

# 部分還元鉄鉱石熱間圧粉体のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスによる還元反応挙動

林 昭二\*・富田 規之\*<sup>2</sup>・井口 義章\*<sup>3</sup>

Gaseous Reduction Behavior of Partial Reduced Iron Ore Hot Briquettes with CO-CO<sub>2</sub> Mixture

Shoji HAYASHI, Noriyuki TOMITA and Yoshiaki IGUCHI

**Synopsis** : Two types of iron ores were reduced partially until some levels of metallization in a laboratory fluidized bed. These fines were briquetted under cold or hot press machines. Then the briquettes were isothermally reduced in a thermobalance at 900–1200°C with CO-CO<sub>2</sub> mixture to elucidate their kinetics, imaging semi reduced iron burdens in a blast furnace.

The briquettes from Australian ore indicated a severe reduction delay in whole periods above 1100°C due to the formation of liquid slag. The addition of 2% MgO into briquettes released fairly this delay. The briquettes from Brazilian ore poor in gangues indicated no reduction delay even at 1200°C.

The briquettes seemed to be reduced according to the first order reaction equation on remained wustite. The obtained rate parameters  $k_M$  were almost similar between cold and hot briquettes in spite of more density and crushing strength for the latter than the former, because smooth gas diffusion was ensured insides due to both briquettes having relatively large porosities.

Crushing strength of hot briquettes reached more than 1000 N/briquette.

**Key words** : partial reduced iron ores; cold or hot briquettes; reduction kinetics; Australian and Brazilian iron ores; fluidized bed.

## 1. 緒言

現在、地球規模の環境問題緩和のため各国に対して炭酸ガス排出の所定量の削減が求められている。製鉄プロセスでは膨大なエネルギーを消費するため、多量の炭酸ガスを排出しており、そのCO<sub>2</sub>ガス排出削減努力の影響は極めて大きい。最近、鉄源に関する対応策の一つとして、海外で部分還元鉄を製造し、海上輸送し、焼結鉄などと共に所定割合で高炉に装入することにより、かなりのコークス比、炭酸ガス排出量削減が期待できることが示された<sup>1,2)</sup>。また、将来的には部分還元鉄は高炉以外（溶融還元法など）での使用の途も考えられる。

国友ら<sup>2)</sup>は、部分還元鉄を利用する二段階還元プロセスの特徴を以下の(1)~(7)ようにまとめている。

(1) 部分還元工程では反応の終了点に近い高還元率を避け、効率の高いところを狙うことにより、生産性が高まりエネルギーロスも少なくなる。

(2) 部分還元に留めているため還元鉄製造時にスティッキングやクラスタリングが生じにくく操作性が向上。

(3) 最終還元溶解工程は、高炉の活用が可能であり、羽口から吹込む場合もインジェクション装置付加で対応可

能。設備投資、開発リスクの軽減が図れる。

(4) 部分還元を行っているため、石炭系エネルギーを使用する高炉でのエネルギー原単位の削減が可能で、炭酸ガスの発生量も減少する。また、還元負荷が軽減されるため高炉の生産性は向上。

(5) 部分還元工程を鉄鉱石採取場近辺に設ける場合、部分還元時に除去される酸素や結合水の輸送にかかわるエネルギーが不要。

(6) 鉄鉱石の部分還元を天然ガスの安い海外で行うことにより、エネルギーソースの転換を経済的に成立させることが可能。

(7) 部分還元鉄を原料とする新たな還元溶解炉発展の素地が見込める。

一方で、部分還元鉄、或いは半還元鉄は、還元鉄が部分的に存在するため通常の還元鉄と同様に再酸化に対して活性であるので、貯蔵、輸送やハンドリングの際の安全性や高炉内装入物としての強度維持の面からブリケット化が望まれよう。また、部分還元鉄鉱石圧粉体の高温還元反応挙動に関する基礎的な知見はほとんど報告されていない。

そこで、本研究では、豪州産とブラジル産の代表的な鉄鉱石を原料とした試料を流動層状態にて部分還元させた後、プレス機にて冷間、熱間にて部分還元鉄鉱石圧粉体を

平成16年5月6日受付 平成16年8月10日受理 (Received on May 6, 2004; Accepted on Aug. 10, 2004)

\* 名古屋工業大学大学院ながれ領域 (Nagare College, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学研究科物質工学専攻大学院生 (Graduate Student, Graduate School of Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology)

\*<sup>3</sup> 名古屋工業大学大学院つくり領域 (Tsukuri College, Nagoya Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition of iron ore (mass%).

Ore	T.Fe	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	C.W.	Dolomite
Robe River	57.20	0.13	2.77	5.68	0.024	9.7	-
Carajas	69.13	0.14	0.76	0.47	0.001	0.98	4.0

作成した。そして、高炉内での使用を想定し、これらの部分還元鉄鉱石圧粉体のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスによる高温還元反応挙動を基礎的に調査し検討した。

## 2. 実験方法

鉄鉱石試料の化学組成を Table 1 に示す。Carajas 細粒鉄鉱石は流動化保持のため水スラリー法にて4% Dolomite (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) を被覆した<sup>3)</sup>。石英反応管内に細粒鉄鉱石 (0.15~0.21 mm 粒径) 20 g 重量を装入し、900°C の温度、33%N<sub>2</sub>-67%H<sub>2</sub> 混合ガス 2 NL/min にて所定時間流動層状態にて部分還元させた<sup>4)</sup>。得られた部分還元率は40, 60, 75%であった。部分還元率はヘマタイト状態を基準として再酸化重量法 (1000°C, 大気中2時間保持, X線回折にて確認) によって決定した。また流動層内でCO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにてウスタイト (Fe<sub>0.92</sub>O, 再酸化法, X線回折にて確認, 後述  $f_M^0$  値が零の試料である) も作成した。これら部分還元試料をプレス機にて冷間, 熱間 (500°C, N<sub>2</sub> 中) で共に 8 t 荷重を5分間かけて円柱タブレットに成形した。(3 g 重量, 15 mm 直径, 約 5 mm 厚み) これらを熱天秤内にて 95%CO-5%CO<sub>2</sub> 混合ガス (流量 1 NL/min) で所定の温度 (900~1200°C), 所定時間保持し還元反応させ, 試料重量を記録した。反応後試料断面組織を観察した。これらの温度, ガス条件は, 高炉内で金属化反応が起こっている条件に近似でき, 部分還元鉄圧粉体の金属化反応挙動の基礎調査として妥当である。

各鉄鉱石の部分還元率から初期金属化率  $f_M^0$  値をウスタイト Fe<sub>0.92</sub>O 組成を基準ゼロとして算出した。

なお, 圧粉体の還元性改善のために圧粉体への MgO 添加は Mg(OH)<sub>2</sub> 試薬の形として添加混合した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 流動層内部分還元

石英反応管内に細粒鉄鉱石を装入し, 900°C の温度, 33%N<sub>2</sub>-67%H<sub>2</sub> 混合ガス 2 NL/min にて流動層還元中に所定時間毎に試料採取を行い, 再酸化法によって得られた部分還元率の経時変化の例を Fig. 1 に示した。

### 3.2 圧粉体の還元反応挙動

熱天秤内にて, 冷間にて作成した Robe River 部分還元鉄圧粉体を 95%CO-5%CO<sub>2</sub> 混合ガス (流量 1 NL/min) で還元反応させた。(  $f_M^0$  値: 0, 0.22, 0.46) 得られた金属化率  $f_M$  値

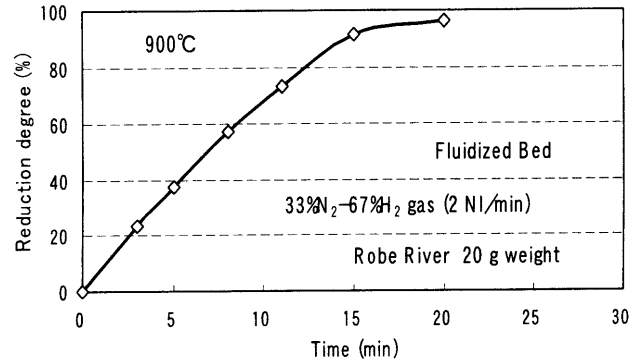


Fig. 1. Relation between reduction degree and time.

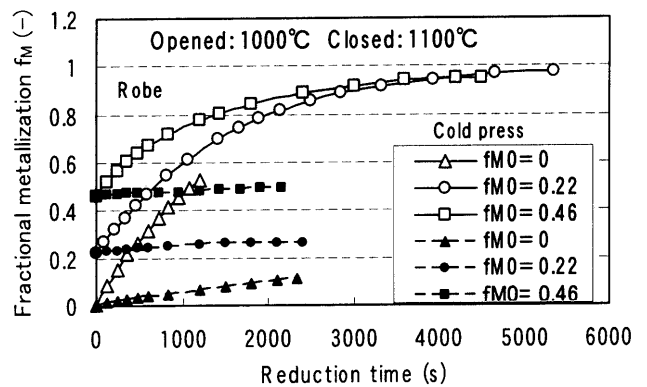


Fig. 2. Relation between fractional metallization and reduction time.

の経時変化の例を Fig. 2 に示した。  $f_M$  値は還元減量から求めた金属化率と  $f_M^0$  値との和として示した。 Robe River では 1100°C で初期から還元遅滞した。一方, Carajas 部分還元鉄圧粉体では 1200°C まで還元が遅滞なく進行した。

### 3.3 圧粉体の還元反応速度の解析

流動層内部分還元の場合と同様に, 部分還元試料の 95%CO-5%CO<sub>2</sub> 混合ガスによる還元において還元遅滞のない条件では, 新たに生成した金属鉄小粒子は構成鉄鉱石粒子表面部, そして構成鉄鉱石粒子内部のウスタイト/金属鉄の界面近傍にもマクロ, ミクロな開気孔内を拡散するガスとの反応によって均一反応モデル的に無秩序に無数に形成されていた。(3.6節の Fig. 8, 9 参照) そこで, 金属化率  $f_M$  値の時間変化は残留するウスタイトの量に比例するとする 1 次反応式 (1) が適用できることが示唆された。ここで,  $k_M$ : 反応速度定数 (1/s),  $t$ : 還元時間 (s)。

$$df_M/dt = k_M(1-f_M) \dots \dots \dots (1)$$

$$-\ln(1-f_M) = k_M t \dots \dots \dots (2)$$

還元の結果を積分形の式(2)に従ってプロットしてみた。結果の例をFig. 3に示した。各条件とも概ね直線関係を示した。これらは圧粉体内のガス拡散抵抗が少ないことを示唆しており、これは3・5節に後述するRobe River 60%部分還元圧粉体の反応前気孔率 $\epsilon$ が、冷間で $\epsilon=0.41$ と高値であったことと対応している。

Fig. 4に示したように、冷間Robe River部分還元鉄圧粉体において得られた $k_M$ 値の初期金属化率 $f_M^0$ 値依存性は少なかった。これは、還元遅滞がない場合にはガス拡散抵抗が少ないため $f_M^0$ 値に依らず一次反応式に従っているためである。なお、還元遅滞する場合も便宜的に $k_M$ 値を求めた。

Fig. 5に各鉄鉱石の部分還元率60%の圧粉体(冷間, 熱間)で得られた $k_M$ 値の温度依存性を示す。Carajasでは1200°Cまで還元遅滞はなく、 $\log k_M$ 値が-3前後の値を示した。しかしRobe Riverでは1100°Cで初期から還元遅滞し、 $\log k_M=-4.3\sim-4.5$ と極めて低値を示した。1200°Cでは $\log k_M=-3.9\sim-4.0$ と少し増加した。1100°Cからの還元遅滞は低融点スラグ(FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の共晶温度: 1083°C, 共晶組成: 47%FeO-41%SiO<sub>2</sub>-12%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の生成が原因である<sup>5)</sup>。EPMAによる反応後試料中スラグ領域での元素定量分析でほぼ上記共晶組成を有する低融点スラグの存在を確認した。

冷間Robe River部分還元圧粉体の1100~1200°Cにおいて得られた $k_M$ 値から活性化エネルギーが228 kJ/molと得られた。これはRieckeら<sup>6)</sup>が得た緻密鉄層内酸素拡散過程の活

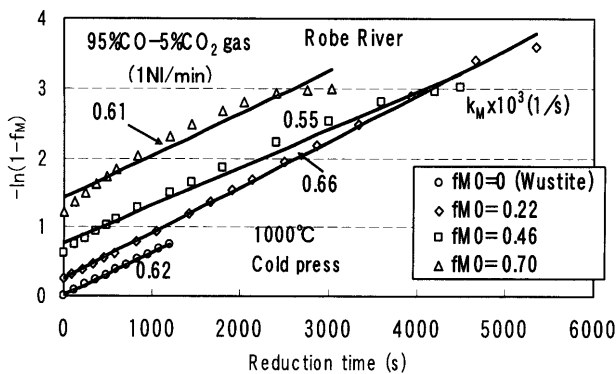


Fig. 3. Relation between reduction time and  $-\ln(1-f_M)$ .

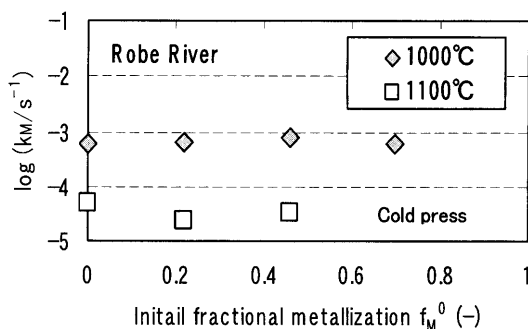


Fig. 4. Initial fractional metallization dependence of  $k_M$  value.

性化エネルギー 260 kJ/molに近かった。

Carajasは元々脈石分が少なく、4% Dolomiteが被覆されているためか、1200°Cまで還元が遅滞なく進行した。

全体的に $k_M$ 値の冷間, 熱間の差は少なかった。これは、Robe River 60%部分還元圧粉体の反応前圧粉体の気孔率 $\epsilon$ は、冷間で $\epsilon=0.41$ , 熱間で $\epsilon=0.32$ と算出でき(3・5節参照), 共に高値のためと考えられた。

前田ら<sup>7)</sup>も数種類の鉄鉱石タブレットの高温還元挙動を研究し、前記の3成分系スラグ生成による還元遅滞を認めている。

### 3・4 MgO添加部分還元鉄鉱石圧粉体の還元反応挙動

Robe Riverの部分還元率60%圧粉体で得られた $k_M$ 値のMgO添加と温度依存性をFig. 6に示す。

2% MgO添加圧粉体では、無添加圧粉体で見られた1100°Cでの還元遅滞が解消された。これは、MgOがスラグの融点を高めたためと推察された。但し、1200°Cでは $k_M$ 値に及ぼすMgO添加の効果は少なくなった。Fig. 5と同様に $k_M$ 値の冷間と熱間の差異は殆どなかった。後述の3・5節に示す冷間と熱間圧粉体の反応前気孔率の差は $k_M$ 値の大きさにあまり影響を及ぼしていないことがわかった。

### 3・5 部分還元鉄鉱石圧粉体の特性

Robe River部分還元圧粉体の反応前における見掛け密度と圧潰強度の部分還元率依存性をFig. 7に示す。両値とも

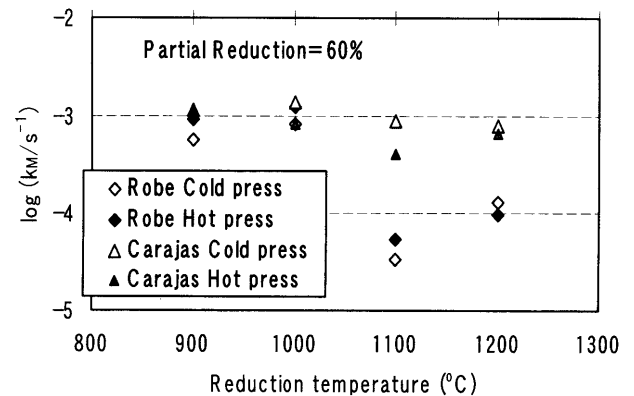


Fig. 5. Temperature dependence of  $k_M$  value.

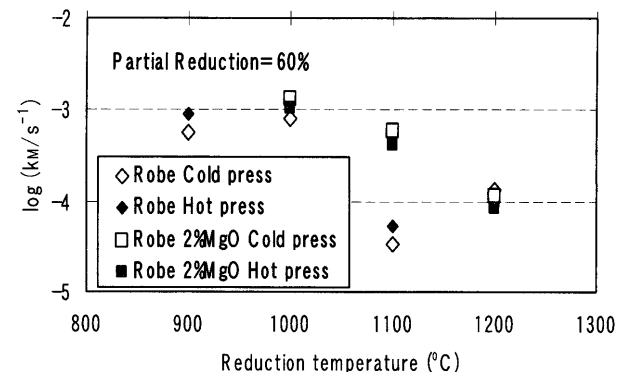


Fig. 6. Temperature dependence of  $k_M$  value with adding MgO.

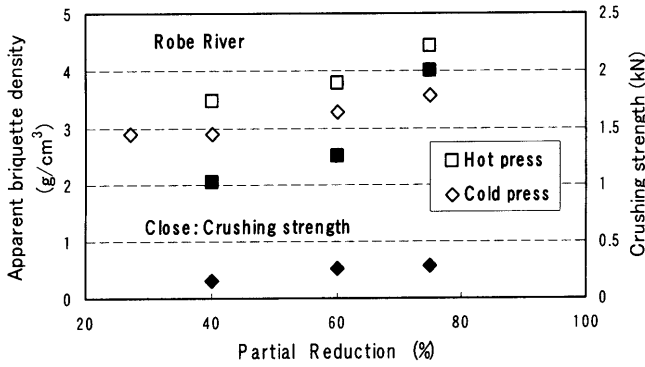


Fig. 7. Partial reduction dependence of briquette density and strength.

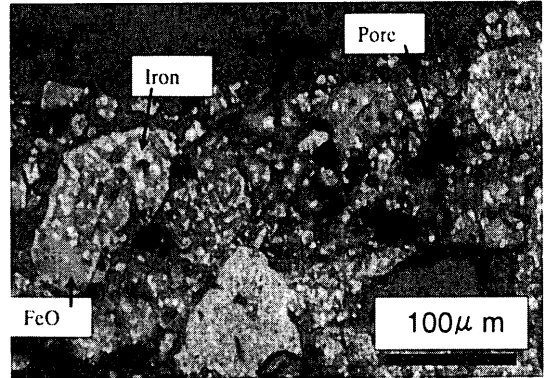


Fig. 8. Optical photo. in a cross section before reduction of the cold pressed partial reduced briquette (2% MgO added Robe River,  $f_M^0=0.46$ ).

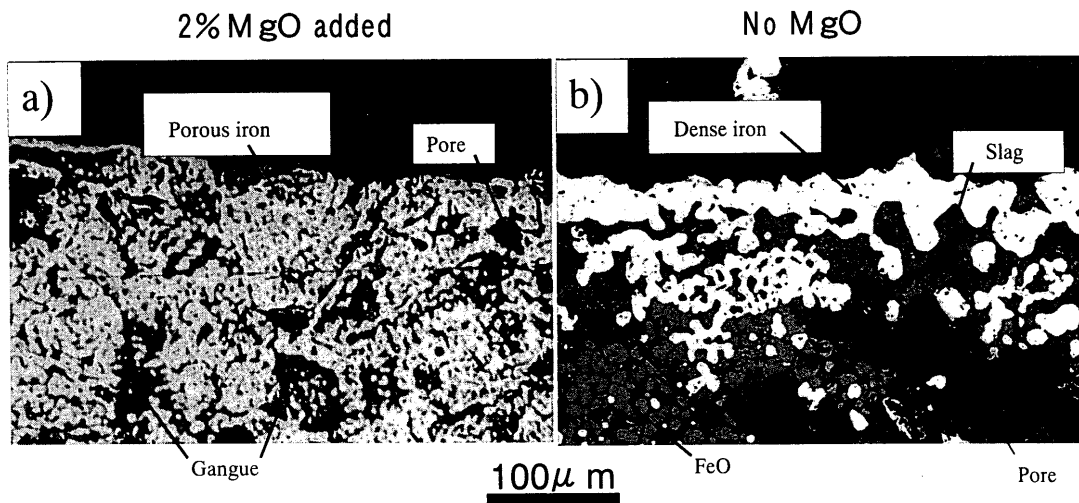


Fig. 9. Optical photos. in cross sections in half reduction of cold pressed partial reduced briquettes. (1100°C, Robe River,  $f_M^0=0.46$ ).

部分還元率が増すとともに漸増した。熱間圧粉体のほうが冷間のものよりも共に高値を与えた。特に熱間圧粉体の圧潰強度は1000 N/briquetteを越えた。2% MgO添加はこの値を半減させた。これは、添加したMgO微粒子が金属鉄粒子接合界面の強度を少し弱めたためと推察される。

なお、Robe River 60%部分還元圧粉体の反応前見掛け密度と金属鉄、ウスタイト( $Fe_{0.95}O$ )、脈石の真密度から圧粉体の気孔率 $\epsilon$ は、冷間で $\epsilon=0.41$ 、熱間で $\epsilon=0.32$ と算出できた。

### 3.6 圧粉体の反応前後の組織と試料厚み変化

Robe Riverの部分還元率60%冷間圧粉体の反応前の断面組織をFig. 8に示した。10 $\mu$ m以下程度の大きさの金属鉄微粒子が無秩序にまんべんに分布しているのが窺える。

Robe Riverの部分還元率60%冷間圧粉体の1100°Cで約50%反応後の断面組織をFig. 9に示した。

MgO無添加圧粉体では、初期から前述の低融点スラグが生成し、このスラグが還元鉄やウスタイト固体粒子との濡れ性がよいため<sup>7)</sup>、還元鉄の液相焼結による緻密鉄形成や圧粉体内のマクロやマイクロ気孔閉塞が促進されたと推察

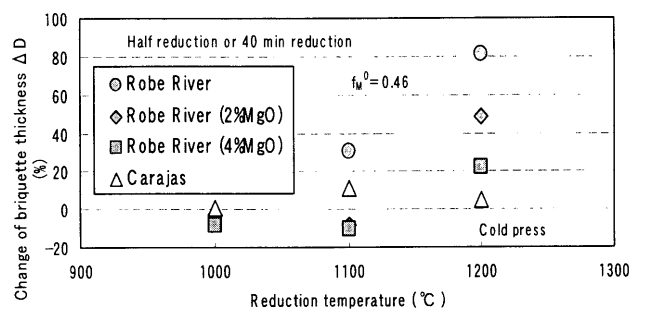


Fig. 10. Change of briquette thickness with temperature.

できる。従って、このことが顕著な還元遅滞の主たる原因と考えられた。

MgO添加圧粉体では、低融点スラグが生成しないため、緻密鉄は形成されず、かつ気孔内ガス拡散がスムーズに進行し、多孔質な鉄層が形成され、還元遅滞が解消されることが理解できた。

Robe RiverとCarajasの部分還元率60% MgO冷間圧粉体の反応前後の試料厚み変化率 $\Delta D$ を式(3)より求めFig.10に示した。

$$\Delta D (\%) = 100(d/d_0 - 1) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $d_0$ 、 $d$ は反応前後の圧粉体の厚みである。

Robe RiverのMgO無添加圧粉体では、1100°C以上でかなり膨張した。これは、圧粉体表面部に緻密鉄が形成したために内部で生成したガスが表面から外部へ開放され得ないため起こったものと推察された。因みに、95%CO-5%CO<sub>2</sub>混合ガス、1100°CでのFe/FeO界面におけるCO-CO<sub>2</sub>混合ガスの全ガス圧は8.7気圧と推算された<sup>6,8)</sup>。

#### 4. 結言

流動層内にて部分還元した鉄鉱石から作成した圧粉体のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスによる高温還元反応挙動を基礎的に調査し以下の結言を得た。

(1) Robe River 鉄鉱石では温度1100°Cで初期から還元遅滞した。これは低融点スラグ (FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の共晶温度：1083°C) 生成のためであり、圧粉体への2% MgO添加によってこの還元遅滞はかなり解消できた。

(2) Carajas 鉄鉱石では脈石分が少ないこととドロマイト被覆のため1200°Cの高温でも良好なガス還元性を示した。

(3) 圧粉体のガス還元速度は残留ウスタイト量の1次

反応式に概ね従うことがわかった。 $k_M$ 値の初期金属化率 $f_M^0$ 値依存性、及び、冷間と熱間の差は少なかった。これは両圧粉体が比較的大きな気孔率を有していたため気孔内ガス拡散が容易であったためである。

(4) 圧粉体の見掛け密度と圧潰強度を得た。熱間のほうが冷間よりも共に高値を与えた。圧潰強度は熱間では1000 N/briquette以上を示した。

本研究の遂行にあたり、鉄鉱石提供に対して新日本製鐵株式会社に感謝します。

#### 文 献

- 1) 坂本 登, 有山達郎, 佐藤道貴: 学振54-2191, 平成13年2月.
- 2) 国友和也, 高本 泰, 内藤誠章: 学振54-2251, 平成14年7月.
- 3) S.Hayashi, S.Sawai and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1078.
- 4) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 962.
- 5) 岩瀬正則: 学振54-2256, 平成15年2月.
- 6) E.Riecke, K.Bohnenkamp and H.J.Engell: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **38** (1967), 249.
- 7) T.Maeda, Y.Fukumoto and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 327.
- 8) S.Hayashi, Y.Iguchi and J.Hirao: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986), 528.