

炭材内装鉄鉱石塊成物の還元における高VM炭の利用

田中 英年*・原田 孝夫*²

Utilization of High VM Coal in the Reduction of Carbon Composite Iron Ore Agglomerates

Hidetoshi TANAKA and Takao HARADA

Synopsis : Since high VM coal is inexpensive and deposits are abundant all over the world, the use of high VM coal is highly desirable in the carbon composite iron ore reduction process. However, when high VM coal is used, deterioration of DRI strength will occur. In order to solve this problem, different carbonization conditions were applied to high VM coal and different agglomeration methods were tested. As a result, when the non-carbonized coal was used and iron ore/coal composite briquettes were made under high pressure, high strength DRI was obtained. By this method, the porosity was effectively reduced in the carbon composite agglomerates, internal heat transfer was improved, and sintering of reduced metal was promoted.

Key words : RHF; agglomeration; direct reduction; ironmaking; coal; composite material; iron ore; physical property.

1. 緒言

酸化鉄の炭材内装還元の挙動における還元材の影響については多くの研究が行われてきたが、そのほとんどがコークス微粉や無煙炭、チャー、木炭といった比較的固定炭素含有量が多く、揮発分 (VM) の低い炭材に向けられてきた。一方工業の見地からは、比較的安価な石炭の利用、特に埋蔵量が豊富で広く産出する揮発分の高い石炭の利用が強く求められている。

このような背景の中、高VM炭と粉鉱石を原料に炭材内装還元鉄の製造を試みた。しかし、下工程での電気炉等で使用する場合に必要なカーボン量を残留させた場合、還元後の還元鉄 (DRI) 強度が弱く、回転炉床炉 (RHF) 排出時に粉化するといった問題点が生じることがわかった。

これまで、炭材内装還元鉄の強度に関する研究^{1,2)}については揮発分の悪影響が報告されているが、いずれも高炉に装入する還元ペレットに対してであり、回転炉床炉による還元鉄製造では見当たらない。

そこで本研究では、実験室規模の横型炉を用いてFAST-MET®プロセスによる還元実験を行い、高VM炭、事前にVM分を除去した乾留炭および瀝青炭と言った炭材の影響や、ペレット、ブリケットおよびタブレットと言った造粒法の差によるDRI強度の改善効果について検討した。

2. 高VM炭利用の背景と問題点

2・1 高VM炭利用の必要性

Fig. 1に1990年以降の石炭価格の推移を示した³⁾。2003年まで安定的に推移してきた石炭価格は、その後の中国による需要の急増に呼応して急激に高騰し、高止まりの状況にある。特にコークス原料となる強粘結炭の値上がり著しく、以前にもまして比較的安価な一般炭、すなわち高VM炭の利用が求められている。

2・2 炭材内装法で使用可能な石炭性状

石炭中の揮発分は、還元初期の比較的溫度が低い段階で揮発除去されるため、還元への寄与は少なく、炭材内装法

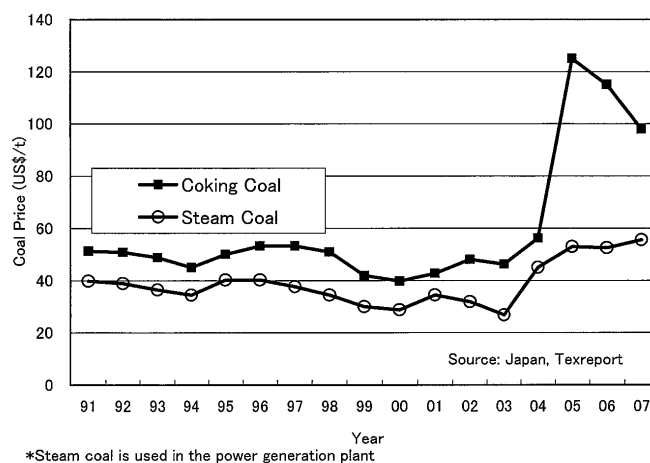


Fig. 1. Coal price trend.

平成19年5月18日受付 平成19年11月1日受理 (Received on May 18, 2007; Accepted on Nov. 1, 2007)

* (株) 神戸製鋼所新鉄源プロジェクト本部 (Iron Unit Division, Kobe Steel, Ltd., 9-12 Kita-Shinagawa 5-chome Shinagawa-ku Tokyo 141-8688)

* 2 (株) 神戸製鋼所新鉄源プロジェクト本部技術センター還元技術部 (Reduction Technology Department, Technology Center, Iron Unit Division, Kobe Steel, Ltd.)

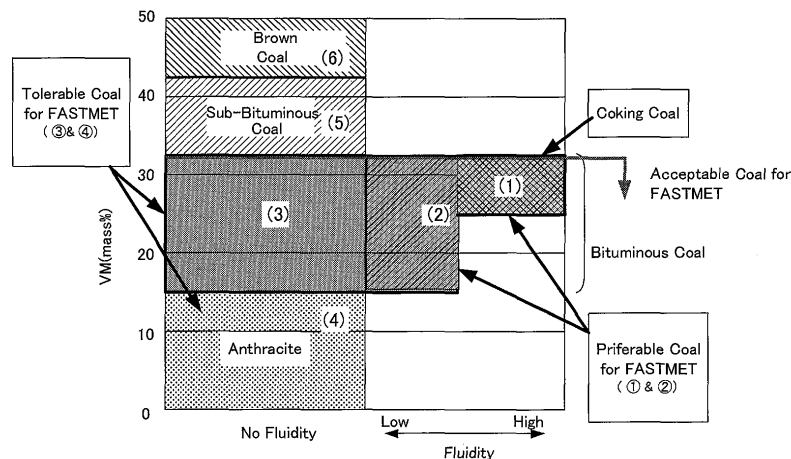


Fig. 2. Acceptable coal for FASTMET Process.

では酸化鉄の還元には主に固定炭素 (FC) が寄与すると考えられている⁴⁾。そこで、固定炭素分が少ない亜瀝青炭や、さらに炭化度が低い褐炭などを使用すると、酸化鉄に対する石炭配合比率を高める必要がある。

このように石炭を構成する4成分（固定炭素、揮発分、灰分、水分）の中で、最も重要な成分は 固定炭素である。石炭の分析では、まず水分を飛ばした後、ドライベースで灰分 (ASH)、揮発分を測定し、 $100\text{mass}\% - (\text{灰分}(\text{mass}\%) + \text{揮発分}(\text{mass}\%))$ にて固定炭素分を算出することから、固定炭素の高い石炭とは、すなわち灰分、揮発分が低い石炭となる。

流動性のある石炭（粘結炭）の高温特性については、その特徴的な変化として、約350℃付近から熔融現象を呈し、同時に揮発分の分解、ガス化によって大きく膨張する。その後、揮発分のガス化が減少するとともに固化現象が現れる。350～700℃の領域で見られるこの熔融、固化という相変化がペレット内部の鉱石と炭材との接触面積や熱伝導率、生成ガスとの反応界面積を変えるため、石炭を用いた還元鉄製造プロセスでは重要な制御対象となる。

Fig. 2に石炭内装プロセスであるFASTMETで使用可能な石炭の性状を揮発分と流動性の有無で分類した。(1), (2), (3) それぞれは瀝青炭で、(1) はコークス製造用の粘結炭、(2) は微粘結炭、(3) は非粘結炭である。(4) は炭化度の進んだ無煙炭、(5) は高VM炭が所属する亜瀝青炭、(6) は最も若い褐炭である。領域(1), (2), (3), (4) はこれまで石炭内装法で利用可能と考えられる石炭で、その中でも流動性がある(1)と(2)の石炭は特に好ましい石炭である。

2・3 炭材内装還元鉄に求められるカーボン量

製造された還元鉄を下工程の電気炉等で使用する場合に必要なカーボン量は、残留FeOの還元と溶銑中カーボンに必要なカーボン合計量となる。還元鉄の金属化率と必要残留カーボン量の相関をFig. 3に示す。例えば金属化率が90%の場合、残留するFeOを金属鉄まで還元し、さらにこ

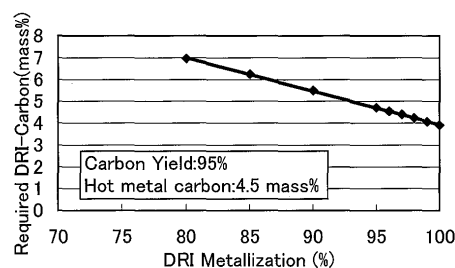


Fig. 3. Relation between DRI metallization and required DRI carbon content.

の還元鉄から製造された溶銑中のカーボン含有量を4.5mass%程度に保つためには、カーボン歩留を95%（5%が排ガス、スラグ中に逃げる）と仮定した場合、還元鉄中に5.5mass%程度のカーボン含有量が必要であることが分かる。

一方で還元鉄中のカーボン量が多くなると、DRIの圧潰強度が低下することが報告されている⁵⁾。

2・4 高VM炭利用の問題点と対応策

炭材内装還元法では還元材として固定炭素が重要であるが、炭化度の低い高VM炭を使用する場合、石炭の配合量が増える。この結果、相対的に炭材内装塊成物中に占める金属鉄の割合が下がり、還元による焼結化等の結合力が弱くなる。従い、還元後のDRI強度が低下するため、RHFからの排出時に粉化する問題を生じる。

通常、炭材内装塊成物は多孔質であり、炭材と鉄鉱石などの酸化金属との接触は十分大きくないため、塊成物内での熱伝導性が悪く、還元速度が遅くなる傾向にある。この熱伝導性を改善するため、下記の方法が報告されている。

- (1) 炭材内装塊成物に流動性のある石炭を用いると昇温過程で石炭粒子が液化し、鉱石粒子間の空隙を埋めた後固化するのでペレット内の伝熱が促進される⁶⁾。
- (2) 鉄鉱石中の10μm以下の微粒子割合を多くして酸化鉄粒子間の接点を増加させる方法が有効である。この方法によれば、炭材の流動度が小さくても鉄鉱石

Table 1. Chemical analysis of iron ore and analyses of coal.

Iron Ore	Chemical Analysis (mass%)							
	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	TiO ₂
Hematite ore	66.17	1.59	4.38	0.76	0.07	0.04	0.03	0.22
Coal	Proximate Analysis(mass%)			Ultimate Analysis (mass%)				
	Ash	VM	FC	S	C	H	N	O
High VM Coal	8.5	41.1	50.4	0.99	71.3	5.1	2.1	12.1
Bituminous Coal	9.5	18.6	71.9	0.21	81.2	4.3	1.0	4.0

粒子の接触面積を増大し、炭材内装塊成物の熱伝導性が向上し、加熱還元により金属化した粒子同士の結合接点数が増加し、焼結化が促進されて強度に優れた還元鉄が得られる⁷⁾。

- (3) 炭材内装塊成物としてはペレットよりブリケットの密度が高くなるため、昇温が早く粒内の熱伝導率が高くなる⁸⁾。

従い、5 mass% 程度のカーボン量を含む還元鉄を製造する場合、十分な還元鉄強度を確保するために、これまでは揮発分が 35 mass% 以下の比較的固定炭素分の高い瀝青炭を使用していた。

そこで本研究では VM 分 35 mass% 以上の重瀝青炭を使用する時の DRI 強度の低下対策として、

- (1) 炭材種 (無乾留炭・低温乾留炭・高温乾留炭)
 - (2) 成型方法 (ペレット・タブレット・ブリケット)
 - (3) 成型圧力
 - (4) 還元鉄中のカーボン量
- 等の影響について調査した。

3. 実験方法

実験の流れを Fig. 4 に示す。実験試料としては Table 1 に示したヘマタイト鉱石と VM 分 41.1 mass% の高 VM 炭を使用した。また比較試料として VM 分 18.6 mass% の瀝青炭も使用した。鉄鉱石の粉碎前粒度は Fig. 5 のように、90 mass% が 0.1~2 mm の範囲にある比較的粗い粒度を示している。そこでボールミルで比表面積 1400 cm²/g 程度になるまで粉碎した。粉碎後の鉄鉱石中の -10 μm の割合は 5 mass% と少ない。石炭についてはペレット原料とするため、-74 μm が 80 mass% 程度になるまで微粉碎した。

高 VM 炭については、乾留によって事前に揮発分を低減させた効果を見るため、無乾留炭、低温乾留炭及び高温乾留炭を用いた。低温乾留炭は VM 分の絶対量を瀝青炭に合わせる目的で実施した。石炭乾留後の性状を Table 2 に示す。高温乾留では実際のコークス炉を模擬した炉に試料を設置し、周りを粉炭で覆い、実機の乾留と同じ条件で行った。炉温は 1050℃、石炭の温度は約 950℃ になるまで加熱した。一方、低温乾留では石炭を装入した容器を電気炉に入れて加熱した。加熱中は窒素パージを行った。乾留においては試料温度が 450℃ になるまでの加熱とした (電気炉の温度は 480℃ に設定した)。

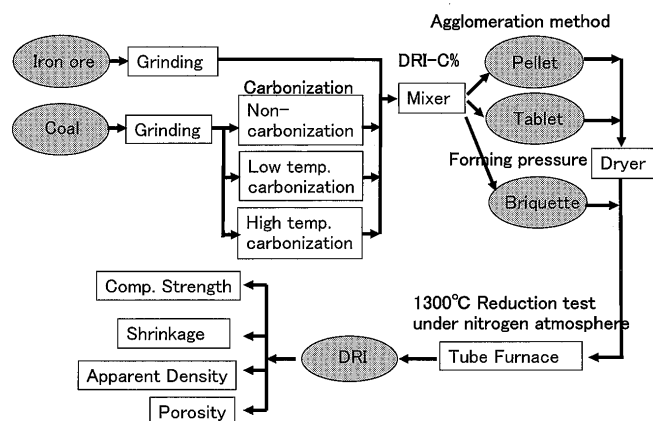


Fig. 4. Experimental flow.

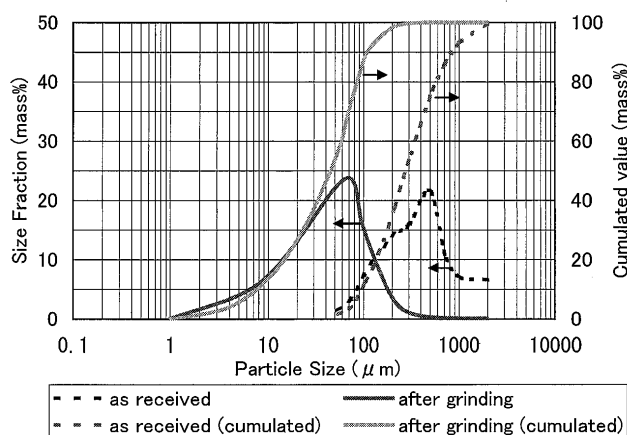


Fig. 5. Size distribution of iron ore before/after grinding.

Table 2. Chemical and physical properties of carbonization coal.

Items	unit	Carbonization temperature	
		low	high
Proximate Analysis	mass%		
Ash		13.9	15.7
Volatile Matters		14.5	0.8
Fixed Carbon		71.6	83.5
Total		100	100
Ultimate Analysis	mass%		
Total Sulphur		0.67	0.79
Carbon		74.2	81.8
Hydrogen		3.23	1.02
Nitrogen		2.42	1.15
Total		100	100
Higher Heating Value	J/g	28820	28000
Size Distribution by microtrack	74 μm>%	75.8	61.6

Table 3. Raw material blending ratio of pellet.

Coal	Coal treatment	Iron Ore (mass%)	Coal (mass%)	Binder (mass%)	Slaked Lime (mass%)	Target C/S* (-)
High VM Coal	Non-carbonization	65-75	35-25	1.6	5-6	0.8
	Low temp. carbonization	75-80	25-20	1.6	5-6	0.8
	High temp. carbonization	74-81	26-19	1.6	5-6	0.8
Bituminous Coal	Non-carbonization	78.5	21.5	1.6	5	0.8

* In order to control slag basicity in the DRI melter, slag CaO/SiO₂ ratio was targeted at 0.8

Table 4. Physical properties of dry pellet.

Coal	Coal Treatment	Apparent Density (g/cm ³)	Comp. Strength (kg/Pellet)	Drop Strength* (times)
High VM Coal	Non-carbonization	1.628	5.3	6.3
	Low temp. carbonization	1.975	1	2.2
	High temp. carbonization	1.902	0.8	1.73
Bituminous Coal	Non-carbonization	1.911	1	1.74

*Drop Strength: To drop one agglomerate on the steel plate from 450mm height and to count the dropping number without collapse. (Do not count the drop at collapse.)

Table 5. Raw material blending ratio of briquette.

	Iron Ore (mass%)	Coal (mass%)	Binder (mass%)	Slaked Lime (mass%)	Target C/S* (-)
Non-carbonization	68-73	32-27	5	5-6	0.8
Low temp. carbonization	75-78	25-22	5	5-6	0.8
High temp. carbonization	77-81	23-19	5	5-6	0.8

*See table3

Table 6. Physical properties of briquette.

	Apparent Density (g/cm ³)	Comp. Strength (kg/Briquette)	Drop Strength* (times)
Non-carbonization	2.1	33.1	16
Low temp. carbonization	2.2	18.2	4.8
High temp. carbonization	2.4	15.9	1

*See table4

上記の石炭と鉄鉱石を所定のDRIカーボン量になるように混合後、各種の成型方法で成型し、炭材内装塊成物を作った。

ペレット造粒では直径17mmのペレットを、タイヤペライザーを用いて造粒した。原料配合はDRIカーボン量を変化させるため、Table 3のように鉄鉱石と石炭の配合量を変化させた。有機バインダーを外挿で1.6mass%添加した。消石灰は目標塩基度を0.8とするべく外挿で5~6mass%添加した。ペレットの乾燥は160℃で2h行った。ただし、無乾留炭については160℃で乾燥中にペレットが燃え出したため、乾燥温度を140℃に下げた。乾燥ペレット性状をTable 4に示す。なお、ここに示した値は一例であるが、見掛け密度と強度に明瞭な相関は認められなかった。

ブリケット造粒ではピロー型ポケットが刻まれたロール径228mm、ロール幅70mmの試験用ブリケットマシンを用いて、線圧力2.5 t/cm（加圧力/ロール単位幅）で35 mm・25 mm・13 mmの断面が楕円形状をした体積6 cm³の

ブリケットを製造した。バインダーは糖蜜を使用した。ブリケットの配合をTable 5に示すが、糖蜜の添加量は通常に比べて若干多めの5mass%とした。ブリケットの場合、実操業では乾燥せずに還元することが考えられるため、無乾燥のブリケット性状を測定した。Table 6にブリケットの特性を示すが、見掛け密度は無乾留炭、低温乾留炭、高温乾留炭添加の順に増加している。なお加圧力の影響を調べるため、線圧力6.0 t/cmでのブリケット製造も同時に行った。

還元挙動を短期間に把握するため、タブレット造粒でもテストを行った。Table 7にタブレットの配合を示す。バインダーとしては有機バインダーを用いた。DRIカーボン量が2mass%になるように配合を決めた。タブレットは直径20mmのシリンダーに試料5gを入れ、各種荷重(>2t)を加えて製造した。還元前にはペレット同様、160℃で2hの乾燥を行い、還元テストを行った。

それぞれの炭材内装塊成物はFig. 6に示したチューブ炉

Table 7. Raw material blending ratio of tablet.

	Iron Ore (mass%)	Coal (mass%)	Binder (mass%)	Slaked Lime (mass%)	Target C/S*
Non-carbonization	70	30	5	1.6	0.8
Low temp. carbonization	78	22	5	1.6	0.8
High temp. carbonization	79	21	5	1.6	0.8

*See table3

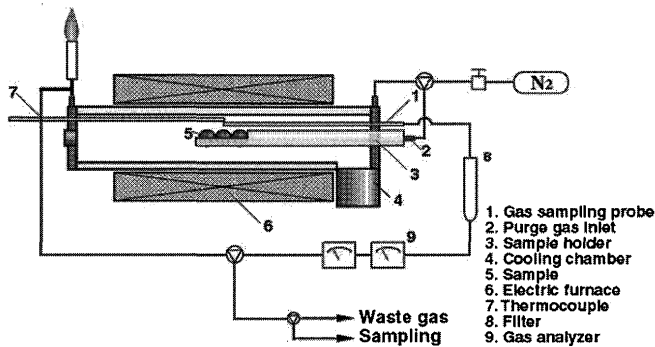


Fig. 6. Experimental apparatus.

を用いて還元実験を行った。炭材内装塊成物を試料ホルダーにセットし、窒素雰囲気中で1300℃の温度で還元実験を行った。反応開始と共に排ガス中のCO、およびCO₂濃度の変化を測定し、CO濃度が2 vol%以下になった時点還元終了点とした。従って金属化率はいずれも97%以上の高い値を示した。還元後、試料は急冷した後、化学分析および還元鉄の物性として圧潰強度、見掛け密度、気孔率、収縮率の測定を行った。

4. 実験結果と考察

4.1 石炭種、DRIカーボン量の影響

各種石炭を使用した場合のペレットDRIの圧潰強度をFig. 7に示す。瀝青炭を用いた場合は高い圧潰強度を示すが、高VM炭を用いた場合には、石炭に流動性がないため相対的に低い値を示している。またDRI中のカーボン量が多くなるほど圧潰強度は低下する傾向にある。約5.5 mass%のDRIカーボン量の場合、DRI圧潰強度は無乾留高VM炭、低温乾留高VM炭、高温乾留高VM炭、瀝青炭の順で改善される。

同様に各種処理石炭を使用した場合のブリケットDRIの圧潰強度をFig. 8に示す。同じDRIカーボン量の場合、無乾留炭を使用したブリケットDRIの強度が、無乾留炭を使用したペレットDRIより高い値を示している。したがって、無乾留の高VM炭を使用する場合はブリケットの方が適していると思われる。しかし、石炭処理の種類については、ペレットの場合と異なり、無乾留炭と高温乾留炭が同じで低温乾留炭の値が一番低くなっている。

この理由を調べるため、Table 8にペレットおよびブリケットの還元前気孔率と還元後の収縮率・見掛け密度・金属化率の値を示した。無乾留炭を用いたペレットの場合強度

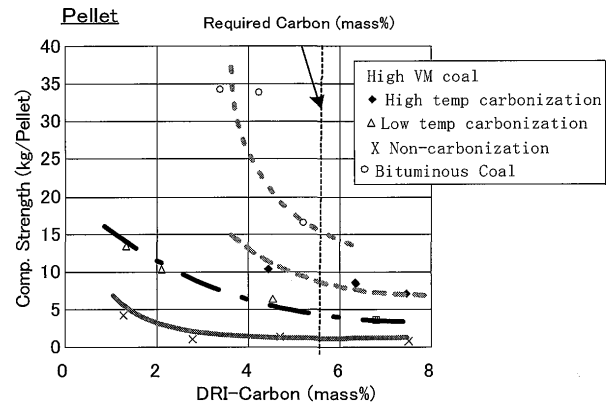


Fig. 7. Relation between pellet DRI carbon and compression strength.

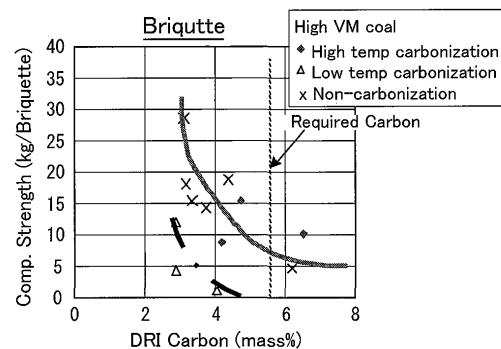


Fig. 8. Relation between briquette DRI carbon and compression strength.

が出ないのに、ブリケットの強度が向上する理由として、還元前の気孔率の差がその原因と考えられる。ペレットの場合の気孔率41vol%に対して、ブリケットでは23 vol%まで低下している。これはペレットのように成型圧力が小さい場合、あまり圧縮されないがブリケットでは高圧力により石炭が変形されるためと考えられる。この結果、塊成物中の伝熱促進による焼結化が進み、金属鉄の密度が大きくなって強度が向上したと思われる。すなわち、DRI強度の向上には伝熱が重要であり、それを促進する因子として成型圧力や石炭の処理方法が重要であることを示唆している。

4.2 ブリケット成型圧の影響

Fig. 9, Fig.10にはタブレットを用いて成型圧力と気孔率およびDRI圧潰強度の相関を調べた実験結果を示す。同図にはペレット製造時およびブリケット製造時に塊成物に作用すると考えられる想定圧力を記入した。ペレットの場合極めて小さい圧力と想定されるが、ブリケット造粒では線

Table 8. Pellet and Briquette physical properties before/after reduction.

			Before reduction	After reduction		
			Porosity (vol%)	Shrinkage (vol%)	Apparent Density (g/cm ³)	Metallization (%)
Pellet						
High VM Coal	Non-carbonization		41.0	37.8	1.43	98.6
	Low temp. carbonization		38.4	20.7	1.54	—
	High temp. carbonization		47.4	21.8	1.51	>97.3
Briquette						
High VM Coal	Non-carbonization		23.3	34.4	1.72	99.1
	Low temp. carbonization		35.4	*	*	—
	High temp. carbonization		31.7	-5.7**	1.41	99.0

* Not detected due to large swelling

** Minus figure means swelling

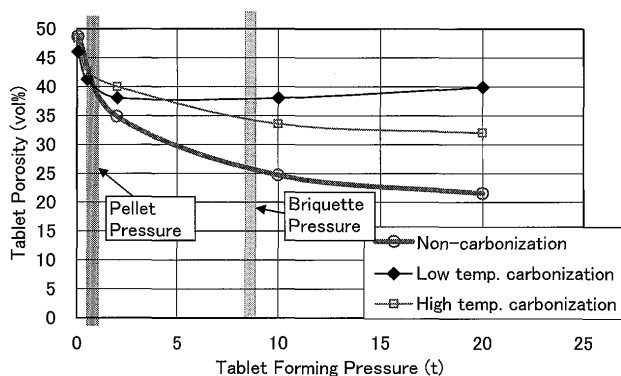


Fig. 9. Relation between tablet porosity and tablet forming pressure.

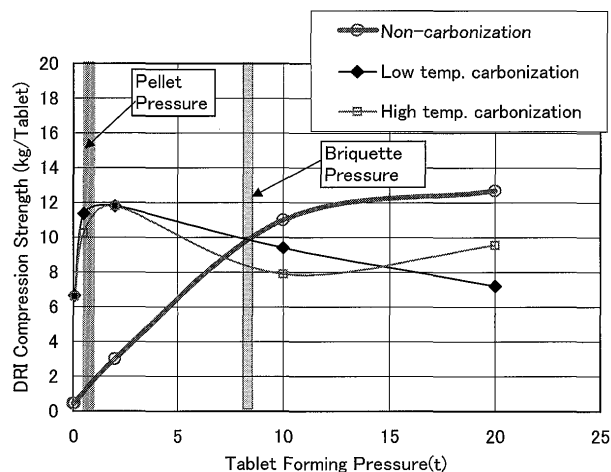


Fig. 10. Relation between DRI compression strength and tablet forming pressure.

圧力 2.5 t/cm²が 1 cm 幅の面で接していると仮定して (2.5 t/cm²の面圧), 20 mm 直径のタブレットの断面積が 3.14 cm²なので約 8 t の圧力に相当すると考えた。

高 VM 炭は亜瀝青炭であり, OH 基やカルボキシル基を多く含んでいる。このような石炭を加熱すると Fig. 11 のようにエーテルリンクが発生し, 炭材は強固な 3 次元構造を持つ分子になる (低温乾留炭の分子構造に相当)。さらに加熱してエーテルを構成する酸素を取り除いても, 形成された 3 次元の構造は維持されるため, 分子は強固なままと

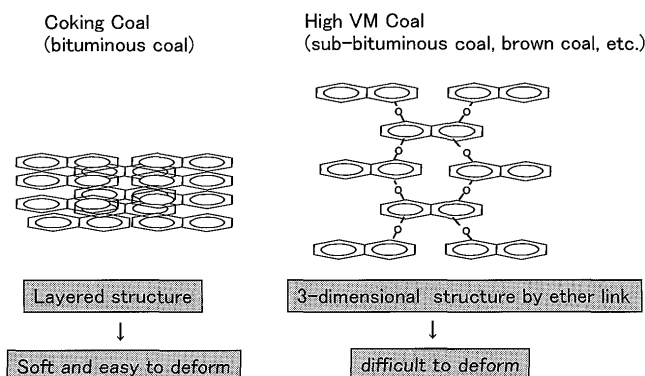


Fig. 11. Coal deformation by heat-up.

なる (高温乾留炭の分子構造に相当) ことが報告されている⁹⁾。

Fig. 9 から, ペレットのように成型圧力が小さい場合, 石炭の変形が起こらないため気孔率に差が無いが, プリケットのように成型圧力が大きくなると, エーテルリンクが生じていないため柔らかい無乾留炭は圧縮による石炭変形が起こり, 気孔率が小さくなる。この結果, 塊成物中の伝熱が促進され, 焼結化が進行して, Fig. 10 のように DRI 強度が大きく改善されることが解った。

一方高温乾留炭や低温乾留炭では石炭粒子が硬く, 粉碎されにくいので, 高圧成型時においても気孔率が下がらず DRI の強度が増加しなかったと思われる。

4・3 高圧ブリケットによる性状改善効果

実際に無乾留炭を使用して高圧ブリケットによる性状改善効果を確認した。Fig. 12 に無乾留炭を 2.5 t/cm²と 6.5 t/cm²の 2 種類の線圧でブリケット化した後, 還元して DRI 圧潰強度を測定した結果を示す。タブレットを用いた試験同様, DRI 中のカーボン量が同じでも成型圧の高い方の圧潰強度が高くなることが解った。このように高 VM 炭を用いた炭材内装塊成物を, 6.5 t/cm²の線圧で塊成化すれば, 前記塊成物内の気孔率を有効に低減することができ, 塊成物中の伝熱が促進され, 塊成物内の全域で還元金属間の焼結化が進行し, 強度の高い還元金属の製造が可能となることが確認できた。また DRI 強度の点からは無乾留炭の方が好まし

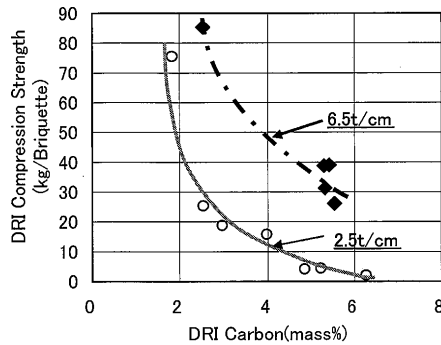


Fig. 12. Effect of high pressure briquette test.

いことも解った。

5. 結言

本研究では高VM炭を用いて炭材内装ペレット・ブリケット・タブレットを作成し、還元後の強度、密度、気孔率等を測定し、以下の結果を得た。

(1) 高VM炭を用いたペレットは、石炭の固定カーボンが少ないため炭材配合量が多くなり、流動性も無いためDRI圧潰強度は低くなる。

(2) 高VM炭を使用する場合、ペレットよりブリケットのDRI強度が高くなる。

(3) ブリケットでは成型圧が高いほど高い強度を示すが乾留炭より変形が容易な無乾留炭を用いた方がその効果が大きい。

(4) 揮発成分を35 mass%以上含有する高VM炭を用いる場合は、線圧6 t/cm程度の高圧成型したブリケットを用い、DRIカーボンを低めに保つことで高強度の還元鉄を製造できることがわかった。すなわち、DRI強度の向上には伝熱が重要であり、それを促進する因子として成型圧力や石炭の処理方法が重要であることがわかった。

文 献

- 1) K.Kunii, R.Nishida, M.Kitamura, S.Okamoto *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), S412.
- 2) K.Tasaka, K.Iwase, Y.Kanayama, H.Souma, and T.Konnno: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), S17.
- 3) Japan, Texreport 日本テックスレポート (日刊原料・鉄鋼貿易版).
- 4) J.Jimbo, Y.Miyagawa, M.Fujitomi, I.Kobayashi, T.Matsumura and M. Nishimura: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **46** (1996), No. 1
- 5) 杉山 健, 杉立宏志, 原田孝夫, 田中英年: 資源・素材2001 (秋季大会) D5-3, p. 257
- 6) Y.Takenaka, K.Miyagawa, S.Shirouchi and M.Shimizu: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 905.
- 7) 特許第3004265号 0007-0029
- 8) Y.Takenaka, S.Shirouchi, M.Shimizu, R.Ono, T.Kamijo and H. Iwakiri: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 117
- 9) I.Mochida, T.Shimohara, Y.Korai and H.Fujitsu: *Fuel*, **63** (1984), June, 847.