

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193742

(P2017-193742A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.
C22B 1/243 (2006.01)

F1
C22B 1/243

テーマコード(参考)
4K001

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-84092(P2016-84092)
(22) 出願日 平成28年4月20日(2016.4.20)

(71) 出願人 000001258
JFEスチール株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(71) 出願人 000006655
新日鐵住金株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(71) 出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号
(71) 出願人 714003416
日新製鋼株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素内装鉱の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高い還元反応性と圧潰強度を有するとともに、良好な還元粉化性を有する塊成鉱を低コストに製造することができる炭素内装鉱の製造方法を提供する。

【解決手段】結晶水を含有する粉鉄鉱石と水硬性バインダーの混合物を造粒して得られたペレットを300~600で加熱脱水した後、このペレットを300~600に加熱した状態で、500~1000の粗COGを原料ガスとするCVI処理を施す。加熱脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗COGに含まれるガス状タール由来の炭素物質が析出してほぼ完全充填され、これにより高い還元反応性と圧潰強度を有し、良好な還元粉化性を有する炭素内装鉱を製造できる。また、CVI処理の原料ガスとして粗COGを利用できること、粗COGの顕熱を利用することでペレットを比較的低温でCVI処理できること、により炭素内装鉱を低コストに製造できる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶水を含有する粉鉄鉱石と水硬性バインダーの混合物を造粒して得られたペレットを 300～600 に加熱することで脱水した後、該ペレットを 300～600 に加熱した状態で、500～1000 の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理を施し、前記結晶水の脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗コークス炉ガスに含まれるガス状タール由来の炭素物質を析出させることを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

【請求項 2】

結晶水を含有する粉鉄鉱石とバインダーの混合物を造粒して得られたペレットを 320～400 に加熱することで脱水することを特徴とする請求項 1 に記載の炭素内装鉱の製造方法。

10

【請求項 3】

ペレットを 300～400 に加熱した状態で化学気相浸透処理を施すことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭素内装鉱の製造方法。

【請求項 4】

ペレットに 700～1000 の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理を施すことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の炭素内装鉱の製造方法。

【請求項 5】

化学気相浸透処理の処理時間を 60 分以上とすることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の炭素内装鉱の製造方法。

20

【請求項 6】

化学気相浸透処理して得られた炭素内装鉱の炭素含有量が 10 mass% - dry 以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の炭素内装鉱の製造方法。

【請求項 7】

化学気相浸透処理して得られた炭素内装鉱の炭素含有量が 18 mass% - dry 以上、圧潰強度が 10 daN 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の炭素内装鉱の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に高炉原料として用いられる炭素内装鉱（鉱石の細孔内に炭素物質を析出させた塊成鉱）の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

一般の高炉製鉄法では、原料である鉄鉱石（焼結鉱、塊鉱石など）とコークスが炉頂部から交互に装入され、炉下部の羽口から熱風が吹き込まれる。炉内に装入された鉄鉱石の酸化鉄は、鉄鉱石が炉内を降下する過程で、主にコークスの燃焼で生じた一酸化炭素によって還元されるとともに溶解し、溶銑となって高炉の下部から排出される。高炉製鉄法では、コークスに含まれる炭素は酸化鉄の還元剤として働くものの、炭素と酸化鉄との固相間反応である直接還元ではなく、主に一酸化炭素ガスによる間接還元がなされる。

【0003】

また、近年、高炉原料として使用されてきた赤鉄鉱石などの供給量が減少し、結晶水を含むピソライト鉱石やマラマンバ鉱石などの使用量が増加している。これらの結晶水を含む鉄鉱石を焼結鉱製造プロセスの原料として使用すると、鉄鉱石中の結晶水の熱分解に熱が必要なため、熱の供給源である凝結材の使用量が増大する問題がある。また、これらの鉄鉱石を非焼成の塊成鉱とした場合には、酸化鉄の還元に関与する時間が長くなりコークス比も高くなる。

40

【0004】

このような問題に対して、特許文献 1 には、結晶水を含む鉄鉱石を加熱して脱水する（結晶水を水蒸気として鉄鉱石から離脱させる）ことにより鉄鉱石を多孔質化させた後、木材などの有機物の熱分解ガス（乾留ガス）を接触させ、この熱分解ガスに含まれるタール

50

を鉄鉱石表面に付着させる方法、さらに、このタールが付着した鉄鉱石を500以上に加熱し、タールに含まれる炭素によって鉄鉱石中の酸化鉄を還元する方法が示されている。

また、特許文献2には、結晶水を含む鉄鉱石を加熱して脱水した後、特定の炭材を混合し、この混合物を塊成化して製鉄用の塊成物を製造する方法が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-95175号公報

【特許文献2】特開2012-62505号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載の方法は、鉄鉱石の脱水により生成した細孔内に熱分解ガス中のタールを炭素物質として析出させ、この炭素物質により鉄鉱石中の酸化鉄が還元されるようにしたものであるが、本発明者らの検討によれば、細孔内への炭素析出量が少なく、高い還元反応性が得られない。また、多孔質化した鉄鉱石は圧潰強度が低下しやすいが、特許文献1に記載の方法では、鉄鉱石の圧潰強度の確保については全く考慮されていない。また、特許文献1には、上記の方法で処理した鉄鉱石を原料としてペレットを製造することが示されているが、そのようなペレットも圧潰強度が十分でないことは容易に推測できる。

20

【0007】

一方、特許文献2に記載の方法は、鉄鉱石の脱水により生成した細孔内に軟化溶解させた炭材を充填させるものである。この方法では、鉄鉱石と炭材の混合物を造粒する必要があるが、鉄鉱石と炭材は性質が異なるため、通常の方法で造粒することは困難である。すなわち、鉄鉱石は一般に親水性であるのに対して炭材は疎水性であり、このため適正に造粒するには、バインダー量を増やしたり、圧縮して造粒するなどの対策が必要であり、特別なコストが必要となる。また、特許文献2には、炭材が鉄鉱石どうしの接着力を高めるために、塊成物の強度が高められるとの記載があるが、強度を評価した実施例の記載はなく、その程度は不明である。

【0008】

30

したがって本発明の目的は、以上のような従来技術の課題を解決し、高い還元反応性と圧潰強度を有するとともに、良好な還元粉化性を有する炭素内装鉱（塊成鉱）を低コストに製造することができる炭素内装鉱の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、結晶水を含有する粉鉄鉱石と水硬性バインダーの混合物を造粒して得られたペレットを所定の温度で加熱脱水した後、所定の温度に加熱した状態で高温の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理を施すことにより、結晶水の脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗コークス炉ガスのガス状タール由来の炭素物質が析出してほぼ完全充填され、これにより高い還元反応性と圧潰強度を有するとともに、良好な還元粉化性を有する炭素内装鉱（塊成鉱）が得られることを見出した。

40

【0010】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、以下を要旨とするものである。

[1] 結晶水を含有する粉鉄鉱石と水硬性バインダーの混合物を造粒して得られたペレットを300～600に加熱することで脱水した後、該ペレットを300～600に加熱した状態で、500～1000の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理を施し、前記結晶水の脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗コークス炉ガスに含まれるガス状タール由来の炭素物質を析出させることを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

[2] 上記[1]の製造方法において、結晶水を含有する粉鉄鉱石とバインダーの混合物を

50

造粒して得られたペレットを320～400 に加熱することで脱水することを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

【0011】

[3] 上記[1]又は[2]の製造方法において、ペレットを300～400 に加熱した状態で化学気相浸透処理を施すことを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかの製造方法において、ペレットに700～1000の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理を施すことを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

[5] 上記[1]～[4]のいずれかの製造方法において、化学気相浸透処理の処理時間を60分以上とすることを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

[6] 上記[1]～[5]のいずれかの製造方法において、化学気相浸透処理して得られた炭素内装鉱の炭素含有量が10mass%-dry以上であることを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

[7] 上記[6]の製造方法において、化学気相浸透処理して得られた炭素内装鉱の炭素含有量が18mass%-dry以上、圧潰強度が10daN以上であることを特徴とする炭素内装鉱の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によれば、加熱脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗コークス炉ガスのガス状タール由来の炭素物質が析出してほぼ完全充填されるため、高い還元反応性と圧潰強度を有するとともに、良好な還元粉化性を有する炭素内装鉱（塊成鉱）を製造することができる。また、化学気相浸透処理の原料ガスとして粗コークス炉ガスを利用できること、粗コークス炉ガスの顕熱を利用することでペレットを比較的低温で化学気相浸透処理できること、により上記のような優れた性能を有する炭素内装鉱を低コストに製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明が得られた実験で使用した実験装置を示す説明図

【図2】ペレットを加熱脱水した際の加熱温度と加熱後のペレットのBET比表面積との関係を示すグラフ

【図3】異なる脱水加熱温度（350、500、600）、原料ガス温度（350～700）及びCVI処理温度（350、500、600）で得られた炭素内装鉱のBET比表面積を示すグラフ

【図4】異なる脱水加熱温度（350、500、600）、原料ガス温度（350～700）及びCVI処理温度（350、500、600）で得られた炭素内装鉱の圧潰強度を示すグラフ

【図5】脱水加熱温度350、原料ガス温度700、CVI処理温度350の条件で得られた炭素内装鉱について、その炭素含有量及び圧潰強度とCVI処理時間との関係を示すグラフ

【図6】図5に示される炭素内装鉱の炭素含有量と圧潰強度との関係を整理して示したグラフ

【図7】表1に示した塊鉄石と焼結鉄を55% H_2 / He 雰囲気中において500で還元処理した後の圧潰強度とRDI値との関係を示すグラフ

【図8】図7に示される塊鉄石及び焼結鉄の圧潰強度とRDI値との相関に基づき、炭素内装鉱の圧潰強度から推算したRDI値を示すグラフ

【図9】炭素内装鉱の粒子断面のSEM画像（「a」）、該SEM画像中の破線に沿ったEDSによる線分析の結果（「b」）、粒子断面のFeとCのEDSによる面分析の結果（「c」、「d」）を示す図面

【図10】炭素内装鉱を He 雰囲気中（図10（a））と55% H_2 / He 雰囲気中（図10（b））でそれぞれ加熱した際のガス状含O化合物の生成速度の推移を示すグラフ

10

20

30

40

50

【図11】炭素内装鉱をHe雰囲気中と55% H₂/He雰囲気中でそれぞれ加熱した際の還元率の推移を示すグラフ

【図12】図11に示した炭素内装鉱の還元率の推移に伴う圧潰強度の推移を示すグラフ
【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の炭素内装鉱の製造方法は、結晶水を含有する粉鉄鉱石と水硬性バインダーの混合物を造粒して得られたペレットを300～600に加熱することで脱水（加熱により粉鉄鉱石が含有する結晶水の少なくとも一部を離脱させる）した後、このペレットを300～600に加熱した状態で、500～1000の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理（以下、「CVI処理」という）を施し、前記結晶水の脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗コークス炉ガスに含まれるガス状タール由来の炭素物質を析出させるものである。

10

【0015】

本発明で用いるペレットは、結晶水を含有する粉鉄鉱石に水硬性バインダーと水を加えて混合し、造粒機で造粒して得られたものである。

粉鉄鉱石の結晶水の含有量は特に限定されないが、一般的に低品位とされ、安価で取引されていること（経済的側面）、結晶水の加熱脱水に伴い生成する細孔を利用して化学気相浸透処理をすること（技術的側面）などの観点から、特に結晶水の含有量が3mass%以上の粉鉄鉱石が好ましい。そのような鉄鉱石としては、例えば、ピソライト鉱石、マランバ鉱石などが挙げられる。

20

粉鉄鉱石の粒度は特に限定されないが、3mm以下程度が望ましい。この場合、3mm程度の粗粒は、造粒の際に核を形成し、その周りに微粉が付着することによりペレットが形成されていく。

【0016】

水硬性バインダーとしては、例えば、セメント（普通ポルトランドセメント、高炉セメントなど）、高炉スラグ微粉末、石膏などが挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。水硬性バインダーの配合量は特に限定されないが、通常、粉鉄鉱石の0.5～15mass%、好ましくは3～10mass%程度が適当である。

ペレットの造粒方法も特に制限はないが、通常、ディスクペレターザーやドラム型造粒機などで造粒を行う。造粒後のペレットは、通常、水硬性バインダーの水和硬化により所定の強度が得られるまで養生させる。

30

【0017】

このようにして得られたペレットを加熱する（以下、「脱水加熱」という場合がある）ことで、粉鉄鉱石が含有する結晶水を脱水する（すなわち、結晶水の少なくとも一部を水蒸気として離脱させる）。ペレットの脱水加熱温度は300～600、好ましくは320～400とする。ペレットの脱水加熱温度が300未満、600超のいずれの場合も、結晶水の脱水により生じる細孔がうまく形成できず、ペレットのBET比表面積を高めることができない。

ペレットの脱水加熱時間や脱水加熱する雰囲気は特に制限はないが、通常、脱水加熱時間は0.5～1.5hr程度、脱水加熱する雰囲気は空気あるいは燃料ガスの燃焼排ガスなどが適当である。

40

また、ペレットを加熱脱水する方法や設備は特に制限はなく、例えば、ロータリーキルン炉、シャフト炉（縦型炉）、回転炉床炉などのような固気の熱交換が効率的に行える設備（炉）で加熱脱水すればよい。

【0018】

加熱脱水されたペレットを300～600、好ましくは300～400に加熱した状態で、500～1000、好ましくは700～1000の粗コークス炉ガスを原料ガスとする化学気相浸透処理を施す。すなわち、500～1000（好ましくは700～1000）の粗コークス炉ガスを原料ガスとし、処理温度300～600（好ましくは300～400）でペレットにCVI処理を施す。なお、CVI処理温度とは、原

50

料ガスを接触させてC V I 処理する際のペレット温度である。

ここで、粗コークス炉ガスとは、コークス炉から排出された後、精製工程を経ないコークス炉ガスのことである。

【0019】

C V I 処理温度が300 未満では、ガス状タール由来の炭素物質の拡散（析出）が遅くなり、細孔内に炭素が十分に浸透しない。また、原料ガス温度が500 未満では、ガス状タール由来の炭素物質の分子量分布が大きくなり、細孔内への浸透（析出）が抑制される。一方、C V I 処理温度が600 超では、温度が高いために低沸点のガス状タール由来の炭素物質が十分に析出、固定化されない。なお、粗コークス炉ガスは、コークス炉から1000 前後で排出されるので、原料ガス温度は1000 程度が上限となる。

ペレットのC V I 処理時間は特に制限はないが、通常、60min 以上が好ましく、90min 以上がより好ましく、180min 以上が特に好ましい。

ペレットをC V I 処理する方法や設備は特に制限はなく、例えば、脱水加熱処理に用いたような、ロータリーキルン炉、シャフト炉（豎型炉）、回転炉床炉などに原料ガスを流通させればよい。

C V I 処理の原料ガスとして使用された後の粗COGは、通常の精製工程に送られて必要な精製を行った後、燃料ガスなどとして有効利用できる。

【0020】

このような本発明法で製造される炭素内装鉱（塊成鉱）は、加熱による結晶水の脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に粗コークス炉ガスのガス状タール由来の炭素物質が析出してほぼ完全充填されるため、以下のような高い還元反応性と圧潰強度を有するとともに、良好な還元粉化性を有するものとなる。

(1) 圧潰強度が造粒ままのペレットと比較し飛躍的に増大し、高炉用コークス、塊鉄石、焼結鉄に匹敵する圧潰強度を有する。

(2) 従来法によるコークス混合試料に較べて高い還元反応性を有し、1000 以下の金属鉄生成が可能となる。

(3) 高炉で使用される塊鉄石や焼結鉄に較べて格段に優れた還元粉化性（低RDI）を有する。

【0021】

また、(i) 化学気相浸透処理の原料ガスとして粗コークス炉ガス（コークス炉で発生したままのコークス炉ガス）を利用し、これに含まれるガス状タールを鉄鉱石に析出させる、(ii) 粗コークス炉ガスの顕熱を利用することでペレットを300~600 という比較的低温で化学気相浸透処理することができる、ことにより低コストに製造できる利点もある。

また、本発明法で製造される炭素内装鉱は、還元剤の少なくとも一部として水素を吹き込む高炉操業に特に適している。

【0022】

以下、本発明が得られた実験について説明する。なお、以下の説明では、粗コークス炉ガスを「粗COG」と、コークス炉ガスを「COG」という。また、上述したように、C V I 処理温度とは原料ガスを接触させてC V I 処理する際のペレット温度である。

実験は以下のようにして行った。

低品位の粉鉄鉱石（Total-Fe：46mass%、FeO：0.5mass%、SiO₂：5.5mass%、Al₂O₃：2.7mass%、CaO：3.7mass%、MgO：0.2mass%、結晶水：10mass% - dry）に水硬性バインダーであるセメントと水を添加し（粉鉄鉱石：セメントの質量比0.95：0.05）、造粒機により混合・造粒して粒径が2.0~3.4mmのペレット（コールドボンドペレット）とし、これを試料として用いた。このペレットのBET比表面積は20m²/gであった。なお、以下の説明では、この造粒ままで加熱脱水していないペレットを「生ペレット」という場合がある。

また、実機COGから回収したCOGタール（C：91mass%、H：4.7mass%、N：1.1mass%、S：0.4mass% - daf）とトルエンの混合溶液を熱分解させ、この熱

分解ガスを粗COGを模擬した原料ガスとして用いた。

【0023】

使用した実験装置を図1に示す。この実験装置は、縦長管状の反応器1（石英製）と、この反応器1の上端部分と下端部分を除く中間部分を囲むように設けられる加熱装置2を備えている。反応器1の下部側にはセラミックフィルター3が設けられ、その上にペレットが充填保持される。このセラミックフィルター3上に充填保持されたペレットは、まず脱水加熱処理され、次いでCVI処理されるので、説明の便宜上、この領域を「処理部a」という。

処理部a（セラミックフィルター3）の上方には石英ウール4が設けられ、ここにCOGタールとトルエンの混合溶液が滴下される。この石英ウール4に滴下された溶液が加熱されることで熱分解し、粗COGを模擬したガス状タール含有熱分解ガスが発生するので、説明の便宜上、この領域を「熱分解部b」という。

10

【0024】

反応器1の上端部分には、COGタールとトルエンの混合溶液を供給する供給管5と、He又は55% H₂/Heを導入するためのガス導入管6がそれぞれ接続されている。供給管5は送液ポンプ7を介して溶液タンク8に導かれている。また、反応器1の下端部分にはガス導出管9が接続され、このガス導出管9はガス捕集器10に導かれている。

加熱装置2は、上下2段の加熱部2a, 2bで構成され、これら加熱部2a, 2bにより処理部aと熱分解部bをそれぞれ別個に加熱し、処理部aと熱分解部bを異なる温度に加熱することができる。

20

その他、図1において、11, 12は温度センサー（熱電対）である。

【0025】

実験では、ガス導入管6を通じてHeを200ml/minの流量で導入しつつ、処理部a（セラミックフィルター3）に充填保持されたペレットpを所定の温度に加熱し、粉鉄鉱石の結晶水の脱水を行った。次いで、ガス導入管6を通じてHeを200ml/minの流量で導入するとともに、同じく供給管5を通じてCOGタールとトルエンの混合溶液（質量比1:1）を0.4ml/minの流量で供給して熱分解部b（石英ウール4）上に滴下し、この溶液を加熱して熱分解させ、CVI処理の原料ガスとなる所定温度の熱分解ガス（ガス状タール含有ガス）を発生させた。この熱分解ガス（以下、「原料ガス」という）を、処理部aに充填保持されて所定温度に加熱されたペレットpに供給し、同温度でのCVI処理を施した。これにより「結晶水の脱水により粉鉄鉱石に生成した細孔内に原料ガスに含まれるガス状タール由来の炭素物質を析出させた炭素内装鉱（塊成鉱）」を得た。

30

なお、本実験ではCVI処理時のキャリアガスとしてHeを用いたが、実際のCOGに近い55% H₂/30% CH₄/5% CO/3% CO₂/3% H₂O/4% Heを用いて行った同様の実験でも、炭素内装鉱の圧潰強度、RDI値及び還元反応性は本実験と同等の結果が得られた。

【0026】

以上のようにして得られた炭素内装鉱の炭素含有量と圧潰強度を測定した。また、炭素内装鉱の還元率を以下のようにして求め、還元反応性を評価した。すなわち、反応器1内に炭素内装鉱が充填保持された状態で、ガス導入管6からHe又は55% H₂/Heを導入し、炭素内装鉱をHe雰囲気又は55% H₂/He雰囲気中において10 /minで1000 まで加熱し、その過程で発生するCO・CO₂とH₂Oを各々高速マイクロGCと光音響マルチガスモニターで分析し、これらガス状含O化合物の生成量から還元率を算出した。

40

また、炭素内装鉱の特性は、主にXRD、N₂吸着、SEM-EDS、ラマン分光、圧潰強度試験法（JIS M8718）で調べた。

【0027】

生ペレット（BET比表面積20m²/g）を10 /minで100~900 まで加熱し、所定温度に到達後、直ちに冷却し、この冷却後のペレットのBET比表面積を調

50

べた。その結果を図2に示す。これによれば、加熱温度が300以上になるとペレットを構成する粉鉄鉱石の結晶水が蒸発して細孔が生成するためBET比表面積が急激に増大し、350で極大(60m²/g)となる。一方、加熱温度が350を超えると逆にBET比表面積は低下しはじめる。これは、急速な結晶水の蒸発のために細孔壁が破壊され、細孔径が拡大したことで、むしろ比表面積が小さくなることによるものと考えられる。図2によると、ペレットの脱水加熱温度は300~600程度が好ましく、320~400程度がより好ましいことが判る。

【0028】

ペレットの脱水加熱温度を350、500、600の3水準、CVI処理温度を350、500、600の3水準とし、原料ガス温度を350~700の範囲で変化させて炭素内装鉱を製造した。これら製造例では、ペレットの脱水加熱とCVI処理を、それぞれ1hrで行った。

10

このようにして得られた炭素内装鉱について、BET比表面積と圧潰強度を調べた結果を図3、図4に示す。図3は、脱水加熱後・CVI処理前のペレットと炭素内装鉱のBET比表面積を示している。また、図4は、脱水加熱前の生ペレットと炭素内装鉱の圧潰強度を示している。

【0029】

図3によれば、タールを含有する原料ガスでCVI処理して得られた炭素内装鉱のBET比表面積は、いずれの温度条件で得られたものであっても、脱水加熱後・CVI処理前のペレットに較べて大きく低下している。これは、タールを含有する原料ガスでCVI処理を行ったことにより、原料ガスのタールに由来する炭素物質がペレットを構成する粉鉄鉱石の細孔に析出して充填されたことによるものと考えられる。また、CVI処理温度350、原料ガス温度500以上としたもの、特に700のものが、BET比表面積が特に低くなっている。これは、粉鉄鉱石の細孔内に炭素物質が特に密に充填されたためであると考えられる。

20

【0030】

また、図4によれば、タールを含有する原料ガスでCVI処理して得られた炭素内装鉱は、生ペレットに較べて圧潰強度が増加している。これは、タールを含有する原料ガスでCVI処理を行ったことにより、原料ガスのタールに由来する炭素物質がペレットを構成する粉鉄鉱石の細孔に析出して充填されることにより、強度が高まったものと考えられる。また、炭素内装鉱の圧潰強度は、原料ガス温度が高く且つCVI処理温度が低い時に大きい傾向がある。

30

【0031】

なお、この実験では原料ガス温度の最高は700であるが、図3及び図4に示される傾向から、原料ガス温度が700超(~1000程度)であっても、同様の効果が得られることが容易に推認できる。一般に、粗COGはコークス炉から1000前後で排出されるので、配管内でなるべく温度降下しないようにすることで、最高1000程度の温度で利用でき、したがって、原料ガス温度は1000程度まで許容されると考えられる。

以上の結果から、CVI処理温度(CVI処理する際のペレット温度)は300~600が好ましく、300~400がより好ましいこと、また、CVI処理に用いる原料ガスの温度は500~1000が好ましく、700~1000がより好ましいことが判る。

40

【0032】

脱水加熱温度350、原料ガス温度700、CVI処理温度350の条件で得られた炭素内装鉱について、その炭素含有量と圧潰強度に及ぼすCVI処理時間の影響を調べた。図5(a)に、CVI処理時間と炭素内装鉱の炭素含有量との関係を示す。これによると、炭素内装鉱の炭素含有量は処理時間が約90minまでは直線的に増加し、その後ほぼ一定となり、その値は180~240minまでに18mass%-dryに達している。図5(b)に、CVI処理時間と炭素内装鉱の圧潰強度との関係を示す。これによると

50

、C V I 処理時間が約 20 min 程度までは圧潰強度はほとんど変化しないが、40 ~ 90 min になると大きく増大し、約 180 min 以上ではほぼ 10 daN (単位: daN = デカニュートン) に達している。以上の結果から、C V I 処理時間は 60 min 以上が好ましく、90 min 以上がより好ましく、180 min 以上が特に好ましいことが判った。

【0033】

図6は、図5(a), (b) に示される炭素内装鉱の炭素含有量と圧潰強度との関係を整理して示したものである。これによれば、炭素内装鉱の圧潰強度は炭素含有量が約 10 mass% - dry を上回ると顕著に増加し、炭素含有量が 18 mass% - dry では 10 daN に達している。この 10 daN という圧潰強度は、実際の高炉で使用されているコークス ($D_{150} = 87.1$) の同粒径の試料の強度 (10 daN) に匹敵するものであり、高い圧潰強度が得られることが判る。

10

炭素内装鉱の圧潰強度は、炭素含有量が 10 mass% - dry 未満では殆ど変化はないが、炭素含有量が 10 mass% - dry 以上になると急激に増加している。これは、炭素含有量が 10 mass% - dry 未満の段階では、炭素物質の析出が主に細孔の枝部に限られるため、圧潰強度の増加にほとんど寄与しないのに対して、炭素含有量が 10 mass% - dry 以上になると炭素物質の析出が細孔の幹部にも生じ、圧潰強度の増加に寄与するためであると考えられる。

【0034】

次に、炭素内装鉱の還元粉化指数 (RDI) について調べた。

20

本実験では、得られる炭素内装鉱量の面から RDI 試験 (試料 500 g を 30% CO、550 で 30 min 処理後、回転ドラムで 900 回転、目開き 3 mm で篩い分け後、3 mm 以下の試料割合を算出) を実施するのは難しいため、まず RDI 値が既知の粒径 2 ~ 3.4 mm の塊成鉱及び焼結鉱を 55% H₂ / He 雰囲気中において 500 で還元処理した後の圧潰強度を測定し、それらの圧潰強度と RDI 値との関係性を調べた。次に、その相関関係に基づき、55% H₂ / He 雰囲気中において 500 で還元処理した炭素内装鉱の圧潰強度から RDI 値を推算した。使用した塊成鉱と焼結鉱の RDI 値と化学組成を表1に示すとともに、圧潰強度と RDI 値の関係を図7に示す。これによれば、圧潰強度と RDI 値の間には、比較的良好な負の相関が認められる。この相関関係に基づき、炭素内装鉱の圧潰強度から RDI 値の推算を行なった結果を図8に示す。炭素内装鉱は脱水加熱温度 350、原料ガス温度 700、C V I 処理温度 350、C V I 処理時間 180 min の条件で得られたものである。図8によれば、炭素内装鉱の RDI 値は 15 程度と見積もられ、この値は一般的に高炉で使用される塊成鉱や焼結鉱の RDI 値 (30 ~ 40) と比べてかなり小さく、良好な RDI 値が得られることが判る。

30

【0035】

【表1】

表1

Sample	RDI	組成 (mass%)						
		T-Fe *1	M-Fe *2	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
塊成鉱A	15	60	0.10	0.6	0.18	3.2	1.2	0.13
塊成鉱B	22	63	0.04	0.3	0.05	4.2	1.8	0.06
塊成鉱C	39	58	0.03	0.1	0.07	4.0	2.3	0.09
焼結鉱A	28	59	0.09	9.0	9.0	4.1	1.2	1.4
焼結鉱B	38	60	0.12	6.9	10.0	5.0	1.9	1.5

40

*1: Total-Fe *2: Fe₂O₃

50

【 0 0 3 6 】

次に、炭素含有量が 1 8 mass% - dry の炭素内装鉱について、炭素の分布状態を SEM - EDS で調べた。その結果を図 9 に示す。炭素内装鉱は脱水加熱温度 3 5 0 、原料ガス温度 7 0 0 、CVI 処理温度 3 5 0 の条件で得られたものである。図 9 の「 a 」は炭素内装鉱の粒子断面の SEM 画像であり、図 9 「 b 」はその SEM 画像中の破線に沿った EDS による線分析の結果である。また、図 9 「 c 」と「 d 」は、それぞれ粒子断面の Fe と C の EDS による面分析の結果である。線分析 (図 9 「 b 」) と面分析 (図 9 「 c 」、「 d 」) の結果から、炭素は粒子表面に比較的多く存在するものの、内部にもほぼ均一に分布していることが判る。また、ラマン分光法により導入された炭素の化学構造を調べた結果、炭素は主にアモルファス形態で存在していた。この炭素内装鉱を調製する前の 3 5 0 に加熱 (脱水) したペレットの細孔容積の測定値は $0.06 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であったが、炭素内装鉱中の炭素をアモルファスと仮定すると、その細孔容積に基づいた炭素含有量は 1 2 mass% - dry と見積もられ、細孔には理論値以上の炭素が充填されていたことになる。この結果は、CVI 処理によりペレット (粉鉄鉄鉱石) の細孔内にタール由来の炭素物質を完全充填可能であることを示している。また、理論値以上の炭素含有量は、図 9 「 b 」、「 d 」に示すように粒子表面上への炭素析出によるものと推測される。

10

【 0 0 3 7 】

炭素内装鉱の還元反応性を明らかにするため、He 雰囲気と水素還元高炉を模擬した $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中で炭素内装鉱を加熱 (還元処理) し、この加熱時におけるガス状含 O 化合物の生成速度の推移を調べた。炭素内装鉱は脱水加熱温度 3 5 0 、原料ガス温度 7 0 0 、CVI 処理温度 3 5 0 の条件で得られたものである。図 1 0 は、その結果を示すものであり、(a) は He 雰囲気中で加熱した場合、(b) は $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中で加熱した場合を示している。

20

図 1 0 (a) に示す He 雰囲気中での加熱では、CO と CO_2 の生成は 3 0 0 ~ 4 0 0 で始まり、それらの生成速度は 7 0 0 前後に主ピークがある。 H_2O は 3 0 0 付近から発生し始め、約 8 0 0 に生成速度のピークがある。一方、図 1 0 (b) に示す $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中での加熱でも、ガス状含 O 化合物の生成は 3 0 0 ~ 4 0 0 から認められ、 H_2O は約 4 0 0 、6 0 0 のショルダーピークの他に、7 5 0 前後に主ピークがある。CO と CO_2 は約 6 0 0 に生成速度のピークがあり、前者では 8 0 0 ~ 9 0 0 にも弱いピークが認められる。

30

【 0 0 3 8 】

このようにガス状含 O 化合物の脱離挙動は、He 雰囲気中と $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中では異なっている。1 0 0 0 で 6 0 min 保持したときのガス状含 O 化合物の生成量は、He 雰囲気中では $\text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O} < \text{CO}$ 、 $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中では $\text{CO}_2 < \text{CO} < \text{H}_2\text{O}$ の順となった。以上の結果は、He 雰囲気中での炭素内装鉱中の酸化鉄の還元は、主に細孔内に充填された炭素による直接還元によって進行するものの、一部は加熱過程で発生する CO や H_2 が寄与していることを示していると考えられる。一方、 $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中では、水素還元が支配的であるものの、細孔内に充填された炭素による直接還元も生じており、間接還元の寄与は小さいものと推測される。また、He 雰囲気中での CO_2 生成量は 1 4 % であるのに対して、 $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中での CO_2 生成量は 3 . 5 % であり、 $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中では、He 雰囲気中での CO_2 生成量の 7 5 % を低減可能であった。このことから、水素雰囲気下での炭素内装鉱の還元時には CO_2 排出量の削減が期待できる。

40

【 0 0 3 9 】

図 1 1 は、炭素内装鉱を He 雰囲気中と $55\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気中で加熱した際のガス状含 O 化合物の生成量から算出した炭素内装鉱の還元挙動 (還元率の推移) を示している。炭素内装鉱は脱水加熱温度 3 5 0 、原料ガス温度 7 0 0 、CVI 処理温度 3 5 0 の条件で得られたものである。また、比較のため、5 0 0 で加熱脱水したペレットと粉コークス (高炉で使用される通常強度のコークスを $< 75 \mu\text{m}$ に粉碎したコークス) の混合物 (コークス混合試料) を He 雰囲気中で加熱した場合の還元挙動と、5 0 0 で加熱

50

脱水したペレットを55% H₂ / He 雰囲気中で加熱した場合の還元挙動も併せて示している。図11によれば、He 雰囲気と55% H₂ / He 雰囲気中での炭素内装鉱の還元率は、それぞれ500~600 から急激に増加し、1000 で60min保持した後は85~95%に達しており、このような炭素内装鉱の還元速度は、コークス混合試料と比較して極めて大きい。なお、炭素内装鉱を55% H₂ / He 雰囲気中で加熱した場合であっても、その還元速度は、500 で加熱脱水したペレットを55% H₂ / He 雰囲気中で加熱した場合に較べて小さい。これは、炭素内装鉱では細孔内に炭素物質が充填されるため、酸化鉄と水素の接触性の低下が生じたことによるものと考えられる。

【0040】

表2に、炭素内装鉱をHe 雰囲気と55% H₂ / He 雰囲気中でそれぞれ各温度で加熱した後の鉄の化学形態をXRDで調べた結果を示す。炭素内装鉱は脱水加熱温度350、原料ガス温度700、CVI処理温度350の条件で得られたものである。表2によれば、炭素内装鉱中の元々のFeの形態はFe₂O₃とFe₃O₄であるが、He 雰囲気中で600に加熱すると前者のピークが消失し、Fe₃O₄のみとなる。温度をさらに上げると、700でFeOが生成し、800からは-Feのシグナルも認められ、900以上では-Feの回折線のみが現われる。一方、55% H₂ / He 雰囲気中で加熱すると、500でFe₃O₄単一相となり、600の低温からFeOに加え、-Feに帰属するピークが出現し、800では後者のみとなり、低温から金属鉄が生成する。以上のように、炭素内装鉱は1000以下での金属鉄生成が可能となる。

【0041】

【表2】

表2

加熱条件	Feの化学形態 (XRDによる測定 *1)	
	He雰囲気中の加熱	55%H ₂ /He雰囲気中の加熱
加熱前	Fe ₂ O ₃ (w), Fe ₃ O ₄ (m)	Fe ₂ O ₃ (w), Fe ₃ O ₄ (m)
500℃	Fe ₂ O ₃ (vw), Fe ₃ O ₄ (m)	Fe ₃ O ₄ (m)
600℃	Fe ₃ O ₄ (m)	Fe ₃ O ₄ (m), FeO(vw), Fe(w)
700℃	Fe ₃ O ₄ (w), FeO(vw)	Fe ₃ O ₄ (w), FeO(w), Fe(s)
800℃	FeO(w), Fe(s)	Fe(s)
900℃	FeO(vw), Fe(vs)	Fe(vs)
1000℃	Fe(vs)	Fe(vs)
1000℃ 60min	Fe(vs)	Fe(vs)

*1: XRD回折強度 vw (very weak); w (weak); m (medium); s (strong); vs (very strong)

【0042】

図12は、図11の還元率の推移に伴う炭素内装鉱の圧潰強度の推移を示している。また、比較のために、表1に示した塊鉱石と500で加熱脱水したペレットを55% H₂ / He 雰囲気中で加熱した場合の圧潰強度の推移も併せて示した。図12によれば、塊鉱石と加熱脱水したペレットの圧潰強度は、還元率40%までに大きく低下している。一方、炭素内装鉱では、He 雰囲気中では還元率30%以上から圧潰強度の減少が認められたものの、55% H₂ / He 雰囲気中では還元率50%まで強度は維持されている。

【0043】

炭素含有量が18mass% - dryの炭素内装鉱を、He 雰囲気中で還元率50%まで還元した場合、炭素含有量は9mass% - dryに低下し、一方、55% H₂ / He 雰囲気中で還元率50%まで還元した場合、炭素含有量は13mass% - dryに低下し、前者で炭素含有

量の大きな低下が認められた。また、この炭素内装鉱の N_2 吸着による細孔分析の結果から、C V I 処理後に消失した2 nm付近の細孔径ピークの復元を確認した。そのため、還元率の増加に伴う圧潰強度の低下は、酸化鉄 - 炭素間の接触界面での直接還元による炭素消費により生じた細孔の生成に起因するものと推測される。これらの結果から、塊鉱石の強度低下が著しく生じる還元率50%までの強度低下を、炭素内装鉱では改善可能であることが判った。

【0044】

以上の実験から、結晶水を含有する粉鉄鉱石と水硬性バインダーの混合物を造粒して得られたペレットを、本発明条件に従い加熱脱水した後、粗COGを原料ガスとしてC V I 処理することにより、高い還元反応性と圧潰強度を有するとともに、良好な還元粉化性（低RDI）を有する炭素内装鉱が製造できることが判った。また、C V I 処理の原料ガスとして粗COGを利用できること、粗COGの顕熱を利用することでペレットを300～600 という比較的低温でC V I 処理できること、により炭素内装鉱を低コストに製造できることも確認できた。また、この炭素内装鉱は、水素雰囲気での CO_2 生成量が少ないことなどから、還元剤の少なくとも一部として水素を用いる水素還元高炉に特に適していると言える。

10

【符号の説明】

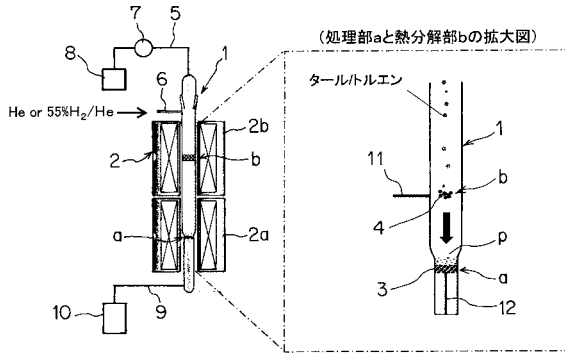
【0045】

- 1 反応器
- 2 加熱装置
- 2 a , 2 b 加熱部
- 3 セラミックフィルター
- 4 石英ウール
- 5 供給管
- 6 ガス導入管
- 7 送液ポンプ
- 8 溶液タンク
- 9 ガス導出管
- 10 ガス捕集器
- 11 温度センサー
- 12 温度センサー
- a 処理部
- b 熱分解部
- p ペレット

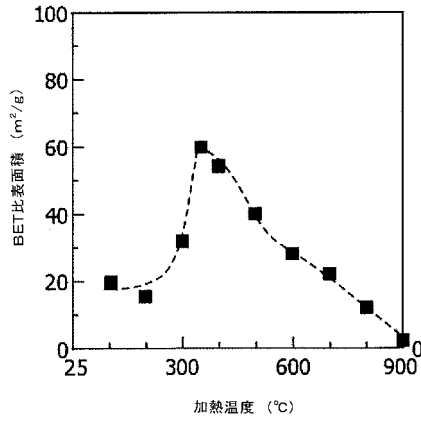
20

30

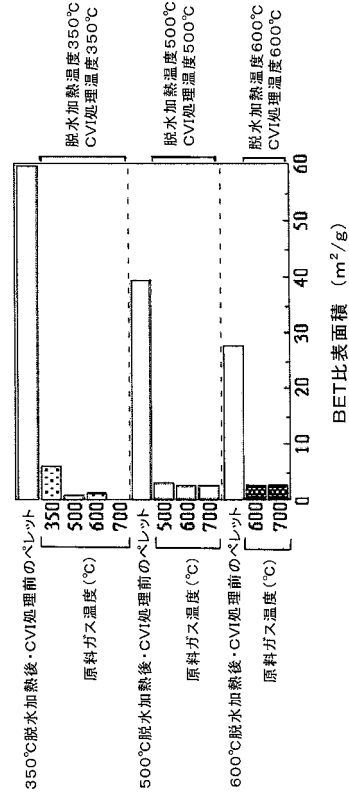
【 図 1 】



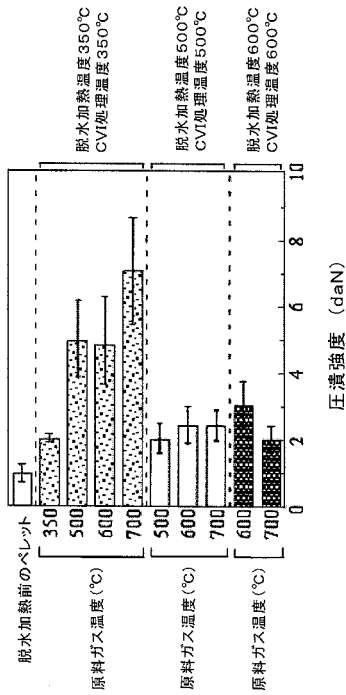
【 図 2 】



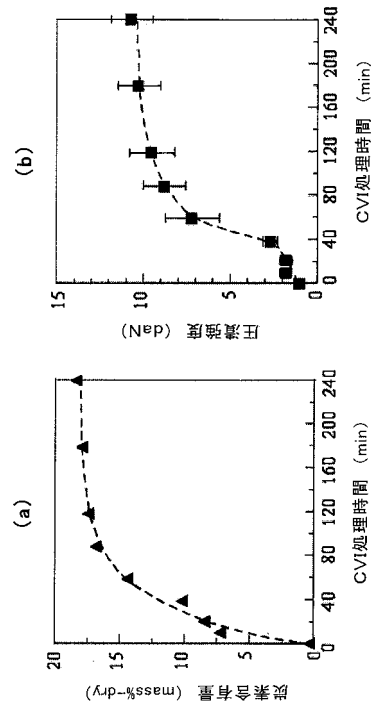
【 図 3 】



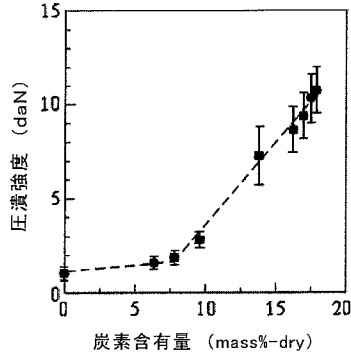
【 図 4 】



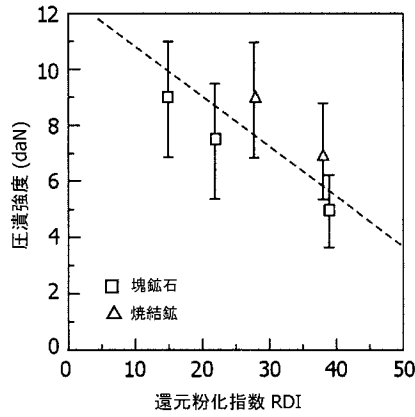
【 図 5 】



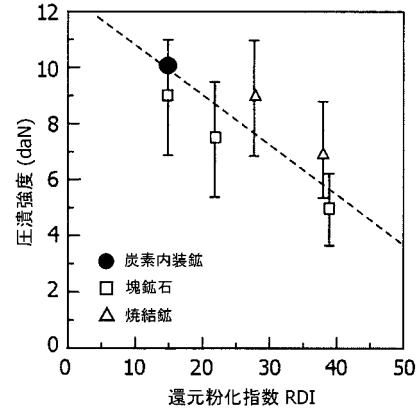
【 図 6 】



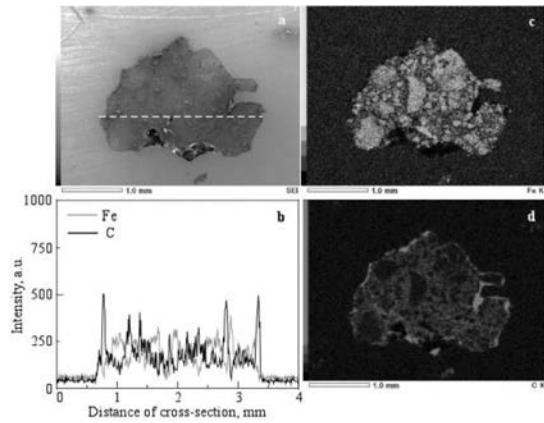
【 図 7 】



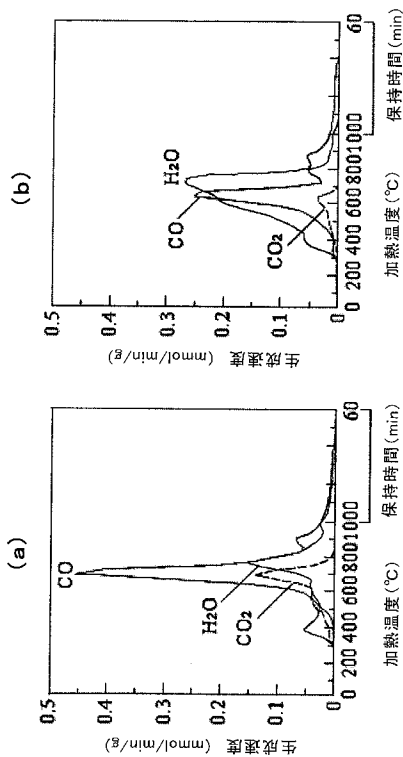
【 図 8 】



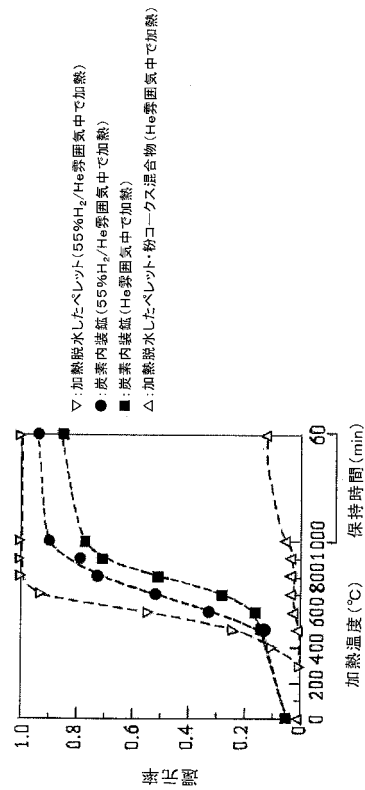
【 図 9 】



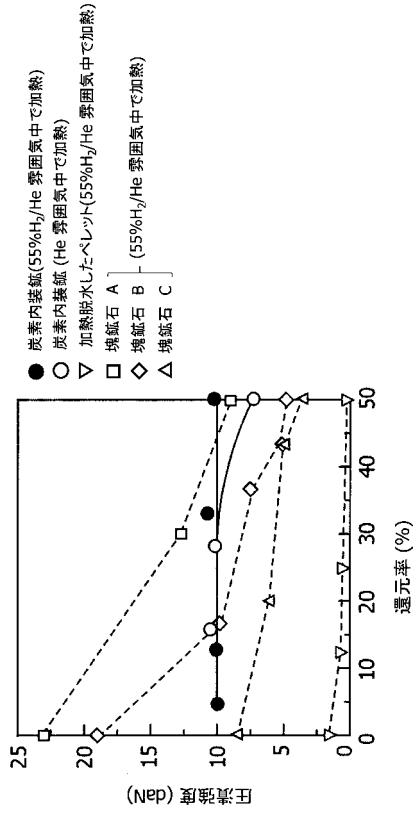
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用申請有り (1) 刊行物への発表 発行年月日：平成27年10月21日(平成27年10月28日頒布) 刊行物名：一般社団法人日本エネルギー学会 第52回 石炭科学会議 発表 論文集, 第2頁 - 第3頁 発行所名：一般社団法人日本エネルギー学会 (2) 電気通信回線を通じた発表 掲載年月日：平成27年10月21日(掲載期間：平成27年10月21日~11月27日) 掲載ウェブサイトのアドレス：<http://www.jie.or.jp> (3) 集会での発表 開催年月日：平成27年10月28日 集会名：一般社団法人日本エネルギー学会 第52回 石炭科学会議 開催場所：伊勢市観光文化会館(三重県伊勢市岩淵1丁目13-15) (4) 刊行物への発表 発行年月日：平成28年3月1日 刊行物名：材料とプロセスVol.29(2016)No.1, CAMP-ISIJ 第171回春季講演大会, 第219頁 発行所名：一般社団法人日本鉄鋼協会 (5) 集会での発表 開催年月日：平成28年3月25日 集会名：一般社団法人日本鉄鋼協会 第171回春季講演大会 開催場所：東京理科大学 葛飾キャンパス(東京都葛飾区新宿6-3-1)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成27年度 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「環境調和型製鉄プロセス技術開発(STEP2)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

- (71)出願人 306022513
新日鉄住金エンジニアリング株式会社
東京都品川区大崎一丁目5番1号
- (74)代理人 100083253
弁理士 苔米地 正敏
- (72)発明者 村井 亮太
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 石渡 夏生
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 殿村 重彰
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 菊池 直樹
兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 株式会社神戸製鋼所内
- (72)発明者 富田 幸雄
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
- (72)発明者 富崎 真
東京都品川区大崎一丁目5番1号 大崎センタービル 新日鉄住金エンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 秋山 友宏
北海道札幌市北区北8条5丁目 国立大学法人北海道大学内
- (72)発明者 坪内 直人
北海道札幌市北区北8条5丁目 国立大学法人北海道大学内
- (72)発明者 望月 友貴
北海道札幌市北区北8条5丁目 国立大学法人北海道大学内
- Fターム(参考) 4K001 AA10 BA02 CA22