

(40) 鉄鉱石の還元粉化について

神戸製鋼中央研究所

国井 和扶・○稲葉 晋一

A Study on the Reducing Degradation of Iron Ores

Kazuo KUNII and Shin-ichi INABA

1. 緒 言

近年の高炉における鉄鉱石の使用状況は少数銘柄を長期間にわたって使用することが困難となり多数銘柄を混合し、しかも比較的短期の使用期間で、その混合割合はしばしば変動している。にもかかわらず出鉄量の増大、鉄製品位の向上などが要求され、高炉操業の高能率化、複雑化に伴って鉄鉱石の高炉内性状に関する究明が強く望まれるようになってきている。

このような観点から、先に鉄鉱石の熱割れ性について報告したが、鉄鉱石の炉内性状の一つとして最近比較的低温度の還元に伴う粉化、いわゆる還元粉化 (reducing degradation) が重視されるにいたっている。特に焼結鉱^{2)~6)}について最も重視され、すでに種々の報告がなされているが、粉化を起こすべきクラックの発生原因などについては解明されていない。この還元粉化は焼結鉱のみならず鉄鉱石においてもあらわれ、高炉操業上問題化している。

そこで本報告においては種々の鉄鉱石について還元粉化試験を実施し、その粉化の原因究明過程をクラックを中心に述べる。

2. 試験装置

本試験に用いた試験装置は CO ガス発生部、CO、N₂ ガス洗浄部および反応炉の3つに大別される。その装置全体を Fig. 1 に示す。使用する CO ガスは CO₂ ガスを変成炉にて変換し KOH 溶液にて未変換 CO₂ を、conc. H₂SO₄ にて水分を除去した後、さらにシリカゲルにて乾燥し、流量計を通してガス混合ビン中へ導く。N₂ ガスは 540°C に保持した Cu チップを通して脱酸後脱水し、流量計にて所定流量に調節した後、ガス混合ビンに入る。混合ビン中にて混合された CO-N₂ 混合ガスは流量計を通り反応管に送られる。反応管に入る直前にてガス分析用に抜き取ることができ、また圧力測定が

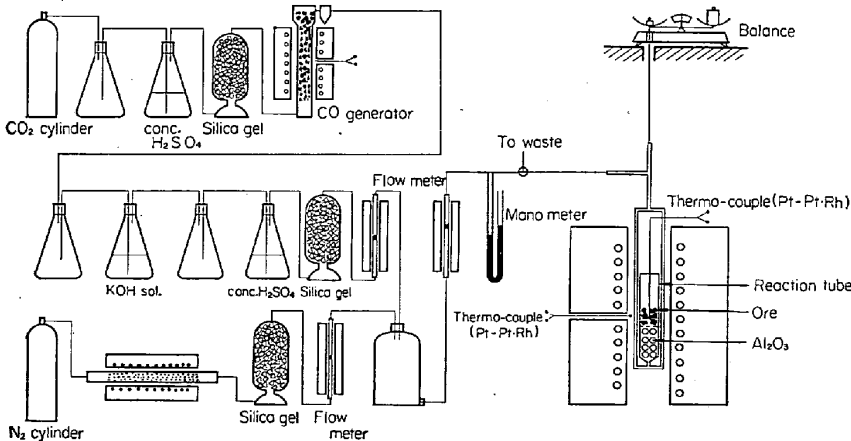


Fig. 1. Experimental apparatus of the reducing degradation test.

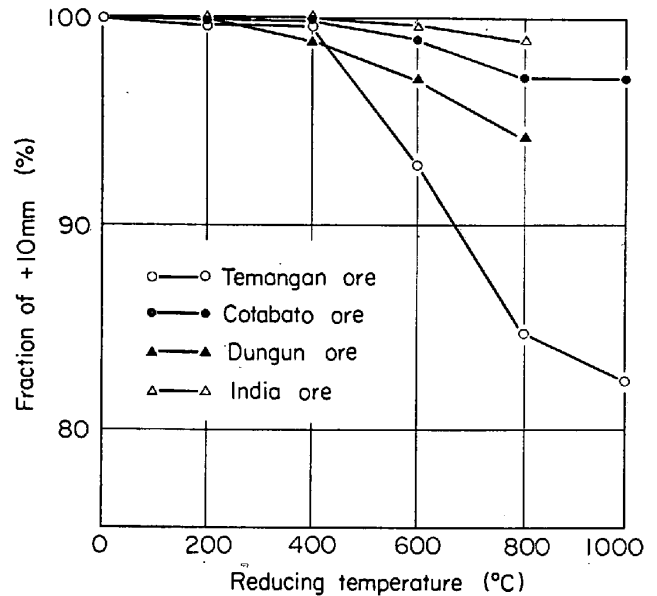


Fig. 2. Relationship between the degree of reducing degradation and temperature.

できるようになっている。

3. 試験方法および試験条件

20~25 mmに整粒した鉄鉱石約 500 gを秤量し、これを静かに反応管内に装入後、反応炉中に設置する。所定成分 (30% CO, 70% N₂) に調整した混合ガスを反応管内に送り、炉温を 5°C/min で昇温し、還元を行なう。100°C ごとに反応管上方の天秤で重量変化を測定し、また全試験中 2~3 回混合ガスを抜きとりガス分析を行なう。温度が 700°C に達し、30 min 間同温度に保持した後、N₂ ガスで室温まで冷却後、試料を静かに取り出し粒度・分布を測定する。

これとは別に還元粉化機構を究明する試験では、最高温度を 200, 400, 600, 800, 1000°C とし、各温度に到達後ただちに N₂ ガス気流中で炉冷する。この場合にも試験条件は最高温度および同温度保持時間を除いて同じである。まず室温から 200°C まで還元を行ない、N₂ ガスで冷却後粒度分布を測定し、この試料を再び静かに反応管に装入し室温から 200°C までは N₂ ガス中で昇温、200°C に達した後還元ガスで 400°C まで還元を進行せしめる。このようにして 1000°C まで、各粒度分布を測定し粉化の進行状況を調べる。

4. 試験結果

4.1 還元粉化を生ずる温度について

還元粉化を生ずる温度を見出すために、比較的還元粉化の大きな数種の鉄鉱石について同一試料にて 200°C ごとに行なつた試験結果を Fig. 2 に示す。コタバト鉱は熱割れを起こさない鉱石で還元粉化中のこの熱割れ要因はないものとし、テマングン鉱については熱割れによる粉化の影響を除外してある。この結果から、明らかに還元粉化は 400~800°C、特に 600~800°C の

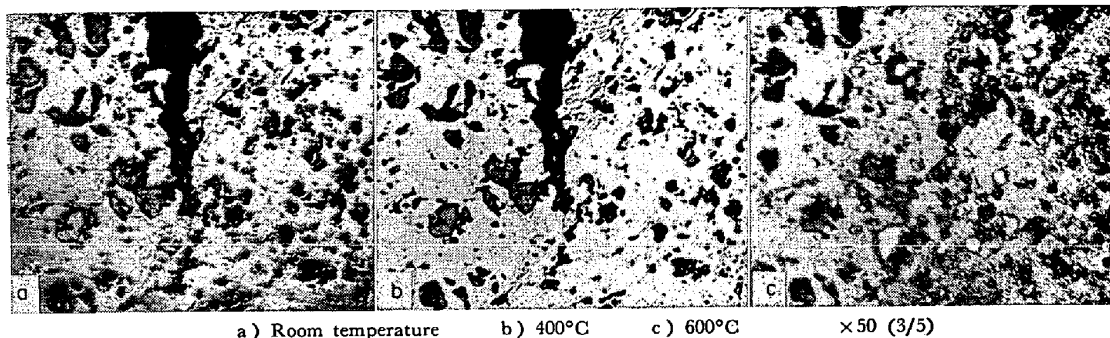


Photo. 1. Microstructures of magnetite (Santa Fe) ore using the cross nicol during the reduction.

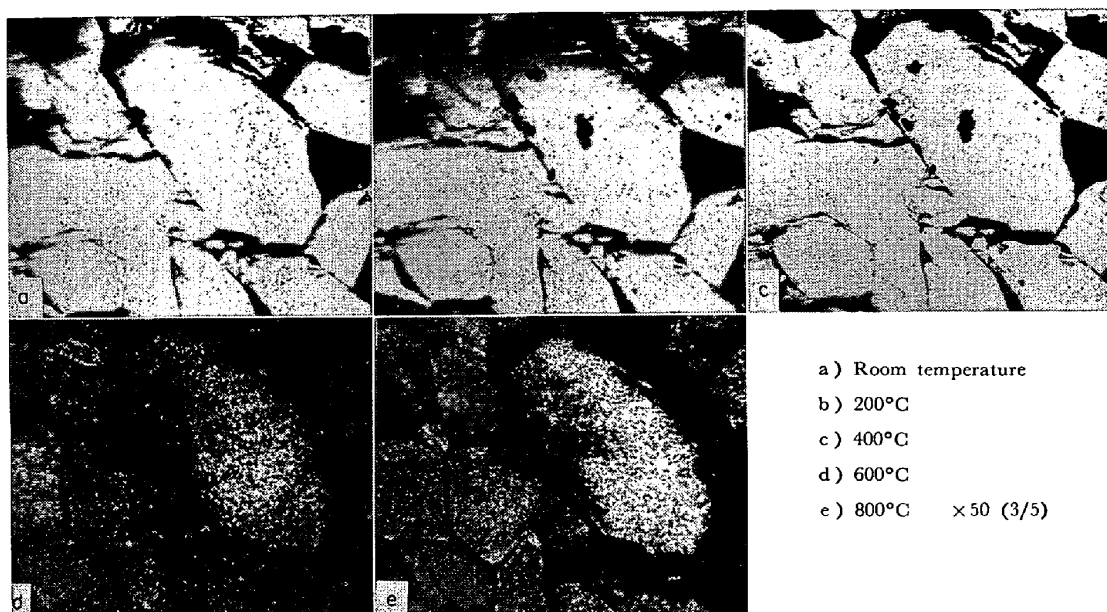


Photo. 2. Microstructures of hematite ore (Brazil B1-massive soft) during the reduction.

温度範囲で最も著しいことがわかる。

4.2 還元粉化の原因となるクラックについて

鉄鉱石の還元過程におけるクラックの発生と粉化の促進原因について今日まで種々の報告がなされているが、まだその定説らしきものは確立していないのが現状である。そこで magnetite, hematite, goethite を含む鉄鉱石を研磨し、30% CO, 70% N₂ 混合ガスにて 5°C/min の昇温速度で還元し、顕微鏡観察を行なった結果、還元粉化の原因となるクラックには3つのタイプの存在することを認めた。

(1) magnetite 系

Photo. 1 に示すようにクラックを発生することはなく、あまり大きな粉化は示さない。Photo. 1 は Santa Fe ore (magnetite massive) を 400°C, 600°C まで還元し偏光顕微鏡で観察したものである。しかし最初からクラックが存在している場合には還元の進行につれてそのクラックは拡大する。またこの写真に示した 600°C まで還元された試料の圧縮強度は約 1200 kg/cm² とかなり高い値を示している。

(2) hematite 系

ほとんど hematite からなるブラジル鉄石について試験した結果、結晶粒内にクラックを生ずることはほとんどないが、かなりの膨張を示す。この膨張によつて結晶

粒界が弛緩し、還元の進行につれて拡大して粉化にいたるものと考えられる。この様子を Photo. 2 に示す。600°C においては 400°C までに比して結晶粒は 5~6% の線膨張率を示している。

(3) goethite 系

熱割れに関する報告²⁾において述べたように goethite を含む鉄鉱石は、急熱した場合 300~400°C の温度範囲において Fe₂O₃·H₂O の結晶水放出が起こり、クラックを発生し、あるいは割れにいたるが、5°C/min というかなり緩慢な昇温速度で加熱した場合にもクラックを生ずる。このクラックは hematite 鉄石と同じように goethite の結晶粒界に生ずるか否かを、goethite の結晶度が比較的高い鉄石の還元前後について偏光顕微鏡で観察した結果が Photo. 3 a である。写真から明らかなごとく、goethite の結晶粒界および粒内を問わずクラックが発生し、これが還元によつて拡大し粉化にいたるものと考えられる。この試料の還元後圧縮強度は約 300 kg/cm² でかなり低い値を示す。この還元によつてクラックの拡大する様子を goethite の結晶度が比較的低く、クラックの変化を追跡しやすいコタバト鉄石について観察した結果を Photo. 3 b に示してある。400°C まではほとんど還元反応は進行せず、この鉄石の結晶水放出が 260~340°C の温度範囲で完全に行なわれることから、こ

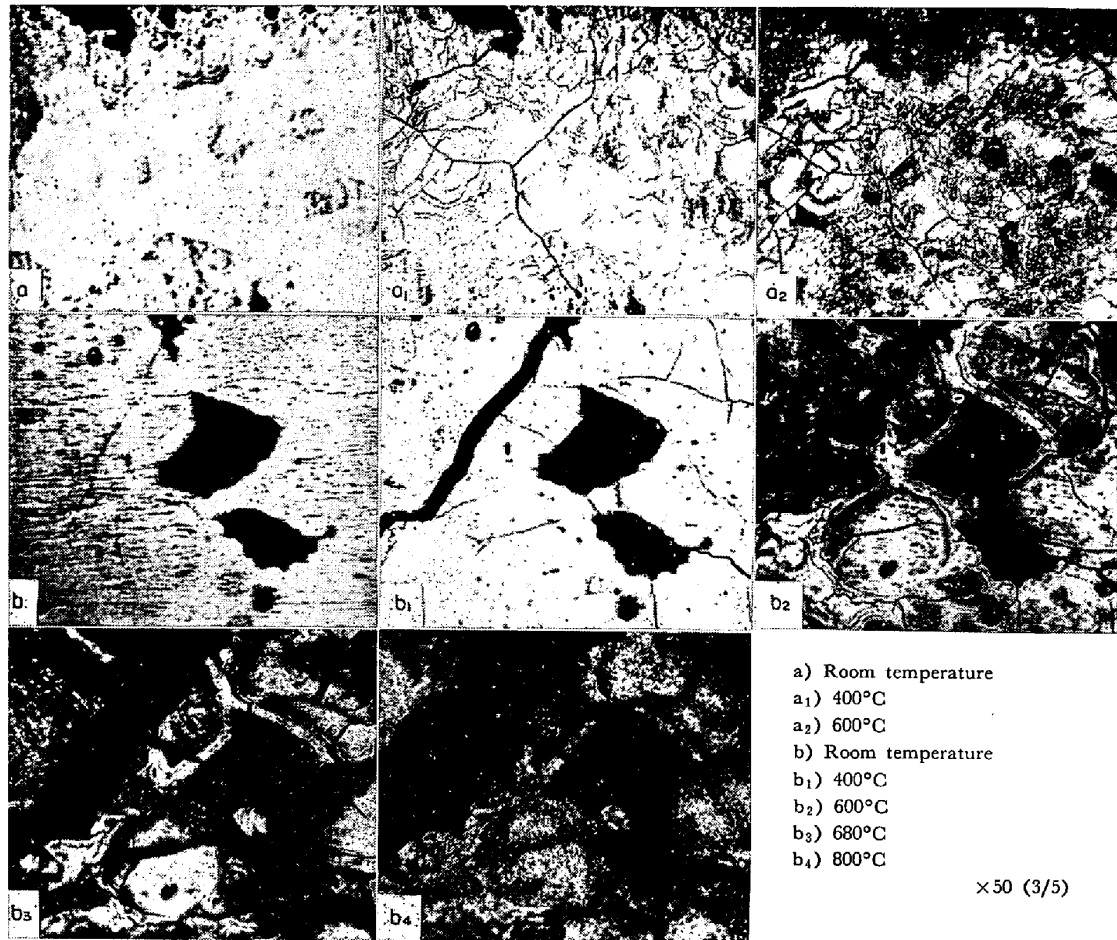


Photo. 3. Microstructures of high crystalline goethite ore (a) using the cross nicol and low crystalline goethite ore (b) during the reduction.

のクラックは goethite の結晶水放出によるものである。400°C 以上の温度では急速に還元反応が進行し、このクラックは次第に拡大していることがわかる。

以上述べたように、鉄鉱石の還元粉化の原因となるクラックは、加熱によつて 300~400°C の温度範囲で goethite 中に生じたクラックか、あるいは弛緩した結晶粒界である。この goethite 中に生じたクラックあるいはゆるい結晶粒界が還元の進行につれて結晶構造あるいは格子にゆるみを生じ、あるいはまた結晶粒の膨張によつて引き起こされる歪などによつて一層クラックを拡大しその結果粉化現象を呈するものと考えられる。

5. 結 言

高炉操業中シャフト上部において問題となる還元雰囲気中の鉄鉱石の粉化（還元粉化）状況を調べるため、種々の鉄鉱石について還元粉化試験を実施し、さらにその粉化の原因となるクラックの進行状況を magnetite, hematite, goethite について顕微鏡観察を行なうことによつて追究した。その結果、magnetite 鉱石はほとんど粉化することなく、還元粉化が問題となるのは、hematite 鉱石、特にブラジル鉱石のように hematite の結晶度が高く、結晶粒界の明確な鉱石、および goethite を含有する鉱石である。hematite 鉱石では、結晶粒界から還元が進行し、その粒界が弛緩することによつて粉化が促進される。また goethite 鉱石では結晶水含有量

の多少に応じてクラックを発生し、一層還元反応が進行し割れにいたる。結晶水を多く含有する鉱石ではクラックの発生は著しく、したがつて粉化が増大する。このため一層還元反応が促進されますます粉化が助長されるものと考えられる。

以上のごとく還元粉化は鉄鉱石の種類によつて異なり、その挙動は3つに分類されることが判明した。しかし鉄鉱石は同一銘柄といえども、不純物の量や種類、気孔の多少、結晶度、結晶水含有量など各鉱石試料によつて異なり、そのバラツキは非常に大きい。このため上述の3分類にはそれぞれ相当大きな幅が存在することは事実であるが、本報告では、鉄鉱石の還元過程における還元粉化をクラック発生を中心にして考察した。

文 献

- 1) 国井, 稲葉: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 228
- 2) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 488
- 3) 安達: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 491
- 4) 神原, 藤田, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 495
- 5) 小菅, 児玉, 堀尾: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 498
- 6) 小菅, 石光, 菅原, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 501