

622,341.1-188:620,192.53
 (4) ペレットの還元膨張について

東北大学工学部

工博 不破 祐・工博○萬谷 志郎

Swelling of Iron-Ore Pellets during Reduction.

Dr. Tasuku FUWA and Dr. Shiro BAN-YA.

1. 緒 言

輸入したマルコナペレットの還元過程における異常膨張に関しては、最近ペレットが高炉装入原料として重要性を加えているだけに、各所でその原因究明¹⁾²⁾が行なわれている。しかしマルコナペレットの還元過程における膨張現象や原因についてはまだ不明の点が多い。本研究はこれらの点を明らかにするため、種々の還元条件で数種類の粉鉱石について還元膨張試験を行ない、マルコナペレットの還元膨張は還元過程においてペレットを形成している鉱粒が繊維状金属鉄に変化するために起こり、同様の現象は他種鉱石にも見られ、マルコナペレットのみの特異現象ではないという結論を得たのでその概略を報告する。

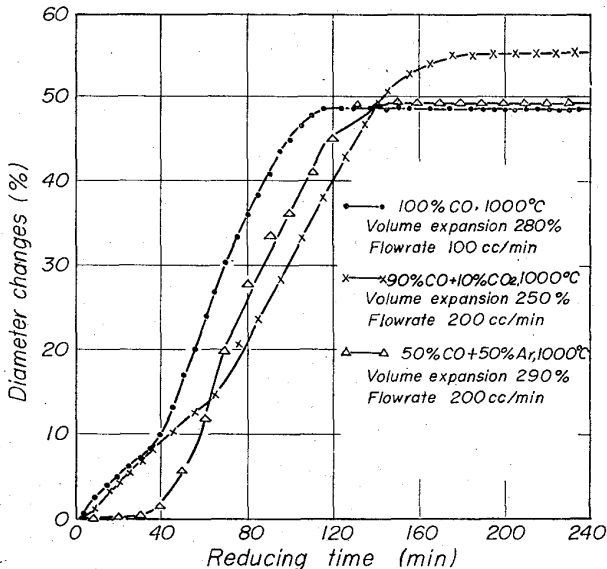


Fig. 1. Diameter changes during reduction of Marcona Pellets.

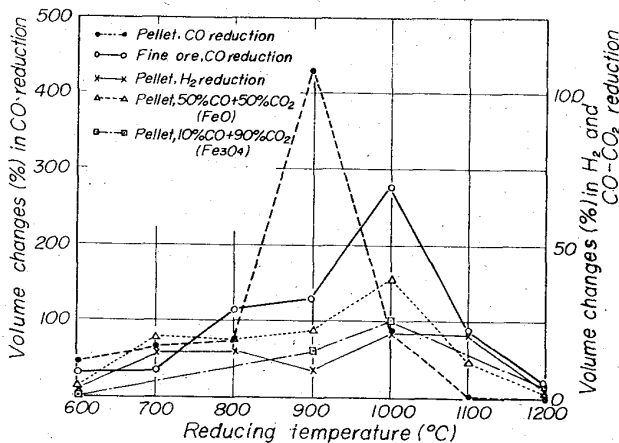


Fig. 2. Effect of temperature on swelling of Marcona Ores.

2. 試料および実験方法

試料：マルコナペレット，マルコナペレットフィードおよび 15 種他種粉鉱石を使用した。

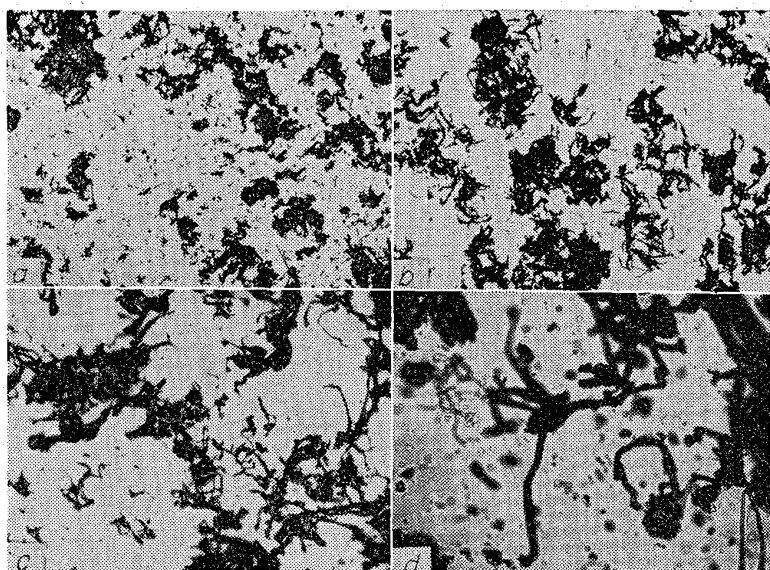
実験方法：還元性ガスとしては CO, H₂, CO-CO₂, CO-Ar を，反応管は内径 26 mm および内径 50 mm の不透明石英を使用した。前者は縦型炉で主としてペレットの膨張におよぼす還元ガスの種類，流量，還元温度および時間的変化を，後者は横型炉で内径 26 mm，深さ 8 mm のニッケル製カップに粉鉱を充填して，粉鉱とペレットの比較および鉱粒の還元後における変形程度を知るために使用した。還元後の膨張量算定は，ペレットでは還元前後における外径を 4 カ所測定した平均より，粉鉱では前述ニッケルカップより溢れ出た部分の体積より求めた。また還元過程における鉱粒変形程度は，還元後の試料を一部採取し，透過顕微鏡にて観察した。

3. 実験結果

(1) 還元過程におけるペレットの膨張状況を知るために，縦型反応管内にペレット 1 ケを装入し，CO 流量 100~200 cc/mm, 1000°C にて還元した場合の線膨張率と還元時間の関係を Fig. 1 に示す。マルコナペレットの還元膨張速度は，還元開始後 40 min 程度まではあまり速くないが，40 min 後次第に速度を増し，その後ほぼ一定速度で膨張し，還元温度 900~1000°C では 120~160 min 程度で完了する。また還元途中におけるペレット内部のマクロ組織を，ほとんど還元膨張しないエリーペレットと比較すると著しい相違が見られる。エリーペレットでは還元による生成金属鉄層中には小さい空孔が発生し，大きい割れは中心より放射状に少量発生するが，マルコナペレットでは同心球状に空孔および大きい割れが発生し，特に外側の金属鉄層と中心の酸化鉄の境界付近に非常に大きい割れ目ができる。このことは後述するようにマルコナペレットの還元膨張は“FeO”→Met. Fe の還元段階で大きい膨張を示すこととよく一致する。また還元終了後における両ペレットの外観および強度も著しく相違し，エリーペレットは硬く圧壊強度は 30 kg/pellet 以上であるのに比較してマルコナペレットでは軟く 10 kg/pellet 以下である。しかしマルコナペレットは圧壊強度の低下と異常に大きい膨張を示す割りには粉化する傾向は少なく，全体として粘くフェルト状を呈しており，このような膨張状況は，繊維状金属鉄の生成によるものと考える。

(2) 還元温度 1000°C にて CO 流量とマルコナペレット還元膨張率との関係を知るため，CO 混合比を変えた CO-Ar 混合ガスを 200 cc/min で流して膨張率を測定した。CO 15% 以上，すなわち CO 20 cc/min·cm² of pellet 以上では CO 流量にはあまり関係なく膨張率 200~300% であるが，これより低い流量では膨張率は低下する傾向があり，CO 流量の低い範囲では CO 流量の低い程，すなわち還元速度の緩慢な程，膨張率は減少する傾向がある。

(3) 還元ガスとして CO, H₂ および CO-CO₂ 混合ガスを 70~140 cc/min·cm² 流し，マルコナのペレットおよびフィードを 600~1200°C にて 4hr 還元した場合の膨張率と還元温度の関係を Fig. 2 に示す。還元温度による膨張率の変化はいずれの還元ガスを使用した場合



- (a) Reduced in carbon monoxide at 900°C for 4 hr, $\times 100$
 (b) Reduced in carbon monoxide at 1000°C for 4 hr, $\times 100$
 (c) Reduced iron from Marcona Pellet feed (150~200 mesh) at 900°C in carbon monoxide for 5 hr, $\times 200$
 (d) Fibrous iron and Wüstite particles reduced from Marcona pellet feed at 900°C in carbon monoxide for 1 hr, $\times 400$

Photo. 1. Reduced iron from Marcona Pellets and iron ores.

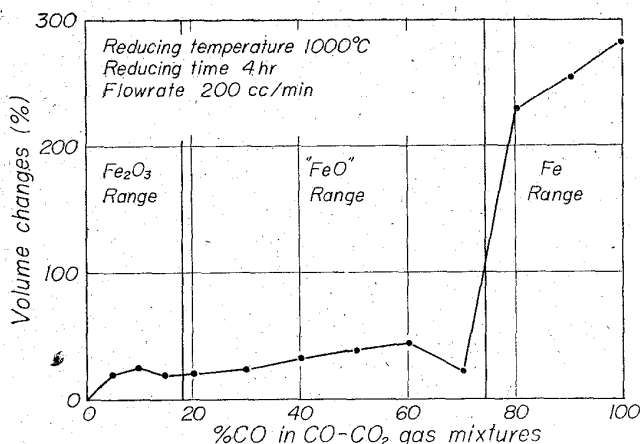


Fig. 3. Effect of CO-CO₂ mixtures on the swelling of Marcona Pellets at 1000°C.

にも 800~1100°C の間で膨張が大きく、ペレットの場合には 1000°C、ニッケルカップを使用したフィード(粉)では 900°C で最大膨率を示す。

(4) CO および H₂ または CO-CO₂ 混合ガスによる還元膨張を比較すれば、CO 還元では最大 200~400% の異常に大きい膨張を示すが、H₂ 還元では最大 15~20% 程度である。これらの還元後における試料の鉱粒変形程度を透過顕微鏡にて観察すると、最大膨率を示す 900°C および 1000°C CO 還元における生成金属鉄は Photo. 1 a, b に示すようにすべて繊維状金属鉄に変化し、還元前の鉱粒原形は全く見当らない。600~800°C CO 還元では還元温度の上昇とともに生成金属鉄の繊維化傾向が次第に大になり、1100~1200°C では還元温度

上昇とともに生成金属鉄が焼結を起し、繊維化傾向もまた減少していくように見える。H₂ 還元では、最大還元膨率を示す 1000°C 付近で極く少量の繊維状金属鉄生成傾向を示す程度で、他の還元温度ではほとんど繊維状金属鉄生成は認められない。

渡辺、吉永²⁾らはマルコナペレットの還元過程に whisker の発生することを指摘している。マルコナペレットが異常膨張を示す還元条件では一部に whisker を発生するのではなく、すべての鉱粒がほぼ完全に繊維状金属鉄に変形し、その変形程度と膨率の大小はほぼ対応しており、マルコナペレットの異常膨張の原因はこの繊維状金属鉄の生成によるものと考えられる。

(5) マルコナフィードは大部分が 60 mesh 以下で広い粒度分布をしているが、これを 60~325 mesh の範囲で 50 mesh の間隔にて篩分け、各粒度範囲について CO 流量 100 cc/min·cm², 900°C にてニッケルカップを用いて 5hr 還元試験を行ない粉鉄粒度分布と還元膨率の関係および還元前鉱粒の形態と生成繊維状金属鉄の形状との関係を検討した。粒度分布と還元膨率の関係は 200~250 mesh の範囲で 490% 程度の最大膨率を示し、その前後では膨率は 100~200% 程度まで次第に減少する。またマルコ

ナフィードの粒度分布は 200~250 mesh の範囲で最大重要頻度を示しており、マルコナペレットの還元膨率を異常に大きくしている原因の 1 つになつていていると考える。上述試料の透過顕微鏡による生成金属鉄形状は Photo. 1 c に一例を示すようにいずれの粒度範囲においても、すべて繊維状金属鉄に変化している。また生成繊維状金属鉄の形状は、還元前の鉱粒大きさとあまり関係なく、ほぼ同一形状のものが生成し、その大きさは 900°C CO 還元では太さ 3~5 μ, 長さ 40~120 μ, 1000°C CO 還元では幾分太く、太さ 5~12 μ, 長さ 40~120 μ 程度の極めて微細なものが大部分をしめている。従つて微細な鉱粒は 1 コまたは 2 コ程度の繊維組織に変化し、大きい鉱粒は多数の繊維状金属鉄を生成して鉱粒の崩壊を起していることが予想される。

(6) Fe₂O₃ は 560°C 以上では一度に金属鉄まで還元されず、Fe₂O₃→Fe₃O₄→“FeO”→Met. Fe と逐次低級酸化物へと還元されていく。従つてどの還元段階にて異常に大きな膨率および繊維組織生成が見られるかを検討するため、1000°C にて 4hr 種々の CO-CO₂ 混合ガスを用いてマルコナペレットを還元し Fig. 3 の結果を得た。Magnetite および Wüstite の範囲では膨率は最大 30% 前後であり、還元後の鉱粒形状はほとんど変化していない。しかし金属鉄の範囲では 200% 以上の大きい膨率を示し鉱粒はほとんど完全な繊維状金属鉄に変化している。これよりマルコナペレットの還元膨率は主として“FeO”→Met. Fe の還元過程において起こり、繊維状組織もまたこの過程にて発生することは明らかである。

(7) 各種粉鉄石の還元膨率試験: 既述のごとくマルコナペレットの異常膨率の原因は、還元過程において生

Table 1. Reducing test of fine ores of iron.

Kinds of ores		Size of ore	Volume change (%)	Tendency of fibrous iron	Ore deposit
Marcona	Magnetite	Fine	430	Very strong	Contact metasomatic D.
Goa	Hematite	-100 Mesh	176	Strong	Contact metasomatic D.
Vancouver	Magnetite	-100 Mesh	172	Strong	
Kutchan	Limonite	Very fine	103	Very strong	Chemical precipitation D.
Anzan	Hematite	Fine	100	Strong	Contact metasomatic D.
Mill Scale	Magnetite, Wüstite	-100 Mesh	84.8	Medium	Contact metamorphic D.
Kamaishi	Magnetite	-100 Mesh	79.2	Medium	
Honkon	Magnetite	-100 Mesh	54.0	Medium	Contact metasomatic D.
Johore	Hematite	-100 Mesh	24.2	Weak	Metasomatic D.
Tanegashima Iron Sand	Magnetite	-100 Mesh	26.8	Weak	Placer D. (Beach)
Tanabe Iron Sand	Magnetite	-100 Mesh	21.9	Weak	Placer D. (Mountain)
Utah	Hematite	-100 Mesh	17.6	Nothing	Contact metasomatic D.
Dungun	Hematite	-100 Mesh	12.9	Nothing	Contact metasomatic D.
Latelite	Limonite	Fine	3.1	Nothing	Residual D.
Chemical reagent (Kahlbaum)	Hematite	Very fine	88.5	Very strong	
Chemical reagent (Japan)	Hematite	Very fine	40.1	Very strong	

成金属鉄が繊維状に発達するために起きるもので、繊維組織の生成は 800~1100°C の温度範囲で CO 還元した場合に顕著である。従来鉄鉱石還元機構に関する研究によれば、各鉱粒は一般に典型的な topochemical reaction をし、生成金属鉄が繊維状に発達する現象は異常な場合と考えられる。従つてこのような現象が他種微粉酸化鉄を CO 還元した場合にも現われる一般的な現象であるかを確かめるため約 15 種の粉鉱石について還元膨張試験を試みた。

還元条件は塊鉱石を -100 mesh に粉砕し、粉鉱充填率はできるだけ 2.5 g/cm³ 程度になるよう、ニッケルカップに装入し、CO 流量 100 cc/min·cm²、900°C にて 5hr 還元した結果を Table 1 に示す。これらの測定中ほとんど還元膨張を示さず、全く繊維状金属鉄生成の認められなかつたのはユタ赤鉄鉱、ゾンゲン赤鉄鉱、ラテライト鉱の 3 種類のみで、他の鉱石については程度の差はあるが、還元膨張および繊維状金属鉄の生成が認められ、繊維化程度と還元膨張率とはだいたい対応している。特に化学的に純粋な特級試薬における繊維化程度が顕著であることは注目すべきである。

以上の結果より微粉鉱石を 800~1100°C にて CO 還元した場合、生成金属鉄が繊維状に発達し、還元後嵩体積膨張の起きる現象はマルコナ鉱石のみに現われる特性ではないことおよび原料鉱石が赤鉄鉱、磁鉄鉱、褐鉄鉱であることにも関係しないことは明らかであり、むしろ不純物を固溶していない比較的純粋な粉鉱石を CO 還元した場合の一般的現象であると推測される。また鉱石によつて全くこのような現象を示さないものがある理由としては、鉄鉱床成因の相違による鉱石中含有不純物の種類、量、および不純物存在状態によるものと考えられる。

4. 考 察

このような繊維状金属鉄生成機構については 2, 3 の場合が考えられるが、還元途中の形状は Photo. 1-c のようであり、次のようなものと推測される。鉱粒が CO 還元される過程で、鉱粒表面の Wüstite 表面層は次第に Fe⁺⁺ ion および electron が過飽和の状態になり、鉱粒

の鋭角部や格子欠陥などに金属鉄の核が発生し、過飽和の Fe⁺⁺ ion および electron はこの方向に拡散して核より繊維状金属鉄が生長する。今このような核が鉱粒表面に数コ発生すれば Fe⁺⁺ ion の拡散が十分大きい場合には他の部分への核発生および金属鉄生成は起こり得ないため生成金属鉄は繊維状に発達して鉱粒の原形はやがて消失していく。以上は単なる推測の範囲を出ないが今後さらに X 線や電子顕微鏡による検討を行ない、今後その裏付けとなる実験的証明が必要である。

終りに当り実験遂行に協力した工学士 A. B. ヴィラゾール、謝俊傑、松田謙治の諸氏およびマルコナフィールドを提供された八幡製鉄(株)研究所、マルコナパレットを提供された日本鋼管(株)原料部に深く感謝します。

文 献

- 1) 不破, 万谷: 学振 54 委-923; 吉井: 学振 54 委-792
八木, 小野: 学振 54 委-923; 日本鋼管提出: 学振 54 委-806
石光, 菅原: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1888
- 2) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 583
- 3) G. WAGNER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 192 (1952), p. 214