

# 中低温乾留チャーを用いた炭材内装酸化鉄ペレットの 作製と還元挙動の検討

小西 宏和\*・碓井 建夫\*・東 和宏\*<sup>2</sup>

The Preparation and Reduction Behavior of Carbon Composite Iron Oxide Pellets Using Semi-coal-char

Hirokazu KONISHI, Tateso USUI and Kazuhiro AZUMA

**Synopsis :** Carbon composite iron oxide pellets intentionally including residual volatile matter (V.M.) were proposed to decrease the initial temperature for reduction reaction of carbon composite iron ore agglomerate under a rising temperature condition, such as in a blast furnace shaft. The carbonization of coal (Newcastle blend coal) under a rising temperature condition was interrupted at a certain temperature,  $T_{C, \max} = 823, 873, 973, 1073$  and  $1273\text{K}$ , to obtain semi-coal-char containing some residual V.M. Furthermore, to investigate the behavior of gas evolution from the coal char, the semi-coal-char obtained at  $T_{C, \max(1)} = 873\text{K}$  was heated from room temperature up to  $T_{C, \max(2)} = 1273\text{K}$  at  $200\text{K h}^{-1}$  in nitrogen atmosphere. In carbonizing at  $T_{C, \max(1)} = 1273\text{K}$ , V.M. was almost emitted from  $T_{C, \max(1)} = 873\text{K}$ . Total gas volume of two step carbonization ( $T_{C, \max(1)} = 873\text{K}$  and  $T_{C, \max(2)} = 1273\text{K}$ ) almost agreed with that of one step carbonization ( $T_{C, \max} = 873\text{K}$ ).

The semi-coal-char including residual V.M. was mixed with reagent grade hematite in the mass ratio of one to four. Then, Bentonite was added to the mixture as a binder, and the carbon composite iron oxide pellets including residual V.M. were prepared and reduced under rising temperature conditions in nitrogen atmosphere. It was confirmed by the XRD analysis of the reduced pellets that the carbon composite iron oxide pellets using the semi-coal-char at  $T_{C, \max} = 823\text{K}$  have the fastest reducibility of the iron oxide.

**Key words:** ironmaking; carbonization of coal; volatile matter; coal char; carbon composite pellet; gas-solid reaction.

## 1. 緒言

従来からの知見によると、炭材内装塊成鉱は高炉原料である焼結鉱および鉄鉱石ペレットと比較して1273K以上の高温域において高速還元の可能な製鉄原料であると考えられる。また、炭材内装塊成鉱を用いた手法では、焼結などの高温前処理することなく、粉鉱石や炭材粉が利用できること、還元材として石炭、ダスト粉などが利用できること、炭材と鉱石粉を密に混合できるため生産性の向上が望めるなどのメリットを期待できる<sup>1)</sup>。これまで炭材内装塊成鉱を使用する対象プロセスとしては、主に還元鉄を製造するため、ロータリーハース炉内で加熱・還元する、FASTMET、INMETCOなどが検討されてきた。これらのプロセスでは還元速度が非常に速いこと、およびSL/RN法に比べ、燃料比が低いという利点を有している<sup>2)</sup>。最近では、1273K以上の高温域で還元反応が高速に進行する特性を生かし、短時間で還元鉄を製造するプロセスがダスト処理の用途で実用化されている<sup>3)</sup>。また、セメントをバインダーとしてコールドボンドペレットやブリケットが一部の高炉のシャフト部で少量使用されている<sup>4,5)</sup>。高炉で多量使用できない理由として、結晶水や付着水の影響による

シャフト上部での昇温・還元遅れ、スラグ比の増加および高温強度の低下による通気性の悪化などが問題とされている。それゆえ、これらの問題を克服するために、被還元性の向上および適度な強度を有する炭材内装塊成鉱の作製が求められている<sup>6)</sup>。

このような背景から、文部科学省科学技術振興調整費総合研究「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製錬反応に関する研究」において、炭材内装塊成鉱を高炉に装入し、シャフト部における反応の高速化、低温化を目指した基盤研究が実施された。しかし、カーボンと酸化鉄の固体-固体間反応が起点となるため、低温から反応を開始させるためには、カーボンと酸化鉄を微粉碎・混合すること<sup>7)</sup>、石炭と鉄鉱石を熱間成形することなどの特殊な処理が必要であり<sup>8-11)</sup>、一般的な処理方法では非常に難しいことがわかった。

本研究では、上記総合研究にあげられた熱保存帯温度低下と還元材比低減のための基礎研究として、新たな炭材内装塊成鉱を開発することを目標としている。そのため、低温において酸化鉄の還元反応を促進させる物質を炭材内装塊成鉱中に含有させた試料を作製し、高炉シャフト部を降下する条件を模擬した温度、ガス組成条件下で還元反応を

平成18年3月13日受付 平成18年5月17日受理 (Received on Mar. 13, 2006; Accepted on May 17, 2006)

\* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

\*2 大阪大学工学部学生 (現: (株) 三井物産) (Undergraduate Student, School of Engineering, Osaka University, now Mitsui & Co., Ltd.)

行うことにより、試料を評価する。研究の第一歩として、乾留最高温度 ( $T_{C, \max}$ ) を制御することによって石炭中の揮発分から炭化水素、一酸化炭素および水素を乾留によりすべて放出するのではなく、炭材に揮発分 (主に水素) を一部残留させ、酸化鉄のガス還元を利用することに着目した。本報では、部分乾留した石炭チャーと酸化鉄を混合して炭材内装酸化鉄ペレットを作製し、不活性ガス雰囲気下で昇温還元実験を行い、その還元挙動を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

一般炭試料としてニューキャッスルブレンド炭を用い、酸化鉄試料として  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬 (95.0% : 和光純薬工業 (株)) を用いた。ニューキャッスルブレンド炭の分析値を Table 1 に示す。ニューキャッスルブレンド炭は高揮発分炭であり、41.3% の揮発分を含んでいる。また、その粒径は 5.0~10 mm 程度である。

乾留により得られた石炭チャーと  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬を質量比 1:4 の割合で遊星型ボールミル (ステンレス製) を用いて均一に混合し、45  $\mu\text{m}$  以下に粉碎した。また、ペレット強度を付与するため、バインダーとしてベントナイト (和光純薬工業 (株)) を 1.0 mass% 添加し、ハンドローリング法によって 15 mm 程度の炭材内装酸化鉄ペレットを作製した。ベントナイトの組成を Table 2 に示す。その組成より酸化鉄の還元反応にはほとんど影響しないと考えられる。その後、表面付着水を除去するためにペレットを 378K で

24 h 保持した。

### 2.2 乾留実験

炭材内装酸化鉄ペレットに用いる炭材として、部分乾留石炭チャーを得るため、乾留実験を行った。石炭乾留装置を Fig. 1 に示す。石炭充填層はプログラム温度制御式のシリコニット電気炉を用いて 200K/h で加熱した。ここで、各ガス流量の定量 (いわゆる内部標準法) のため、一定流量  $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  (s.t.p.) の  $\text{N}_2$  ガスを乾留ガスに付加した<sup>12)</sup>。  $\text{N}_2$  ガスは Fig. 1 の乾留反応管上部のパイプから流入し、乾留反応管内部の石炭充填層を通過し、ここで揮発分と混合した後、タールフィルター (ガラスウール) によりタールを除去した。その後、ガス中の水分は凝縮器により捕集した。得られたガス成分についてはガスクロマトグラフ (GC14B : (株) 島津製作所) によって分析した。乾留実験に用いたニューキャッスル炭は 1000 g である。

石炭乾留の昇温パターンを Fig. 2(a) に示す。それぞれ、室温から乾留最高温度  $T_{C, \max} = 823, 873, 973, 1073, 1273\text{K}$  まで 200K/h で昇温し、 $T_{C, \max}$  到達後、乾留時間  $t = 360 \text{ min}$  まで  $T_{C, \max}$  で保持し、その後、同一流量の  $\text{N}_2$  ガス流通下で放冷した。一方、一度乾留した石炭チャーからのガス発生挙動を検討するために、室温から 873K まで 200K/h で昇温し、873K で約 180 min 保持した後、24 h 放冷して室温まで降温した石炭チャーを再び 1273K まで 200K/h 昇温した。昇温パターンを Fig. 2(b) に示す。

なお、ガス分析上、 $\text{C}_3\text{H}_8$  のピークは単独で得られるが、 $\text{C}_2\text{H}_4$  のピークと  $\text{C}_2\text{H}_6$  のピークは分離が困難なため、 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$  として分析値を得たこと、 $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6)$  流量と  $\text{C}_3\text{H}_8$  流量の変化が比較的類似していること、およびこれ

Table 1. Analysis of Newcastle blend coal used in this study (mass%).

F.C.	V.M.	Ash	T.S	T.C	H	O	N
53.4	41.3	5.3	0.55	74.7	1.49	12.9	5.13

Table 2. Chemical analysis of Bentonite used in this study (mass%).

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
58.79	14.27	2.99	0.70	1.28	0.70	3.42

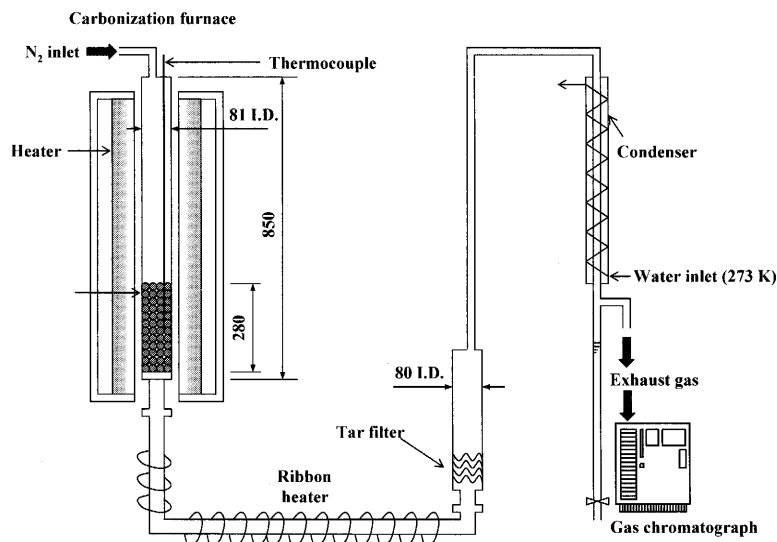


Fig. 1. A schematic draw of experimental apparatus for carbonization; dimensions in mm.

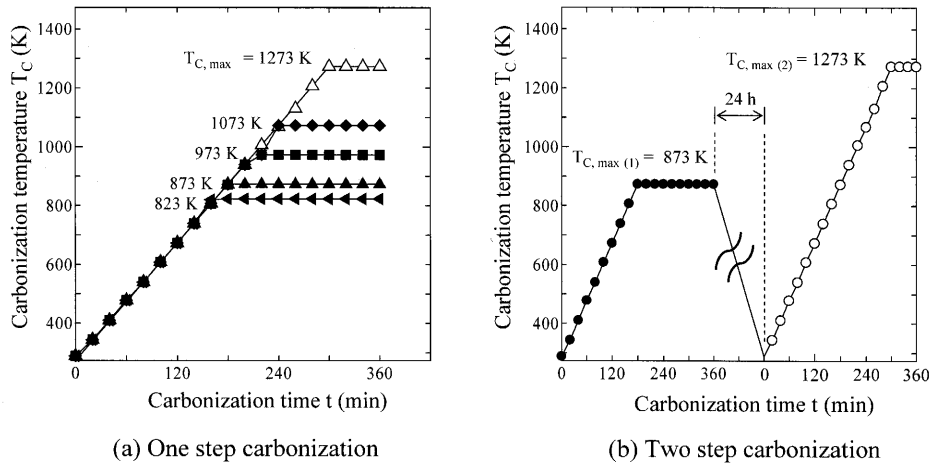


Fig. 2. Changes of carbonization temperature with time. (a) One step carbonization and (b) two step carbonization.

らのガス流量は小さいことから、 $C_2H_4+C_2H_6+C_3H_8$ の合計流量で図示した。

2.3 還元実験

作製した炭材内装酸化鉄ペレットについては、その還元挙動を検討するため、窒素雰囲気下で室温から還元最高温度  $T_{R,max}=1273K$  まで  $3K/min$  で昇温還元実験を行った後、X線回折装置 (RINT2500V: (株) リガク) を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 石炭乾留ガスの分析

炭材として部分乾留石炭チャーを得るため、室温から  $T_{C,max}=823, 873, 973, 1073, 1273K$  まで  $200K/h$  で昇温乾留した (Fig. 2(a) 参照) 際に得られた各ガス成分の流量の経時変化を Fig. 3~7 に示す。

$H_2$  ガス流量の経時変化 (Fig. 3) において  $H_2$  ガスは 120 min, すなわち乾留温度  $T_C=673K$  付近より発生し始め、それぞれ  $T_{C,max}$  で最も多量に発生する。また、 $T_{C,max} \geq 1073K$  の場合、 $T_C=1073K$  に到達すると、 $H_2$  ガスの発生速度が最大となり、 $1073K$  より高温域では  $H_2$  ガスの発生速度は徐々に減少する。これらの結果から、水素は  $1073K$  付近で最も多量に発生することがわかる。次に、 $CO$  ガス流量の経時変化 (Fig. 4) では、 $CO$  ガスは  $T_C=573K$  付近より発生し始め、 $873\sim 1073K$  の領域で発生速度は最大となり、 $1073K$  より高温域では発生速度が小さくなる。さらに、 $CO_2$  ガス流量の経時変化 (Fig. 5) において、 $CO_2$  ガスは  $T_C=373K$  付近から徐々に発生し始め、 $1073K$  より高温域ではほとんど発生しなくなる。 $CH_4$  ガス流量の経時変化 (Fig. 6) では、 $CH_4$  ガスは  $T_C=673K$  付近より発生し始め、その後  $873K$  付近で発生速度が最大となり、その後徐々に減少する。次に、 $C_2H_4+C_2H_6+C_3H_8$  ガス流量の経時変化 (Fig. 7) から、これらの炭化水素系ガスは  $T_C=673\sim 873K$  におい

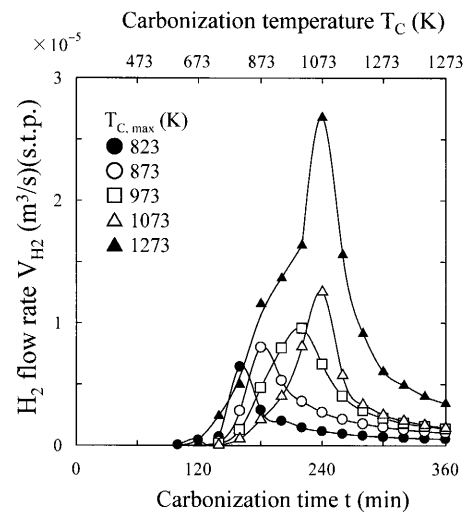


Fig. 3. Variations of  $H_2$  flow rate with carbonization time in the one step carbonization.

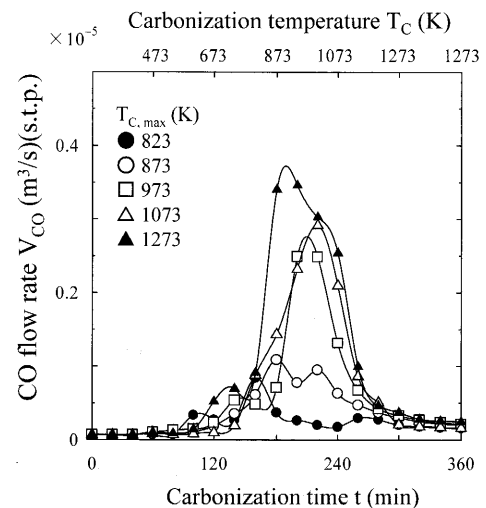


Fig. 4. Variations of  $CO$  flow rate with carbonization time in the one step carbonization.

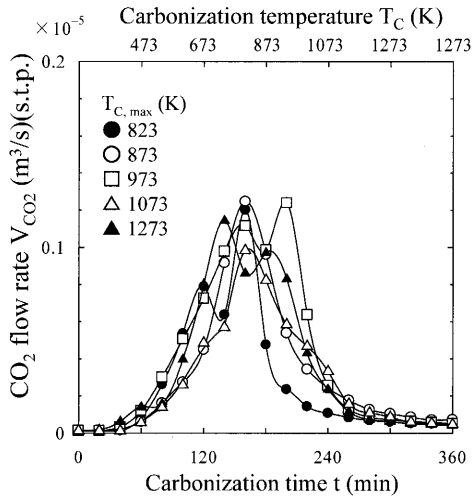


Fig. 5. Variations of CO<sub>2</sub> flow rate with carbonization time in the one step carbonization.

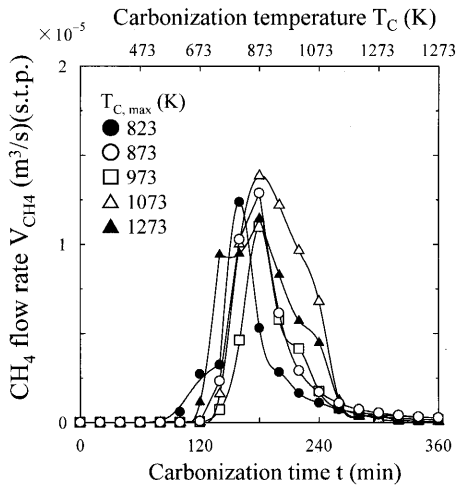


Fig. 6. Variations of CH<sub>4</sub> flow rate with carbonization time in the one step carbonization.

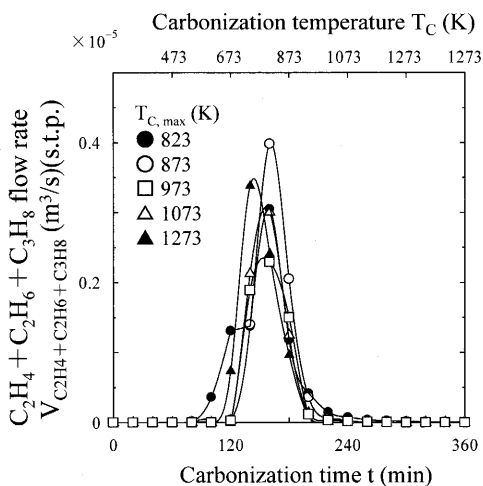


Fig. 7. Variations of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> flow rate with carbonization time in the one step carbonization.

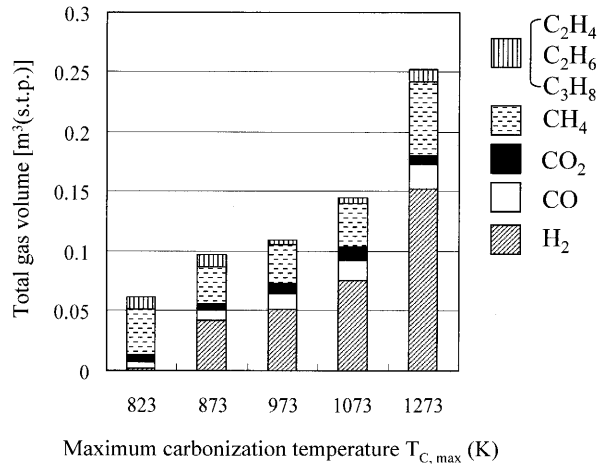


Fig. 8. Total gas volume generated by the one step carbonization of coal as a function of maximum carbonization temperature  $T_{C,max}$ .

て発生するが、873K付近より高温域ではほとんど発生しないことがわかる。

さらに、各ガス成分の流量の経時変化曲線を積分し、各温度におけるガス成分の総体積を算出した。結果を Fig. 8 に示す。これより、高温ほど H<sub>2</sub> ガスがより多く発生することがわかる。一方、 $T_{C,max}=823\text{K}$  では H<sub>2</sub> ガスを除いたガス成分は他の  $T_{C,max}$  の場合と同様に発生したが、H<sub>2</sub> はほとんど発生しなかった。このことから  $T_{C,max}$  が低いほど石炭チャーに多くの水素成分が残存していることがわかる。以上の結果より、 $T_{C,max}=823\text{K}$  で石炭を乾留した場合、石炭チャーに揮発分、とりわけ水素を多量に残留させることが可能であること、また  $T_{C,max}$  値の上昇により、残留水素量を制御（加減）できることがわかる。

次に、一度乾留した石炭チャーからのガス発生挙動を検討するために、室温から  $T_{C,max(1)}=873\text{K}$  まで 200K/h で昇温し、873K で約 180 min 保持した後、24h 放冷して室温まで降温した石炭チャーを再び室温から  $T_{C,max(2)}=1273\text{K}$  まで 200K/h で昇温した (Fig. 2(b) 参照)。得られた各ガス成分の流量の経時変化を Fig. 9~13 に示す。得られた各ガス成分の流量の経時変化から、一度  $T_{C,max(1)}=873\text{K}$  で乾留した場合、二段階目の乾留では、873K より低温域ではガス成分が発生しないことがわかる。このことから、一段階目の乾留によって、室温から 873K までに発生すべき揮発分の放出がほぼ終了したことを確認した。さらに、 $T_{C,max}=1273\text{K}$  での一段階乾留と、 $T_{C,max(1)}=873\text{K}$  と  $T_{C,max(2)}=1273\text{K}$  で二段階乾留した場合のガス発生量の総体積の比較を Fig. 14 に示す。一段階乾留と二段階乾留で、ガス発生量はほぼ等しいことがわかる。このことから、最終の乾留最高温度を固定した場合、昇温経路によらずガス発生量は一定であると言える。

### 3.2 炭材内装酸化鉄ペレットの還元促進効果の検討

$T_{C,max}=823, 873, 973, 1073, 1273\text{K}$  で得られた石炭

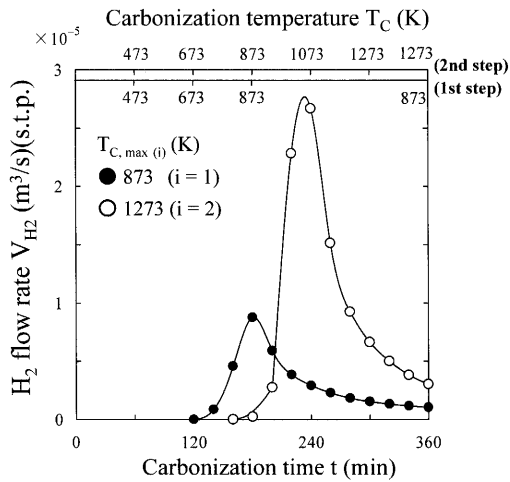


Fig. 9. Variations of H<sub>2</sub> flow rate with carbonization time in the two step carbonization (see Fig. 2 (b)).

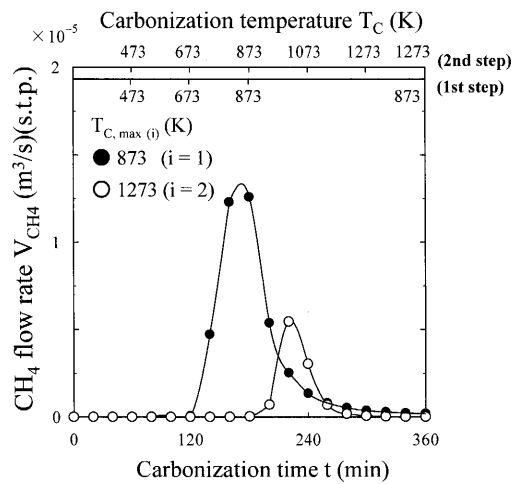


Fig. 12. Variations of CH<sub>4</sub> flow rate with carbonization time in the two step carbonization.

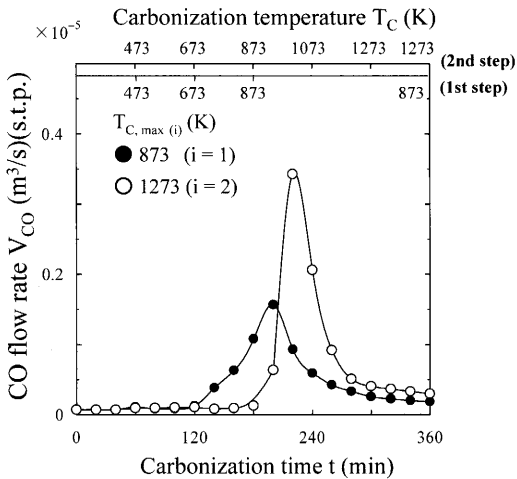


Fig. 10. Variations of CO flow rate with carbonization time in the two step carbonization.

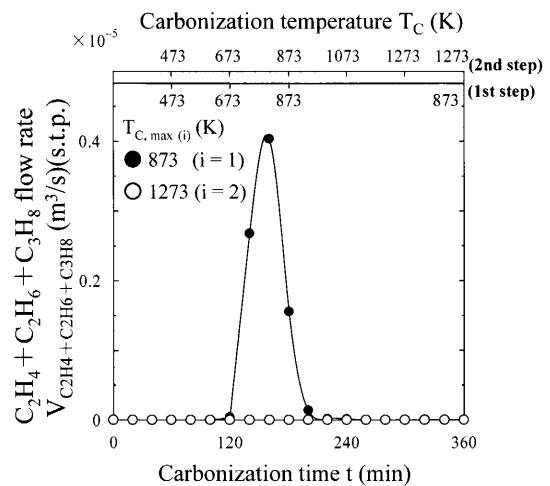


Fig. 13. Variations of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> flow rate with carbonization time in the two step carbonization.

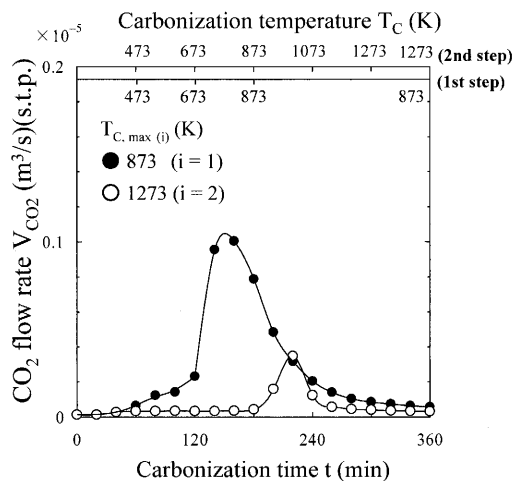


Fig. 11. Variations of CO<sub>2</sub> flow rate with carbonization time in the two step carbonization.

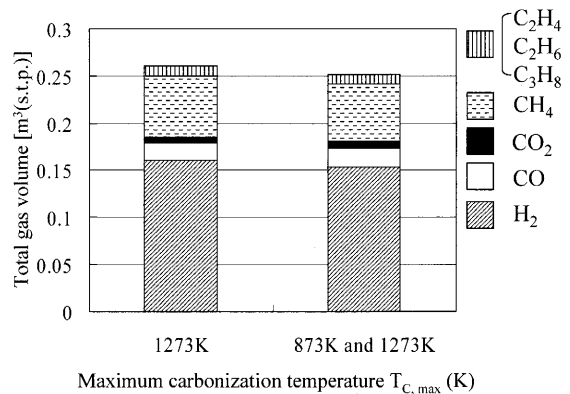


Fig. 14. Total gas volume generated by the one step carbonization at  $T_{C,max}=1273K$  and the two step carbonization at  $T_{C,max(1)}=873K$  and  $T_{C,max(2)}=1273K$ .

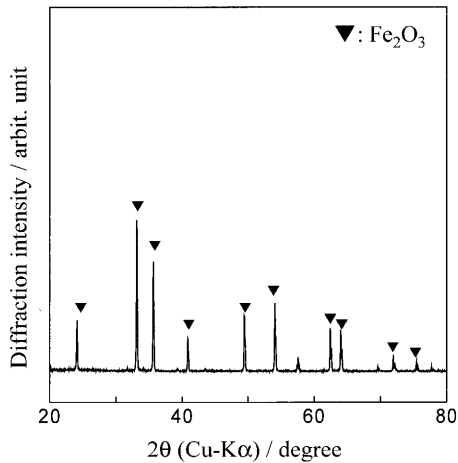


Fig. 15. XRD pattern of the carbon composite iron oxide pellet ( $T_{C,max}=823K$ ) before reduction.

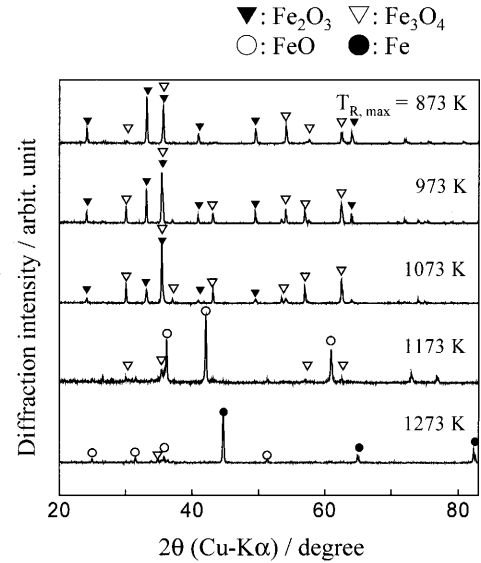


Fig. 17. XRD patterns of the carbon composite pellets ( $T_{C,max}=823K$ ) after reduction from room temperature to  $T_{R,max}=873, 973, 1073, 1173, 1273K$  at  $3K/min$ .

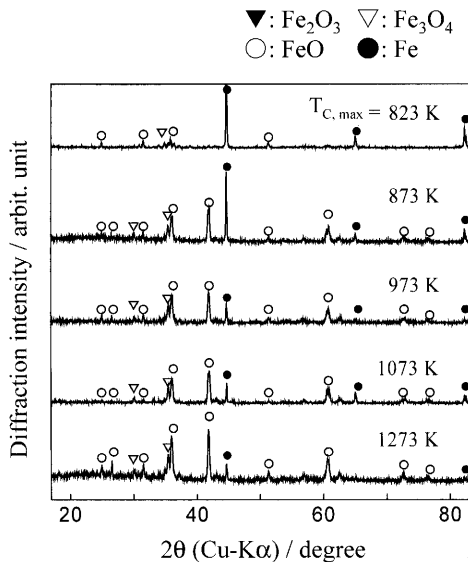


Fig. 16. XRD patterns of the carbon composite pellets after reduction from room temperature to  $T_{R,max}=1273K$  at  $3K/min$ .

チャーを含む炭材内装酸化鉄ペレットの還元促進効果を検討するために、室温から還元最高温度  $T_{R,max}=1273K$  まで  $3K/min$  で昇温還元実験を行い、還元後の試料をXRDによって分析した。還元前の試料のXRDパターンをFig.15に示す。ここではすべての試料のXRDパターンが同様の結果を示したため、代表的なもの ( $T_{C,max}=823K$  で得られた石炭チャーを含む炭材内装酸化鉄ペレット) を一例として示している。還元前では  $Fe_2O_3$  のピークのみが存在していることがわかる。次に、還元後の試料のXRDパターンをFig.16に示す。すべての試料においてFeのピークが存在し、乾留最高温度が低いほどそのピーク強度は強くなった。また、還元前に存在した  $Fe_2O_3$  のピークは存在しなかった。これらの結果から、乾留最高温度が低いほど、すなわち炭材の揮発分を多く含む試料ほど、その還元促進効果が大きいことがわかる。一方、還元後の試料において亀

裂はほとんど観察されなかった。ペレット強度を測定していないため、強度の評価は今後の課題である。

さらに、 $T_{C,max}=823K$  の部分乾留石炭チャーを用いた炭材内装酸化鉄ペレットを用いて、室温から  $T_{R,max}=873, 973, 1073, 1173, 1273K$  まで、 $3K/min$  で昇温還元実験を行い、X線回折によって還元促進効果を検討した。得られたXRDパターンをFig.17に示す。 $T_{R,max}=873K$  においては  $Fe_2O_3$  のピーク強度が強く、還元があまり進行していないことがわかる。しかしながら、還元最高温度の上昇とともに  $Fe_2O_3$  のピークは小さくなり、 $T_{R,max}=973, 1073K$  では  $Fe_3O_4$  に起因するピークが強くなる。さらに、 $T_{R,max}=1173K$  ではFeOのピークが、 $T_{R,max}=1273K$  ではFeのピーク強度が最も強いことを確認した。これらの結果から、 $1173\sim 1273K$  の温度領域において還元反応は大幅に進行し、 $T_{R,max}=1273K$  では酸化鉄はほぼFeまで還元されることがわかった。

以上の結果より、炭材として  $T_{C,max}=823K$  で得られた部分乾留石炭チャーを用いた場合、還元性の高い揮発分を相当量残留させた炭材内装酸化鉄ペレットの作製が可能であった。ただし、高炉等の実際のプロセスへ装入する場合に十分な強度を有するかどうか、あるいは、十分な強度とするための限界の残留揮発分量はどれぐらいかについては、今後の課題とする。

#### 4. 結論

乾留最高温度  $T_{C,max}=823, 873, 973, 1073, 1273K$  で部分乾留した石炭チャーと酸化鉄を混合して炭材内装酸化鉄ペレットを作製し、その還元挙動を検討した結果、以下の

結論を得た。

(1) 石炭乾留実験において $T_{C, \max}$ が低いほど、残留揮発分が多く、また、残留揮発分に占める水素の割合が高かった。

(2) 二段階乾留( $T_{C, \max(1)}=873\text{K}$ ,  $T_{C, \max(2)}=1273\text{K}$ )を行うと、二段階目の乾留では一段階目の乾留最高温度 $T_{C, \max(1)}=873\text{K}$ 以降から揮発分が発生することが明らかとなった。また、最終の乾留最高温度を固定した場合、昇温経路によらずガス発生量はほぼ一定であった。

(3) 室温からの昇温還元実験(還元最高温度 $T_{R, \max}=1273\text{K}$ )において、チャー作製時の $T_{C, \max}$ が低いほど、すなわち残留揮発分を多く含む試料ほど、その還元促進効果が大きかった。

(4)  $T_{C, \max}=823\text{K}$ の部分乾留石炭チャーを含む炭材内装酸化鉄ペレットを還元した場合、1173~1273Kの温度領域において還元反応は大幅に進行し、 $T_{R, \max}=1273\text{K}$ では酸化鉄はほぼFeまで還元された。

おわりにニューキャッスルブレンド炭を提供いただいた新日本製鐵(株)に厚く御礼を申し上げる。なお、本研究に対して、(社)日本鉄鋼協会 鉄鋼研究振興助成の補助を受けた。ここに記して謝意を表す。

## 文 献

- 1) 小野陽一, 井口義章, 碓井建夫, 高橋礼二郎, 葛西栄輝, 山口一良, 内藤誠章, 清水正賢, 川口尊三, 上城親司: 酸化鉄の炭素還元の基礎と応用, 日本鉄鋼協会学会部門高温プロセス部会還元反応研究グループ, 平成12年3月, 19.
- 2) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi and A.Uragami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 405.
- 3) M.Takahashi, H.Oda, T.Ibaragi, H.Otsuka, T.Takashima and S.Nonoyama: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 149.
- 4) M.Inoue, H.Watanabe, H.Kamiyama, K.Takatani and Y.Oda: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S885.
- 5) S.Takagi, H.Maeda, A.Yumura, K.Takatani, T.Osawa, Y.Fujiwara and K.Mio: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S886.
- 6) M.Nakano, M.Naito, K.Higuchi and K.Morimoto: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2079.
- 7) J.Vahdati Khaki, Y.Kashiwaya, K.Ishii and H.Suzuki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 13.
- 8) A.Kasai, Y.Matsui, F.Noma, H.Iwakiri and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 313.
- 9) Y.Ueki, T.Maeda, M.Shimizu, Y.Matsui and A.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1205.
- 10) A.Kasai, M.Naito, Y.Matsui and Y.Yamagata: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1212.
- 11) Y.Matsui, M.Sawayama, A.Kasai, Y.Yamagata and F.Noma: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1904.
- 12) T.Usui, N.Inoue, T.Watanabe, T.Yokoyama, T.Oyama and Z.Morita: *Ironmaking Steelmaking*, **31** (2004), 479.