

# 空気流通型充填層による炭材内装ペレットの熱炭素還元

大友 崇穂\*・高崎 康志\*・柴山 敦\*・川口 尊三\*<sup>2</sup>・葛西 栄輝\*<sup>3</sup>

Carbothermic Reduction of the Composite Pellet of Iron Ore and Coal in the Packed Bed with Air Flow

Takaho OTOMO, Yasushi TAKASAKI, Atsushi SHIBAYAMA, Takazo KAWAGUCHI and Eiki KASAI

**Synopsis :** In order to examine the feasibility of the carbothermic reduction process using the composite pellets of iron ore and coal fines in their combustion packed bed, laboratory scale experiments were conducted. To prevent the reoxidation of the reduced pellets, attempts were made by coating the composite pellets with different fine materials such as iron ore, limestone, dolomite, serpentine and SiO<sub>2</sub> reagent. The isothermal reduction experiment using a single composite pellet shows that SiO<sub>2</sub> bearing material, such as serpentine fine and SiO<sub>2</sub> reagent, give a reasonable suppression effect on the reoxidation at high temperature. The metallization degree of about 70% has been attained. On the basis of this result, the carbothermic reduction experiment in the combustion packed bed was conducted using the composite pellet coated with SiO<sub>2</sub> reagent powder. In this case, the maximum metallization degree was as much as 45% because of the reoxidation of metallic iron could not be perfectly suppressed during the process. Further reduction experiment was carried out using the composite pellet coated by the fine mixture of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system to form a melt of the coating layer in high temperature. It gives the maximum metallization degree of about 60%. It suggests that the proposed carbothermic reduction process has a possibility to produce the partially-reduced iron burdens for the blast furnace, although its production rate is necessary to be improved.

**Key words:** combustion packed bed; carbothermic reduction; composite pellet; iron ore; coal; metallization degree; reoxidation.

## 1. 緒言

高炉原料として還元鉄あるいは部分還元鉄を使用した場合には、高炉還元材費の低減や出銑量の増加、さらには炭酸ガス排出量の削減が期待できることから<sup>1)</sup>、経済的に有利な石炭を還元剤として使用する還元鉄製造プロセスの開発が行われている。その一例としてFastmet法<sup>2)</sup>やSmimet法<sup>3)</sup>等が挙げられ、前者においては炭材内装ペレットを、後者においては石炭と粉鉄鉱石の混合粉体を原料とし、バーナーによる加熱と原料から生ずるCOガスの燃焼熱により加熱と還元を行うプロセスである。還元剤および熱源として石炭を利用する熱炭素還元プロセスにおいては、石炭や鉄鉱石等の粉原料を高温での予備処理なしで使用することが可能で、しかも一般炭を使用できる等の利点がある。しかし、還元中に生ずる反応が吸熱反応であることから、原料への熱供給を高速かつ効率的に行うことが不可欠である。Fastmet法やSmimet法において原料層高を低くしているのはこのような理由による。

炭材内装ペレットへの効率的な熱伝達を実現する方法としてDL型焼結機に代表される空気流通式の充填層プロセスが考えられる。充填層プロセスにおいては、上層ペレットに内装される炭材の燃焼排熱が下層原料の加熱に逐次利

用できるため、高い熱効率が期待できる。井口ら<sup>4)</sup>は酸素含有雰囲気中で炭材内装ペレットを還元した際の還元挙動についての研究を行い、還元初期に約25%の還元率が得られるものの、10 min程度経過後には雰囲気中の酸素により酸化され、還元率が10%程度まで低下したと報告している。したがって、空気流通式の充填層プロセスを用いる熱炭素還元においては、生成金属鉄の再酸化防止がプロセス成立の鍵となるといえる。著者らの一部は空気流通型充填層を用い、CaO成分で被覆した炭材内装ペレットを原料とした熱炭素還元実験を行い、CaO成分の被覆により生成金属鉄の再酸化が抑制でき、60%程度の金属化率が得られたことを報告した<sup>5,6)</sup>。しかし、層内温度の低下がかなり緩慢になったとも報告しており、本プロセス成立のポイントとなる流通空気による生成金属鉄の再酸化防止については不明な点が残されている。

本研究では、再酸化防止に対する被覆材の有効性を認めた上記の研究<sup>5,6)</sup>に基づき、製錬に適合しうる種々の粉原料で被覆した炭材内装ペレットを試料とし、単一ペレットによる定温還元実験および小型充填層を利用した熱炭素還元実験を行い、還元・再酸化挙動を解析することにより、本方法による還元鉄製造の可能性について基礎的に検討した。

平成18年3月8日受付 平成18年5月20日受理 (Received on Mar. 8, 2006; Accepted on May 20, 2006)

\* 秋田大学工学資源学部 (Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-cho Akita 010-8502)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

炭材内装ペレットの原料として-0.105 mmのヘマタイト鉱石MおよびW石炭(瀝青炭)を用い、所定量秤量後ボールミルにより1時間混合粉碎した。石炭の配合はこれまでの研究<sup>9)</sup>を基に、定温還元実験では18mass%、充填層での熱炭素還元実験では20mass%とした。一方、被覆材としてヘマタイト鉱石M、マグネタイト鉱石K、石灰石とM鉱石をモノカルシウムフェライト(CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)組成に調合した混合粉(以後CF粉と記す)、蛇紋岩、ドロマイト、石灰石、SiO<sub>2</sub>試薬を用いた。これらの原料は-0.105 mmに粉碎した。なお、SiO<sub>2</sub>試薬は微粉のため、そのまま使用した。Table 1に原料の化学組成を示す。

これらの原料より、ディスク型ペレタイザー(内径300 mm, 奥行き150 mm, 回転数22 rpm)を使用し、ペレット原料の供給とスプレーによる水の添加を交互に行うことで直径8~11 mmの炭材内装ペレットを造粒後、さらに被覆用粉原料と水の添加を行い、炭材内装ペレットを種々の被覆材で被覆した直径13~15 mmの2層ペレットを造粒し試料とした。被覆材の被覆量は10mass%を基準とした。なお、製造したペレットの水分量は8~10mass%であった。

### 2.2 ペレットの定温還元実験

Fig. 1に装置の概略を示す。装置は全長600 mm, 内径29 mm, 外径37 mmのアルミナ製反応管の周囲に、複螺旋型SiC発熱体を設置した縦型電気炉である。反応管の上・下端部はシリコンゴム製Oリングで密封し水冷銅パイプで冷却した。また、試料ホルダーとして、底部に十字状の石英棒(直径2 mm)を備えた石英ルツボ(内径18 mm, 外径22 mm, 高さ25 mm)を使用した。これに石英ルツボと試料の反応を防ぐと共に雰囲気ガスの流通を確保するため、底部に約1 mm穴を多数開けた白金ルツボ(内径15 mm, 高さ13 mm)を入れ、ペレットを装入した。雰囲気気は①再酸化が生じないAr雰囲気、②空気流通型充填層プロセスを想定した空気雰囲気<sup>2)</sup>の2種とした。雰囲気ガスの流量は $1.7 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ 一定とした。還元温度は被覆材と酸化鉄との反応による生成相が固相および液相として存在すると考えられる1100°Cおよび1300°Cとした。また、還元時間は、後述する定温還元結果より1100°Cでは25 min, 1300°Cでは8 minとした。

実験では、乾燥した(110°C, 24 h)ペレット1個を装入した試料ホルダーを反応管上部の低温部(約100°C)に設置し、雰囲気ガス流通下で5 min間保持後、所定の温度に保持した炉内の均熱帯中心まですばやく降ろし還元を開始した。所定時間経過後、試料を反応管上部の低温部に引き上げ、5 min間保持・冷却後、炉外に取り出した。実験終了後、JIS-M8212, M8213による化学分析を行い、還元率お

Table 1. Chemical content of raw materials used (mass%).

Raw Material	T.Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Ore M	68.15	0.21	0.07	0.96	0.44	—
Ore K	66.76	27.93	0.44	3.91	1.22	—
Dolomite	—	—	32.60	—	—	18.40
Serpentine	8.40	—	1.20	35.92	0.52	41.35
Limestone	0.10	—	54.50	0.50	0.10	—
Coal W (Bituminous)	F.C		V.M.	T.S	Ash	
	56.10		34.10	0.35	9.80	

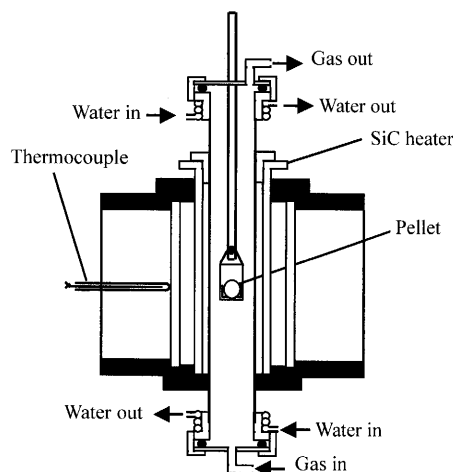


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for single pellet reduction.

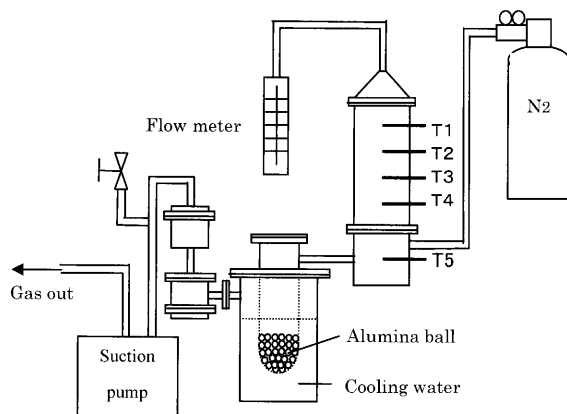


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for packed bed reduction.

よび金属化率を算出した。

### 2.3 空気流通型充填層による還元実験(反応中断試験)

後述するように、空気雰囲気での定温還元実験において還元率がある程度良好で、再酸化抑制効果が見られたSiO<sub>2</sub>試薬を12.5mass%被覆したペレットを試料として用いた。吸引空気量は $5.0 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ (空塔流速: 0.06 Nm/s)および $8.3 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ (空塔流速: 0.11 Nm/s)とした。

Fig. 2に実験装置の概略を示す。反応容器は内径10.6 cm, 高さ30 cmのステンレス製で、内壁に厚さ3 mmの断熱材(アルミナファイバーシート)を装入した。また、層内温

度の測定のため、反応容器の上方から7.5 cmの位置から5 cm間隔でR熱電対(T1~T4)を反応容器内に挿入し、さらに排ガス温度測定のためウインドボックスにK熱電対(T5)を設置した。

実験では5 cmの高さに床敷きを装入後、ペレットを25 cmの高さに装入し(約2.3 kg)、その上に点火用の木炭30 g(2.38~3.36 mm)を置き、所定流量の空気を吸引しながら都市ガスバーナーにより1 min間着火した。その後、ペレットの再酸化挙動を検討するため、T3で測定した温度が最高点を示した時点で空気の吸引を止め、充填層下部よりN<sub>2</sub>ガスを上向きに流し(5.0×10<sup>-4</sup> Nm<sup>3</sup>/s)、反応を停止させた。冷却後、充填層の所定の位置からペレット試料を採取し、炭素分析装置による残留炭素量の測定および化学分析を行い還元率、金属化率を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ペレットの定温還元実験

Fig. 3に無被覆試料をAr雰囲気中で還元した際の還元率および金属化率の経時変化を示す。1100℃では時間の経過に伴い還元率、金属化率が増加し、20 min経過後にほぼ一定となった。1300℃では4 minまで還元率、金属化率が急激に増加し、その後ほぼ一定となった。これより1100℃および1300℃での還元時間をそれぞれ25 minおよび8 minと決定した。

Fig. 4に無被覆試料および種々の粉原料で被覆したペレットの金属化率を示す。Ar雰囲気での各試料の金属化率は、無被覆試料以外には温度の顕著な影響は見られず、いずれの温度の場合も同様な傾向が見られ、鉱石M、鉱石K、CF組成粉を被覆した試料での金属化率は無被覆試料に比べ低いものに対し、ドロマイト、石灰石、蛇紋岩、SiO<sub>2</sub>試薬を被覆した試料の金属化率は無被覆試料に比べ同等(ドロマイト、石灰石)あるいは若干高い(蛇紋岩、SiO<sub>2</sub>試薬)値である。これは、前者では被覆層に存在する酸化鉄の量だけ、還元される酸化鉄が増加することによるものであり、後者では被覆層の存在によりペレット内で生成したCO<sub>2</sub>ガスがペレット外部に抜けにくくなり、ソリューションロス反応が促進されたことによるものと考えられる。一方、空気雰囲気の場合、無被覆試料の1100℃での金属化率はAr雰囲気の場合に比べ著しく低い値であり、再酸化が生じていることがわかる。しかし、1300℃での金属化率は1100℃の場合に比べ高く、高温では再酸化が抑制されることがわかる。これは、温度の上昇によってペレットが緻密化したことによるものと考えられる。また、被覆試料においても高温では再酸化が抑制されることがわかる。さらに、蛇紋岩およびSiO<sub>2</sub>試薬被覆試料以外の試料の1300℃での金属化率は無被覆試料とほぼ同等であることから、これらの試料での温度上昇に伴う金属化率の上昇は、

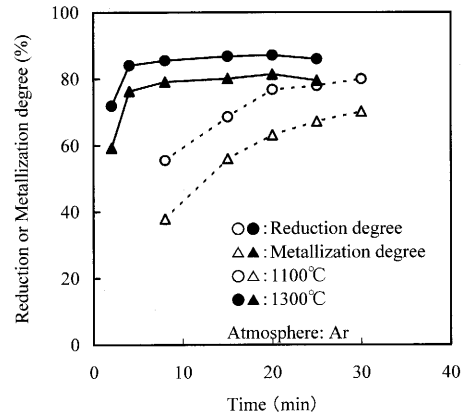


Fig. 3. Reduction behavior of without coating composite pellet (Single pellet reduction).

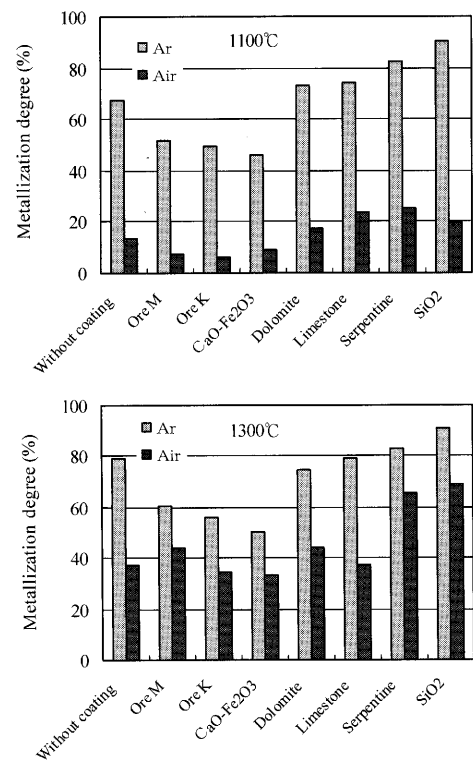


Fig. 4. Effect of coating material on the metallization degree of composite pellet (Ratio of the coating material: 10 mass%).

被覆効果よりペレットの緻密化によるものと考えられ、蛇紋岩およびSiO<sub>2</sub>試薬被覆試料ではペレットの緻密化と粘性が比較的高いファヤライト系融液の生成によるものと考えられる。

次に、再酸化抑制効果が見られたSiO<sub>2</sub>試薬を被覆した試料を用い、被覆量の影響について検討した。Fig. 5にSiO<sub>2</sub>試薬の被覆量と金属化率の関係を示す。Ar雰囲気では、被覆量の影響は見られず、また、還元温度の影響も見られない。空気雰囲気での金属化率は、いずれの還元温度においてもAr雰囲気と比べ低いものの、被覆量の増加に伴い金属化率は上昇することがわかる。これは被覆量の増加によりペレット内部への空気の進入が抑制されることに

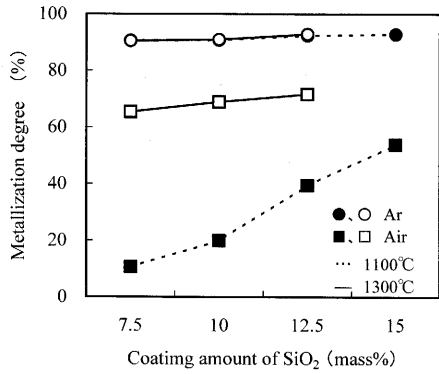


Fig. 5. Effect of coating amount of SiO<sub>2</sub> reagent on the metallization degree of composite pellet.

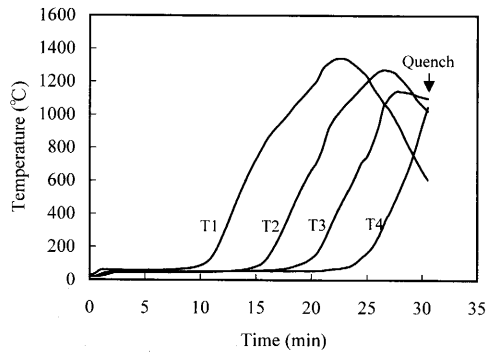


Fig. 6. Changes in bed temperature with time at packed bed reduction (Coating material: SiO<sub>2</sub> reagent, Superficial velocity of sucked air: 0.11 Nm/s).

よるものと考えられ、融液が生成しない1100°Cの場合に顕著に見られる。

### 3・2 空気流通型充填層における炭材内装ペレットの還元挙動 (反応中断試験結果)

ペレットの定温還元実験において再酸化抑制効果が見られたSiO<sub>2</sub>試薬を12.5mass%被覆した試料を用い、空気流通型充填層による還元実験を行った。

Fig. 6に吸引空気流速を0.11 Nm/sとした際の層内温度変化を示す。T1 (層頂から7.5 cm) の温度は着火後10 min程度から上昇し、1300°C程度で最高点を示した後、低下した。T1の温度の上昇後、約5 min間隔でT2からT4の温度が上昇したことから下層側への燃焼が継続的に進んでいることがわかる。また、T1およびT2のヒートパターンは、通常の焼結実験でのヒートパターンに比べブロードである傾向が見られるが、最高点を示した後低下し続けていることから、著しい再酸化は起こっていないことが唆され、層内温度低下が緩慢になる状況<sup>6)</sup>はみられなかった。また、他の条件においても時間のずれはあるものの、同様の傾向が見られた。

Fig. 7にFig. 6の条件で実験した試料の還元率、金属化率および残留炭素量を示す。層頂から5 cmでの還元率は25%程度であるが、下層になるに従い増加し、層頂から15 cmでは約60%で最大となり、反応を中断した17.5 cmで

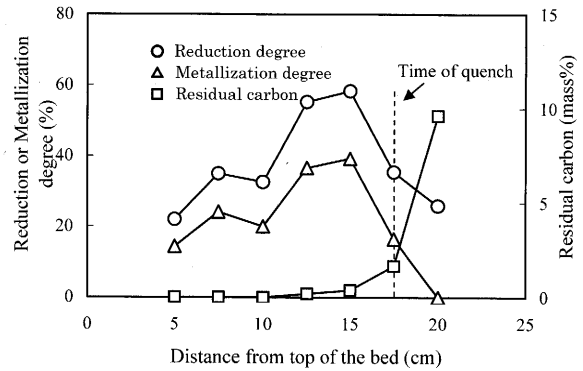


Fig. 7. Distribution of the reduction and metallization degrees and residual carbon of composite pellets after the quench experiments of packed bed reduction (Coating material: SiO<sub>2</sub> reagent, Superficial velocity of sucked air: 0.11 Nm/s).

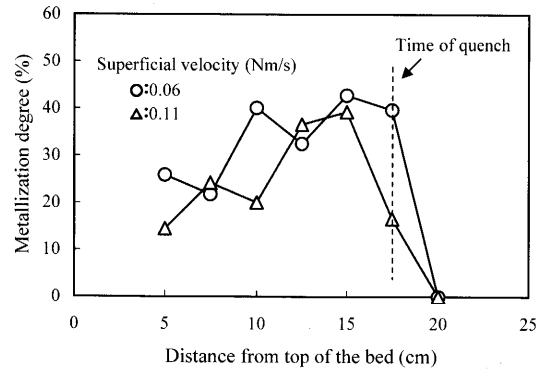


Fig. 8. Effect of superficial velocity of sucked air on the metallization degree of composite pellets after the quench experiments of packed bed reduction (Coating material: SiO<sub>2</sub> reagent).

低下した。残留炭素量は上層ではほぼ0%であるが、反応を中断した17.5 cmより下層で上昇し、20 cmでは約10%である。従って、上層では石炭の燃焼と還元が進んだものの、上層ほど還元率が低いことから、吸引空気による再酸化が生じたことがわかる。

Fig. 8に吸引空気流速を変えた際の金属化率を示す。金属化率にはばらつきが見られるが、吸引空気流速が0.11 Nm/sの場合に比べ0.06 Nm/sの場合に金属化率は高い傾向がみられる。これらの実験での最高温度は共に1300°C程度で大きな相違は見られなかったが、1200°C以上に滞留した時間は3.9 min (0.11 Nm/s)および5.8 min (0.06 Nm/s)であり、吸引空気流速の低下による高温滞留時間の延長が還元率向上に寄与したと考えられる。

以上のように、充填層での還元実験で得られた金属化率は上層ほど低く、再酸化防止が不十分といえる。これは還元に伴いペレットは収縮するものの被覆層が追従せず、被覆層が崩壊したペレットも見られたことより、被覆層の崩壊によって再酸化が生じたと考えられる。このため、被覆材の溶融を目的にCaCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>試薬より調整した高炉スラグ組成 (39%CaO-19%SiO<sub>2</sub>-42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、融点

1265°C)の混合粉を被覆材とした炭材内装ペレットを用い、充填層での実験を行った。また、被覆層の崩壊には石炭中の揮発分も影響を及ぼしたと考え、内装炭として揮発分の少ない無煙炭(F.C: 83.6, V.M.: 9.0, Ash: 7.0 mass%)を使用した。なお、吸引空気流速はFig. 8の結果より0.06 Nm/sとした。Fig. 9に石炭配合量を20 mass%としたペレットに上記の混合粉を15 mass%被覆したペレットを試料とした際の金属化率の結果を示す。なお、比較のためFig. 8で金属化率が最も高い結果であったSiO<sub>2</sub>試薬を12.5 mass%被覆したペレットを0.06 Nm/sの吸引空気流速で還元した際の結果も示した。混合粉を被覆した場合でもSiO<sub>2</sub>試薬被覆の場合と同様に、金属化率は下層になるに従い上昇する傾向が見られるが、金属化率の値はSiO<sub>2</sub>試薬を被覆した場合より高く、最大53%である。被覆量および石炭種が異なるため一概にはいえないが、スラグ組成の混合粉を使用することで金属化率が向上することが認められる。しかし、75~175 mmの範囲で試料が溶融していたことから、試料の過溶融を抑制する目的で石炭配合量を18および13 mass%と低下した条件で実験を行った。

Fig.10に層中央部(層頂から150 mm)から採取した試料の外観を示す。石炭配合量が20 mass%の場合は試料が溶融しているが、石炭配合量18および13 mass%の場合ではペレットの溶融は認められない。これは石炭配合量の低下に伴い層内温度および高温滞留時間(>1200°C)が低下したことによるものである。

Fig.11に金属化率を示す。石炭配合量を20 mass%から

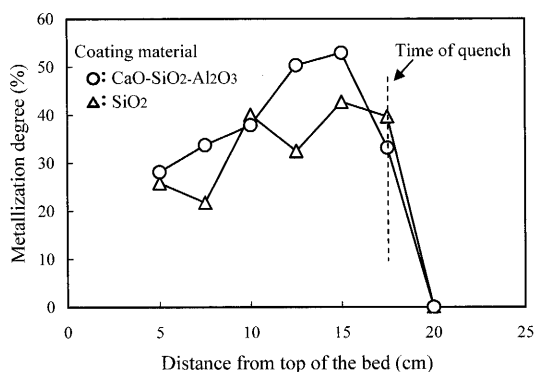


Fig. 9. Effect of coating material on the metallization degree of composite pellets after the quench experiments of packed bed reduction (Superficial velocity of sucked air: 0.06 Nm/s).

18 mass%に低下することで、層中央部での金属化率はさらに増加し、100 mmから150 mmではほぼ一定の57%の高い金属化率を示した。これはFig.10に見られるように、石炭配合量を低下したことにより層内温度が1340°Cから1320°Cに低下し、ペレットの過溶融が抑えられたことによるとと思われる。石炭配合量を13 mass%とさらに低下した場合には、金属化率も低下し、最大でも40%程度であった。これは層内温度が1290°Cに低下したため、還元反応が進まなかったと思われる。

以上の様に、揮発分の少ない石炭を使用した炭材内装ペレットを高炉スラグ組成の混合粉で被覆し、低空気吸引量で焼成することにより生成金属鉄の再酸化を抑え、60%程度の金属化率を有する還元鉄が製造できた。しかし、充填層上層部での金属化率は40%であり、プロセス成立のためには上層での金属化率の向上する必要があるため、通常の焼結原料を上部に装入する2段装入法の適用など、充填層上部の熱補償という観点からの対応について検討する必要があると考えられる。

#### 4. 結言

空気流通型充填層による炭材内装ペレットの熱炭素還元プロセスの可能性について、製錬に適合する種々の粉原料で炭材内装ペレットを被覆したペレットを用いた定温還元試験および小型充填層を用いた熱炭素還元試験より基礎的に検討し、以下の知見を得た。

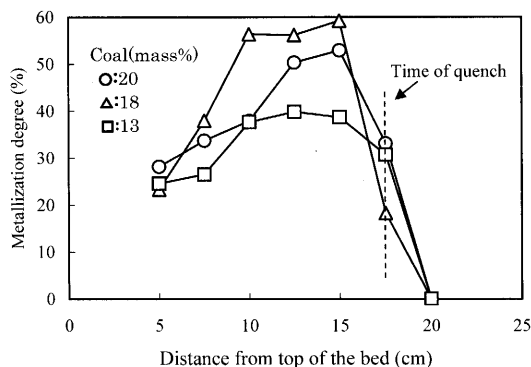


Fig. 11. Effect of coal content on the metallization degree of composite pellets after the quench experiments of packed bed reduction (Coating material: fine mixture of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, Superficial velocity of sucked air: 0.06 Nm/s).

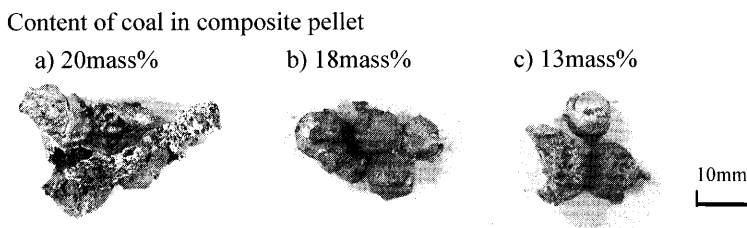


Fig. 10. Appearance of the composite pellets after the quench experiments of packed bed reduction.

定温還元試験において炭材内装ペレットを粉原料で被覆することにより生成金属鉄の再酸化が抑制できることを確認した。この効果は石灰石やドロマイト等のCaO系原料に比べ蛇紋岩やSiO<sub>2</sub>試薬等のSiO<sub>2</sub>系原料の場合に高く、SiO<sub>2</sub>試薬を被覆した試料の金属化率は70%に達した。

SiO<sub>2</sub>試薬を被覆した試料を用いた小型充填層による熱炭素還元試験では、被覆層がペレットの収縮に追従せず崩壊したため、金属化率は最大でも45%程度であった。

被覆層の溶融促進を目的に、被覆材としてCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系混合粉を用いた熱炭素還元試験においては金属化

率が約60%の還元鉄が得られ、生産速度に改善の必要性が見られたものの、高炉原料としての部分還元鉄製造の可能性が示唆された。

## 文 献

- 1) K.Sato, Y.Sawa and K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 903.
- 2) J.Jinbo, Y.Miyagawa, M.Fujitomi, I.Kobayashi, T.Matsumura and M.Nishida: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **46** (1996), 14.
- 3) T.Kawaguchi, H.Yamaoka and Y.Kamei: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 124.
- 4) Y.Iguchi and R.Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 439.
- 5) T.Kitajima and E.Kasai: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 245.
- 6) E.Kasai, T.Kitajima and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **40** (2000), 842.