炭チャーと鉄鉱石混合ペレットを加熱したときの還元とともにシェルとコア構造の形成機構を明らかにするために、石炭チャーの代わりに黒鉛を炭材として使用する実験を行った。1250°C で 7 min から 11 min までの 2 min おきのペレットの断面写真を Fig. 6 に示す。反応時間 9 min でシェル-コア構造が形成される。9 min でシェルの一部に溶融した痕跡が見られる。また、シェルとコアの間にボイドが形成される。しかしボイドには、黒鉛粉は排出されていない。石炭チャー混合ペレットと異なり、シェルがコアより先に溶融する。反応時間 11 min でシェルの大部分が完全に溶け、ペレット形状が崩れる。ペレット表面部（シェル部）の溶けた部分のマイクロ組織を Fig. 7 に示す。ほぼ均一な組織でパーライト組織の地の中に初晶として析出した粗大な片状黒鉛が確認される。シェルとコアの炭素硫黄分析の結果を Fig. 8 に示す。石炭チャー混合物ペレットの部分溶融したコアの平均炭素濃度 2.2% に対して黒鉛混合物ペ



(a) 7min

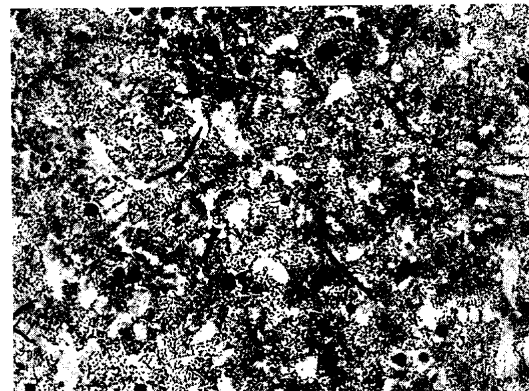


(b) 9min



(c) 11min

Fig. 6. Cross-sectional view of reduced graphite-iron oxide composite pellet ($P_{g,i}$) at 1250°C for (a) 7 min, (b) 9 min and (c) 11 min. (1) Melted from shell, (2) Particles not melted.



100 μm

Fig. 7. Microstructure of melted shell of a $P_{g,i}$ pellet heated for 11 min at 1250°C.

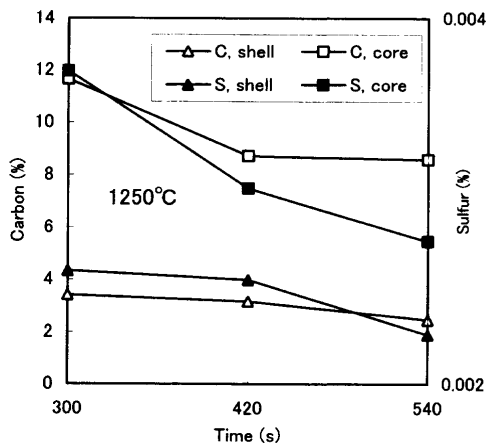


Fig. 8. Variations of carbon and sulphur contents during reaction of $P_{g,i}$ pellets.

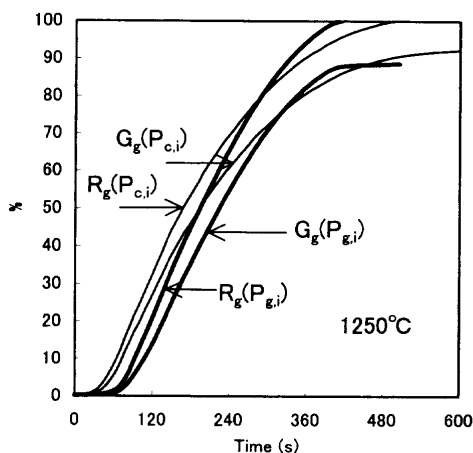


Fig. 9. Comparison of reaction degree between $P_{g,i}$ and $P_{c,i}$.

レットの完全に溶融したシェル中の炭素濃度は鑄鉄炭素濃度の範囲になると推定される。また、硫黄の含有量はシェルとコア共に石炭チャー混合物ペレットのそれよりはるかに低い。片状黒鉛が形成された理由は高炭素濃度と低硫黄濃度にあると推定される。1250°Cの排ガス分析結果に基づくガス化率曲線と還元率曲線の比較をFig. 9に示す。

黒鉛の量を増やした22%の黒鉛混合物ペレットの実験では、1250°Cでは8 min経過時点で、また1200°Cでは15 min経過時点でペレット表面の一部に溶融が見られた。黒鉛を用いることによって、石炭チャー混合ペレットより初期には還元・ガス化両反応の速度は遅いが最終的には反応速度が速く、石炭チャー混合ペレットより溶融開始温度が低下することを確認した。14%黒鉛混合物ペレットでは1250°Cで反応時間20 min経過しても溶融は観察されなかった。

3.3 炭材内装電解鉄粉ペレットをCO-CO₂混合ガス、N₂雰囲気中で加熱したときの浸炭・溶融

前節までの結果で、 $P_{c,i}$ と $P_{g,i}$ の加熱において還元鉄の溶融開始温度に明確な差が見られた。生成した還元鉄の性状が炭材の影響を受けて異なるために、炭材との直接接触に

よる浸炭（以下直接浸炭と記述する。）の速度に差が生じたのかもしれない。そこで、鉄の状態を同一にするため電解鉄粉を使って $P_{c,e}$ と $P_{g,e}$ を調製し、ガス化反応速度、鉄の浸炭・溶融に及ぼす炭材の影響を調べた。

ガス化反応の起こらないN₂雰囲気では、 $P_{c,e}$ 、 $P_{g,e}$ 内の鉄は1200°Cでそれぞれ15 min, 9 minの加熱で部分的に溶融した。

10%CO₂-CO混合ガス雰囲気中でガス化反応が起こる条件では、 $P_{c,e}$ 中の鉄は1300°Cではペレット内部で部分的に溶融し溶融鉄小滴が生成していた。しかし、1250°C以下では全く溶融しなかった。一方、10%CO₂-CO混合ガス雰囲気中で $P_{g,e}$ 中の鉄は1200°Cでも温度が高い外表面から順次溶融して小さいドロップとなって滴下した。いずれの温度においてもガス化反応速度は $P_{c,e}$ の方が $P_{g,e}$ より速く、1200°Cで11 minの反応で $P_{c,e}$ の外表面部のチャーは消耗し尽くされていた。

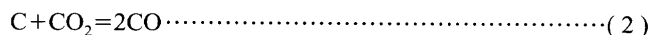
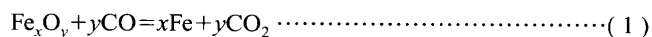
これらの結果から、炭素のガス化反応の進行は、固体炭素の鉄への直接浸炭反応を遅くすると推定される。

4. 考察

松村ら¹⁶⁾は、炭材（石炭）の配合量を単純に増加させても、約1330~1380°Cの限界温度域以下では溶融しないと報告している。これは本研究の $P_{c,i}$ についての結果と一致している。これは約1330~1380°Cの範囲では、すべての還元鉄が鉄-炭素系状態図のその温度における液相領域の炭素濃度まで浸炭されていなかったことを示している。しかし、本研究で、ガス化反応の遅い $P_{g,i}$ においては、1200°Cで一部の還元鉄が浸炭を受け溶融するにいたったが、ガス化反応の速い $P_{c,i}$ においては、1350°Cに至ってはじめて部分的溶融が起こった。これらの結果は、直接浸炭がガス相を介しての浸炭（以下間接浸炭と記述する。）より速いこと、石炭チャーによる直接浸炭はガス化反応によって強く妨げられることを示唆する。そこで、これらについて考察する。

4.1 固体炭素のガス相を介しての還元鉄への浸炭

炭材混合ペレット内では酸化鉄の還元反応と炭素のガス化反応が並行して進行すると考えられる¹⁷⁾。



Dengら¹⁴⁾は、1100°C以下で酸化鉄の還元率が85%以下では間接浸炭による浸炭量は非常に少なく、酸化鉄がほぼ完全に還元されるまでCOが主に酸化鉄の還元消費され、COによる浸炭反応は進行しにくいと報告している。Zhangら¹⁵⁾によれば、1100°C以下での100%COガスによる固体鉄への浸炭反応速度は、温度上昇にともなって約1000°Cまでは速くなるが、その温度を超えると次第に低下する。彼ら¹⁵⁾はまた、COガスにCO₂ガスを数%添加す

るだけで浸炭反応は1/3以下に遅くなると報告している。

これらの既往の結果^{14,15)}から、本研究における炭材と鉄鉱石混合物ペレットにおいては、還元反応のためガス雰囲気中にCO₂が存在するため、間接浸炭は非常に遅く、溶融にいたる浸炭にはほとんど寄与しないと推定される。また、本研究の条件では、還元反応が終了するとペレット内部にCOガス、CO₂ガスが存在しなくなり、間接浸炭も進行しない。

4.2 固体炭素の直接接触による還元鉄への浸炭とガス化反応の影響

3.3で述べたように、N₂雰囲気加熱では1200°Cにおいて、P_{g,e}、P_{c,e}両ペレットともほぼ同程度に浸炭・溶融が起こったが、CO-CO₂混合ガス雰囲気ではP_{c,e}内における電解鉄への浸炭速度はP_{g,e}内比べて非常に遅いと考えられる。これは固体炭素による鉄への直接浸炭に及ぼすガス化反応の影響が大きいことを示している。つまり、1200°C以上で、固体炭素と鉄が密接に接触している条件と、ガス化反応を受けない条件が満たされれば、二つの炭材で同じように直接浸炭が起こるが、ガス化反応の進行中は直接浸炭速度が低下する。石炭チャーのガス化反応速度は黒鉛のそれよりはるかに速いため、直接浸炭の速度を著しく遅くすると考えられる。

ガス化反応が直接浸炭を遅くする原因の一つとして、ガス化反応による温度低下が考えられる。Iguchi¹²⁾らは、炭材と鉄鉱石混合物の直径18mmペレットの内で反応が起こっている間は、強い吸熱反応であるガス化反応のため、ペレット中心の温度が表面温度より最大約200~100°C程度低いことを報告している。本研究で直径18mmのP_{c,e}をCO-CO₂混合ガス雰囲気中で加熱したときには、CO₂がペレット外部から供給されることからペレット内部の温度は50~100°C程度雰囲気温度より低いと推定される。

まず、電解鉄粉と炭材混合物ペレットの直接浸炭溶融について考察する。N₂雰囲気では1200°Cで鉄への浸炭が溶融にいたるまで進行した。しかし、10%CO₂-CO混合雰囲気では、1250°CでもP_{c,e}内で鉄の溶融は全く観察されなかった。ガス化反応による温度の低下のみでなく、ガス化反応が直接浸炭を妨害することが考えられる。しかし、1300°Cではペレット表面部での強吸熱ガス化反応が活発であったにもかかわらず、内部にはCO₂が到達しないためガス化反応はほとんど起こらず、1200°C以上の温度に到達して、直接浸炭により溶融したと推定される。いずれの温度においても、鉄への直接浸炭に及ぼすガス化反応の影響は無視できないと考えられる。

つぎに、鉄鉱石と炭材混合物ペレットの直接浸炭について考察する。P_{c,i}内ではガス化反応が活発に進行するため、固体炭素の還元鉄への直接浸炭が遅くなり、固体炭素はほとんどガス化反応によって消費される。また、活発なガス化反応によって還元鉄と残留炭素の接触も悪くなり、還元

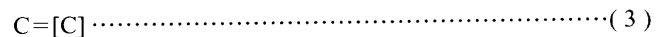
Table 2. Summary of reduction, gasification, carburization and melting occurring in P_{c,i} and P_{g,i} heated in N₂ atmosphere.

		P _{c,i}	P _{g,i}
Reduction		CO+Fe _x O=xFe+CO ₂	CO+Fe _x O=xFe+CO ₂ 2C+3Fe _x O=3xFe+CO ₂ +CO 2[C]+3Fe _x O=3xFe+CO ₂ +CO
Gasification		C+CO ₂ =2CO Fast	C+CO ₂ =2CO Slow
Carburization	With CO	2CO=[C]+CO ₂ Difficult to occur below 1100°C and occur very slowly above 1100°C	
	With C	C=[C] Slow	C=[C] Fast
Melting		Not melted below 1350°C	Melted above 1200°C

鉄への直接浸炭が進行しにくくなると考えられる。

これに対してP_{g,i}の場合には、ガス化反応が遅いため、黒鉛と酸化鉄または還元された鉄との良好な接触が維持され、直接浸炭を損なうガス化反応の影響も小さいと考えられる。そのため、ガス化反応を受けるかどうかにかかわらずP_{g,i}中の黒鉛の直接浸炭はほとんど変化せず、1200°Cにおいても鉄に浸炭できる。

また、P_{g,i}内では固体炭素の還元鉄への直接浸炭が速いため、還元反応は反応(1)の他に反応(3)、(4)による固体鉄を介したウスタイトの直接還元反応が並列的に進行すると思われる。P_{g,i}では、ガス化反応がチャーと比べて遅いにもかかわらず、反応後半では還元速度がP_{c,i}より速いことから、反応(4)が主要な還元反応であると推定される。



ガス化反応から見れば、P_{g,i}のガス化反応には反応(2)の他に反応(4)も寄与する。

P_{g,i}、P_{c,i}の両種類ペレットに対する還元反応、ガス化反応および浸炭反応の速度および溶融の状況をまとめた結果をTable 2に示す。

4.3 炭材中の灰分と硫黄の影響

黒鉛は石炭チャーとちがい、高温で製造され、灰分が少なく石炭チャーより完全性の高い結晶構造となっている。それに対して石炭チャーは揮発分と灰分など不純物が含まれている。本研究では、脱灰した石炭チャーと酸化鉄混合物ペレットの加熱還元実験も行ったが、脱灰しない石炭チャーの結果との間に大きな差異は見られなかった。石炭チャーの脱灰は文献¹⁸⁾を参考して塩酸とフッ化水素酸でそれぞれ70°Cで6hr処理して行った。脱灰後石炭チャーを分析した結果、石炭チャー中0.17% Al₂O₃が0.10%に、0.26% SiO₂が0.055%に低下していた。1000°C、N₂雰囲気中で揮発分を除去した石炭チャーを使用した実験結果も普通の石炭チャーの結果との差異が現れなかった。

Fig. 8に示したように石炭チャーの結果と比較すると黒鉛の方が残留硫黄が少なく、コアの炭素濃度が非常に高いことがわかる。これは黒鉛が高純度であり、また結晶度が高いため還元鉄と密接することにより高温で固体炭素による直接浸炭が十分に進行できるためと考えられる。硫黄は、還元鉄の気孔表面における間接浸炭、溶鉄への固体炭素の溶解のいずれをも遅くすることがわかっているが、電解鉄粉との混合物の加熱による黒鉛と石炭チャーの直接浸炭速度が硫黄によって大きく影響されるとは考えにくい。

4.4 シェルとコア構造の形成機構の検討

炭材内装ペレットを窒素中で加熱した際に形成されたシェルとコア構造は、炭材として石炭チャーと黒鉛のいずれを使っても形成されることを確認した。しかし、炭材によって溶融温度、溶融部位、シェルとコアの形状、ペレット内部のボイドの大きさなどに差異が存在するため、シェルとコア構造の形成機構を解明することが炭材内装ペレットの還元プロセス解明に役に立つと思われる。

石炭チャー混合ペレットの場合、ガス化反応が激しく、ペレット表面での炭素が短時間で消耗され、シェル中の部分還元鉄への浸炭も少なく、純鉄の融点に近い温度に達しなければ溶融できないと考えられる。それに対して、ペレット内部は、シェルより温度が相対的に低く、反応はゆっくり進行する。ペレットのコアとシェルの炭素分析を行ってその差異を確認した。この炭素量の違いによってシェルとコアの溶融順序が決定されると推測される。黒鉛混合ペレットの場合、ガス化反応はゆっくり進行し、ペレットのシェル部でも固体炭素の還元鉄への直接浸炭が大きいいため最終段階での還元反応および浸炭も十分に進行する。そのため、コアよりシェルの方が先に溶ける。その上、溶融温度も石炭混合ペレットより低い。

また、黒鉛混合ペレットでは反応後強度が高く、還元過程において鉄粒子が互いに密に接触していると考えられる。しかし、石炭チャー混合ペレットは反応後に割れ目があり、内部にボイドとそこに排出された残留炭素が見られる。これは石炭チャーと還元鉄が常に密に接触することができないことを示している。固体炭素と還元鉄との接触性が鉄への浸炭、それに浸炭された鉄の溶融温度に大きな影響を与えると考えられる。

5. 結論

鉄鉱石中被還元酸素モル数と石炭チャーあるいは黒鉛中固定炭素モル数が等しくなるように混合したペレットを N_2 中で加熱して還元、浸炭、溶融の挙動を調べた。そしてつぎの結論を得た。

(1) 石炭チャーと鉄鉱石の混合物ペレットを $1350^\circ C$ において窒素中で加熱すると、加熱が早い表面部で還元・ガス化が進み、炭素が消費されて、シェルが形成される。反

応が遅れる内部では多くの炭素が残留し、還元・浸炭が進み、還元鉄粒子の粗大化、ボイドの形成、残留炭材のボイドへの排出、部分的溶融によるコアの形成が進行する。

(2) 黒鉛と鉄鉱石の混合物ペレットを加熱しても、シェルとコアが形成されるが、ガス化反応が遅いためシェルに多くの黒鉛が残留し、シェルでの還元完了前から固体炭素と還元鉄の直接接触による直接浸炭が進み、浸炭還元鉄/未還元ウスタイト界面での還元が主な還元反応となり、還元終了後溶融が起こる。 $1250^\circ C$ の低温でもシェル部が完全に溶融し、凝固組織に片状黒鉛が観察された。

(3) シェルとコア構造の形成には、反応温度、反応時間および炭材の種類他に、ペレット中の炭材の割合も重要な影響要因である。還元に必要な炭素量以上に炭素量を増やすことによって黒鉛については溶融温度が低下したが、石炭チャーについてはシェルとコア構造形成への顕著な影響は現れなかった。石炭チャー混合物ペレット還元後の溶融温度は $1350^\circ C$ 以上必要と考えられる。

記号

G_g, G_s	: 排ガス測定および炭素分析によるガス化率 (-)
R_g, R_s	: 排ガス測定および炭素分析による還元率 (-)
$W_{c,g}, W_{o,g}$: 排ガスとして排出された炭素および酸素の累積量 (g)
$W_{c,p}, W_{o,p}$: 生ペレット中に含まれる固定炭素量および酸素量 (g)
$W_{c,r}, W_{o,r}$: ペレット中に残っている炭素量および酸素量 (g)
W_v	: 揮発分による重量損失
ΔW	: ペレットの総重量損失
$P_{g,e}$: 黒鉛と電解鉄粉混合物ペレット
$P_{c,e}$: 石炭チャーと電解鉄粉混合物ペレット
$P_{g,i}$: 黒鉛と鉄鉱石混合物ペレット
$P_{c,i}$: 石炭チャーと鉄鉱石混合物ペレット

文献

- 1) P.Tiwari, D.Bandyopadhyay and A.Ghosh: *Ironmaking Steelmaking*, **19** (1992), 464.
- 2) B-H.Huang and W-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1055.
- 3) D.Bandyopadhyay, N.Chakraborti and A.Ghosh: *Steel Res.*, **64** (1993), 340.
- 4) E.Kasai, K.Mae and F.Saito: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1444.
- 5) R.Haque, H.S.Ray and A.Mukherjee: *Scand. J. Metall.*, **21** (1992), 78.
- 6) S.Sun and W-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1062.
- 7) Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 447.
- 8) T.Sharma: *Ironmaking Steelmaking*, **19** (1992), 372.
- 9) S.K.Dutta and A.Ghosh: *Metall. Mater. Trans. B*, **25B** (1994), 15.
- 10) R.C.Nascimento, M.B.Mourão and J.D.T.Capocchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 1050.
- 11) S.K.Dey, B.Jana and A.Basumallick: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 735.
- 12) Y.Iguchi and R.Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 439.
- 13) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi and A.Uragami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 405.
- 14) S.Deng, C.Che and L.Yan: *Iron Steel*, **28** (1993) Dec., 12.
- 15) X.Zhang, R.Takahashi, T.Akiyama and J-I.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 299.
- 16) 松村俊秀, 竹中芳通, 清水正賢: 日本学術振興会製鉄第54委員会資料 No. 2132, (1999), 7-1.
- 17) 講座・現代の金属学, 製錬編1, 鉄鋼製錬, 日本金属学会, 仙台, (1979), 40.
- 18) K.Miura, J.Xu, Y.Tezen, H.Nagai and K.Hashimoto: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **66** (1987), 264.