

論 文

UDC 622.788.32 : 669.046.462

木炭およびコークス混合ペレット*の
還元焼成に関する研究**

島崎 利治***・池田 正夫****・森棟 隆弘****

On the Reduction and Firing of Pellets Containing Charcoal and Coke

Toshiharu SHIMAZAKI, Masao IKEDA, and Takahiro MORIMUNE

Synopsis:

The purpose of this paper is to clarify the influence of self produced gas on the reduction of pellets containing solid carbon materials. The changes of the state in the firing of the pellets were investigated by chemical analysis, gas chromatography, microscopic observation, and X-ray microprobe analyzer.

The following results were obtained.

- 1) When the self produced gas reacted effectively in the firing of pellets, the green pellet containing 20% carbon materials was reduced to highly metallized state.
- 2) The content of solid carbon materials and the gas volume of atmosphere in the beginning of the firing had be chosen to appropriate value.
- 3) Maximum CO gas concentrations of 72, 73, and 98% were obtained by the pellets containing coke of 10.0, 12.3, and 20.0% respectively.
- 4) In the case of the pellet containing charcoal, it was almost the same as in the case of coke's pellet described above, but concentration of CO gas was markedly increased in the temperature range from 700 to 1 000°C. It is noted that charcoal's pellets indicated good reduction degree in the range of low temperature, compared with coke's pellets.
- 5) As the charcoal contents of pellet were increased, however, the compression strength become lower and the significant behavior of reduction at low temperature did not appear clearly.

(Received Mar. 3, 1972)

1. 緒 言

ペレット生産の進歩として炭材を混合するものが各所で研究されている。著者らはこのことについてかなり以前より研究し、つぎのような6報告を出している。

すなわち、磁硫鉄鉱を結合剤とするペレットの実験で、脱硫をよくするために5~10%のコークス粉を混合して球状とし、それを焼成してSの低いペレットを作り、その際、その金属鉄を定量して40%あるのを認め、コークス混合ペレットが有用であることを知った^{1)~3)}。またヅングン鉄鉱および硫酸滓を原料として、コークス混合ペレットを作り、金属鉄含有量も高く、強度の大であることを報告した⁴⁾⁵⁾。その後、海綿鉄の新製造法についても報告した⁶⁾。

その間、神谷、大場ら⁷⁾はコークス混合ペレットについて適正添加量と焼成雰囲気の影響についての一連の研

究を行ない、一方国井・西田・北村ら⁸⁾もコークス混合ペレットから得た還元ペレットの物理的性質について報告し、また還元速度が大きく、機械的強度は炭材添加量によつていちじるしく相違することを指摘した。その後固体還元剤としてコークス・無煙炭、褐炭などを使用したものが数多く報告されている^{9)~11)}。しかしながらこの分野において、従来から還元性にすぐれ、かつ硫黄含有量が少ないことで知られている木炭についての研究は田中・木下・尾沢¹²⁾が転炉ダストペレットの固定相還元で、外挿法で使用した結果を報告している以外にはほと

* この論文でペレットと称しているのは、実際には圧縮成型した円柱状のサンプルであるが、これは固体炭素材内挿の影響を調べるに際して試料ペレットに含まれる混合粒子の分布状態ならびにペレット自体の密度の均一性を考慮した結果、敢えて上記の成型方法をとつたためである。

** 昭和47年3月3日受付

*** 富山大学工学部

**** 富山大学工学部 工博

んど見当たらない。

著者らは木炭について詳細に検討した結果、他の還元剤と比較して還元性が良好であることがわかったが、これは木炭が含有する揮発分（水素をも含めて）が原因であると考え、本報告ではこれらの点を検討すると同時に、木炭混合ペレットの還元性状について、コークス混合ペレットと平行実験を進めて比較検討しながら、光学顕微鏡、X線マイクロアナライザーなどを用いて観察し、得られた還元ペレットの機械的性質、残留炭素などについて若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および実験装置

供試材は Table 1 に示したゾンゲン赤鉄鉱と Table 2 に示した工業分析値を有する木炭およびコークスを、予備実験ではそれぞれ 150~200, 200~250, 250~300 メッシュの 3 水準の粒度に、本実験では 250~300 メッシュの粒度に乾式篩別法によつて調整したものを用いた。炭材混合量を予備実験では 1, 5, 10, 15, 20% の 5 水準に、本実験では 10, 12, 20% の 3 水準* に選んで十分混合したのち、重量比で 10% の水に 1% のベントナイトを添加して、膠状化した溶液を加えてよく練つたものを 7.0 g 取り、直径 15 mm の円柱形タブレットに圧縮成型した。成型方法は内径 15 mm の円筒ダイに粉体試料を充填し、上下ダイによつて加圧した。成型圧力を予備実験では 50, 100, 200 kg/cm² の 3 水準で、本実験では 100 kg/cm² でおのおの 1 min 油圧保持後に、ダイスから取り出した。成型したペレットは数日間自然乾燥したのち、110~120°C で 2 hr 乾燥したものを、真空デシケーター内に貯えて実験に供した。

Table 1. Chemical analysis of hematite ore (%).

Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	S	P
58.53	3.64	6.92	0.22	0.23	0.07	0.089	0.033

Table 2. Value of proximate analysis of carbon materials (%).

Kind of carbon material	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
Charcoal (black)	4.23	15.32	78.16	2.29
Coke (cupola furnace)	0.68	1.93	79.61	17.78

* 12% をねらつたものが、実際にはコークスの場合 12.3%、木炭の場合 12.6% となり、その差の影響が無視できないと考えられるので、以下の結果と考察の章では 12.3% および 12.6% の数値を用いて論ずる。

焼成は横型シリコニット炉を用いて、Al₂O₃ 98% の耐火セメント製のボート状トレーにペレット 3 個のをせて挿入し、アスピレータで吸気したのち、濃硫酸、シリカゲル、五酸化磷で脱水乾燥した空気を送入して、吸入側コックを締めて装置系の排出側から温度上昇による、あるいは反応によるガス量の増加分だけ排出されるようにした。そして排出側にガスクロマトグラフを連結した。また焼成温度は加熱速度の増減による還元速度の遅れが無視できる領域が活性炭を使った場合で 5°C/min 以下といわれていることから¹⁰⁾、炉温の上昇速度を 330°C/hr の一定速度で行ない、最高 1250°C の昇温サイクルで行なつた。所定温度に達したのち、市販 N₂ ガスを脱酸洗浄系を経由させて 350cc/min の一定流速で通しながら、炉を移動させて、反応管を炉外に取り出し急冷したのち、重量測定、化学分析を行なつた。

2.2 化学分析およびガス分析

還元率を求めるために、焼成ペレットを 3 個とも砕いて、細粉化したのち、全鉄%と金属鉄%を化学分析¹³⁾によつて求め、還元率を算出した。還元率の算出に際しては 2 通りの方法によつた。一つは焼成後のペレットの全鉄%に対する金属鉄%で表示し、他の一つは焼成前のペレットの全鉄重量に対する焼成後のペレットの金属鉄量の比率で表示した。ガス分析はガスクロマトグラフによつた。操作条件は 3 mm φ × 200 mm のカラムに 30~60 メッシュ活性炭と、60~80 メッシュ、モレキュラーシーブを充填し、He をキャリアガスとして、各温度の測定ガス体を 100°C の一定温度条件で分析した。

2.3 顕微鏡組織

組織観察のために、還元率算出の場合とまったく同様な条件で焼成したものを、研磨によつて焼成ペレットの内部構成粒子群の崩壊が起こるのを極力防止するために、減圧下で樹脂に埋め込み、中心部付近で切断、研磨して被研面を得た。

2.4 膨張、収縮

予備実験で焼成時のペレットの膨張収縮性状を調べるために、ペレットの長手方向両端に 17.0 × 17.0 × 0.5 mm の石英板を置き、その外側から石英棒で一定の compression を与えて保持した状態で加熱し、石英棒の一端に差動トランスを接続して、膨張収縮を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 予備実験結果

炭材の配合量によるペレットの物理的性質の変化を調べるために、成型圧力を 100 kg/cm²、1 min の条件で、いろいろその配合量を変化させたペレットを作り、真比

Table 3. Effect of the content of carbon materials on the physical property of dry pellets.

Sample	Sampling weight of pellet (g)		True specific gravity (g/cc)	Bulk specific gravity (g/cc)	Porosity (%)
	number of article	total weight			
contained 1% charcoal	3	19.30	4.61	4.04	12.42
5%	2	19.94	4.32	3.35	22.49
10%	3	19.37	3.88	2.83	27.08
15%	3	19.04	3.62	2.43	32.80
20%	3	19.10	3.29	2.14	34.99
contained 1% coke	3	19.19	4.68	4.17	10.92
5%	3	18.39	4.40	3.83	12.91
10%	3	18.76	4.13	3.49	15.52
15%	3	19.35	3.90	3.16	18.93
20%	3	19.11	3.72	2.93	21.24

Table 4. Effect of particle size and pressure of compression press on the physical property of pellet contained 20% coke.

Particle size (mesh)	Pressure of compression press (kg/cm ²)	Total weight of pellets (g)	True specific gravity (g/cc)	Bulk specific gravity (g/cc)	Porosity (%)
150~200	50	17.52	3.660	3.10	15.17
//	100	18.82	//	3.22	12.02
//	200	18.82	//	3.33	8.95
200~250	50	17.82	3.665	2.92	20.20
//	100	18.96	//	3.04	17.09
//	200	20.47	//	3.18	13.28
250~300	50	17.68	3.685	2.84	22.89
//	100	19.00	//	2.97	19.25
//	200	20.34	//	3.14	14.80

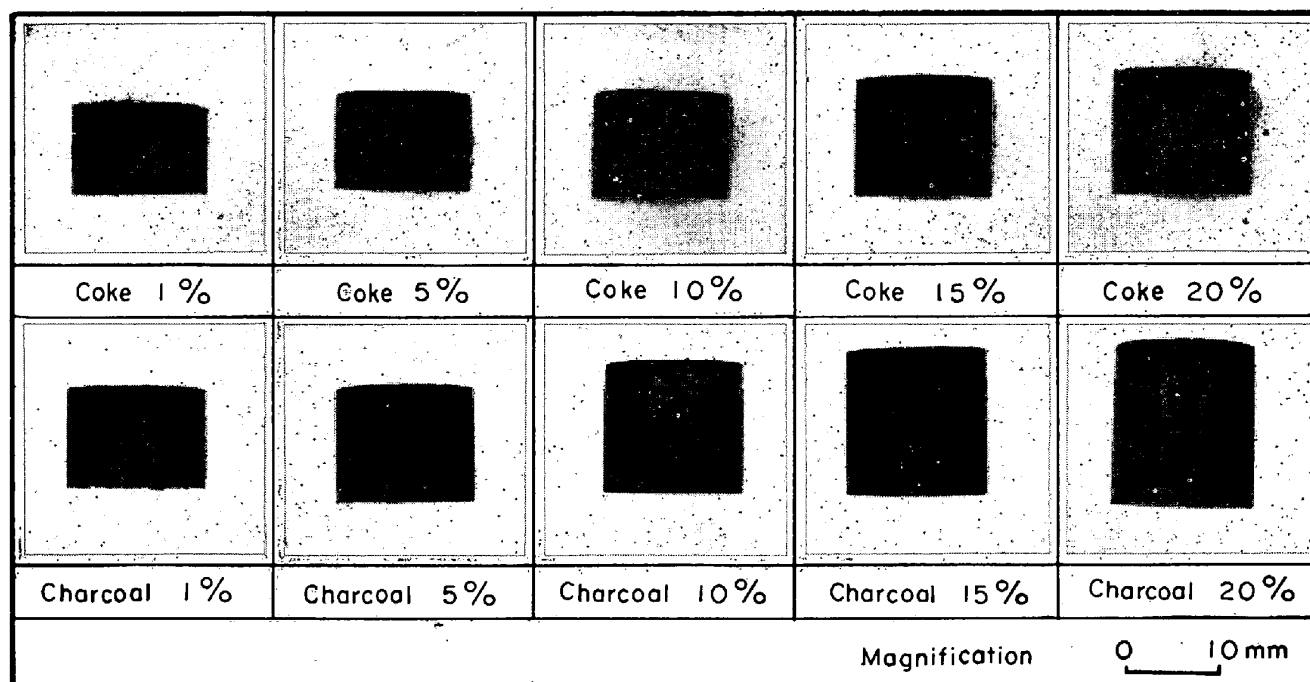


Photo. 1. Relation between external appearance and carbon material's content of green pellet.

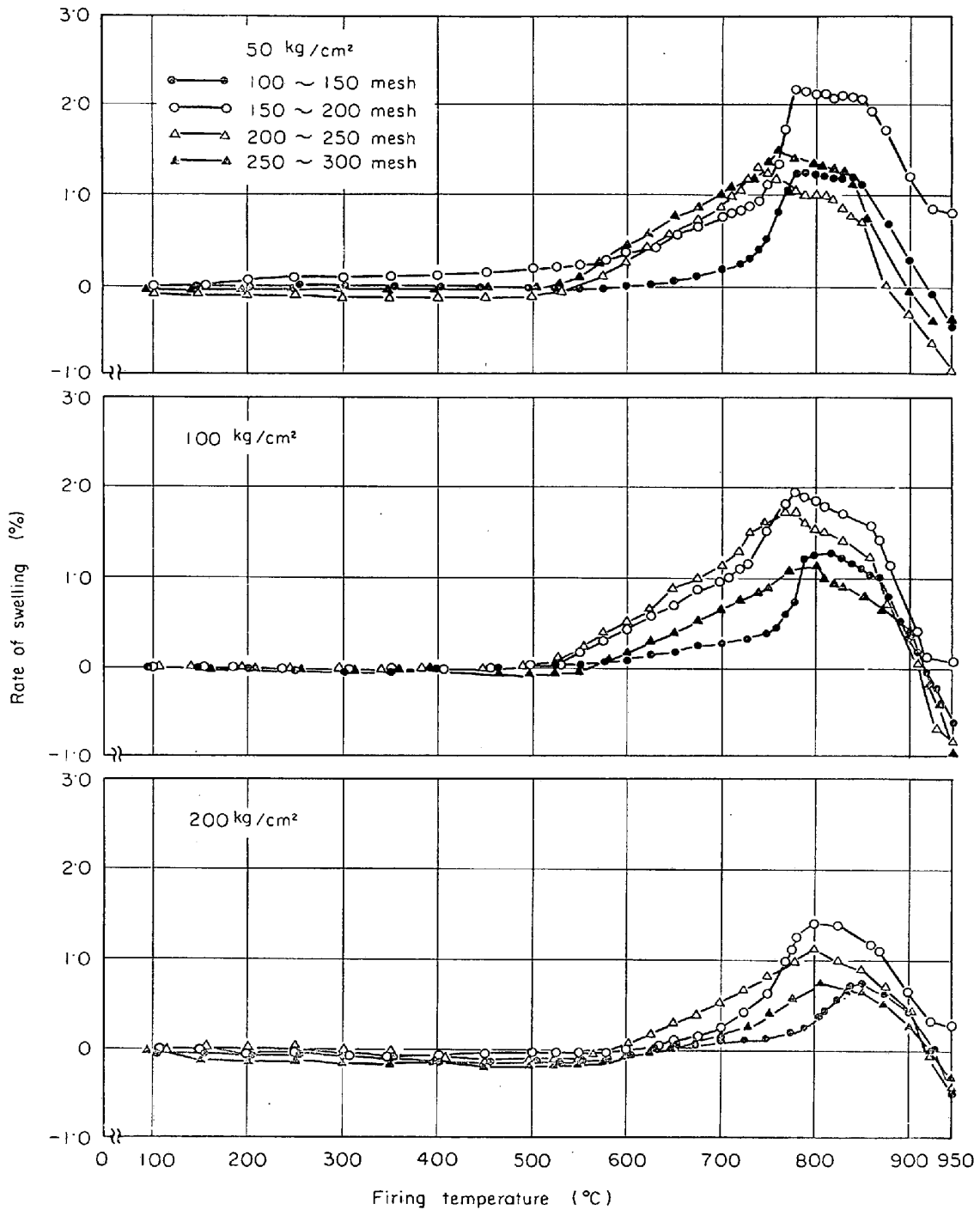


Fig. 1. Relations between swelling rate and elevated temperature on firing.

重、見かけ比重をそれぞれピクノメーターおよび水銀法で測定し、気孔率を求めた。その結果を Table 3 に示す。炭材配合量を増加させるに従つて、見かけ比重が減少する。これと同時に前述のダイスを用いて圧縮するためペレットの外径寸法には差を生じないが、長手方向に差異を伴う。この様子を Photo. 1 に示す。

Table 4 は鉄鉱石およびコークスの粒度と成型圧力を変えた場合の気孔率の変化を示す。

つぎに粒度および成型圧力を変えた場合の膨張収縮について、熱膨張計によつて測定した結果を Fig. 1 に示す。Table 4, Fig. 1 はすべて 20% コークス混合ペレットについてのみ行なつた。粒度と成型圧力によつてペレットの気孔率が大きく影響されることはもちろんのことであるが、一般的にはウスタイト生成域に符合する 550°C 前後から膨張しはじめて、800°C 近辺で最高に達したのち収縮を示す。そしてこの変化は成型圧力が大き

くなるに従つて、膨張の開始温度が次第に高温側へずれて、膨張率も減少する。圧縮成型圧力を増加させて緻密な粒子構成をしたものほど、加熱による影響が少なくなつてくると考えられる。また粒子粒度の影響としては、いずれの成型圧力の場合でも 150~200 メッシュのペレットが最も大きな膨張率を示している。けれどもその他の粒度のものについては明確な相関関係を示さず、本実験では 150~200 メッシュを避けて、反応性をできるだけよくするために、粒度を 250~300 メッシュとし、成型圧力を 100 kg/cm² とした。

3.2 昇温焼成時における還元性状

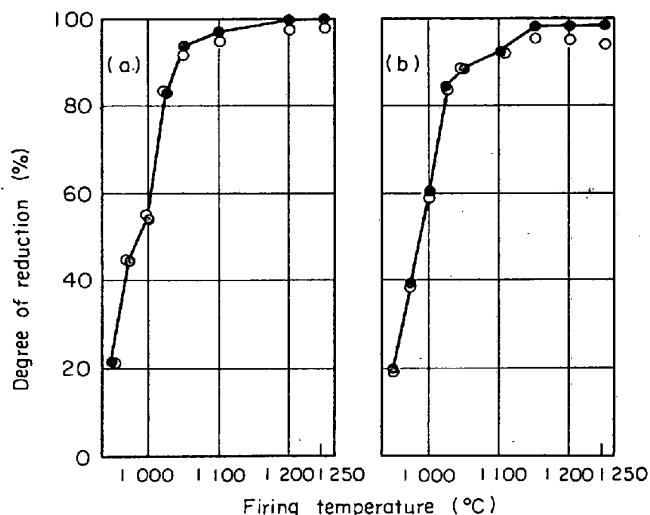
所定温度から急冷して得たペレットの化学分析から求めた還元曲線を Fig. 2, Fig. 3 に示す。

Fig. 2 (a) はコークス 12.3% 混合ペレットの還元曲線である。970°C 以上から金属鉄の生成が急激に開始されて、1200°C 前後で 70% 程度のレベルに達する。

Fig. 2 (b) は木炭 10.0% および 12.6% 混合したペレットの還元曲線である。木炭 10.0% の場合でも 1050°C 付近までの還元初期での金属鉄の生成はコークス 12.3% 混合ペレットより多く、低温領域での還元性が非常によいことを示している。

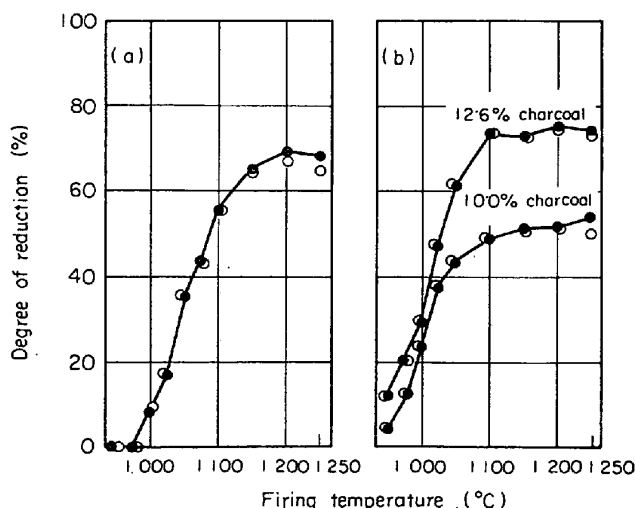
Fig. 3 (a), (b) はコークスおよび木炭をそれぞれ 20.0% 混合したペレットの還元曲線である。他の研究者ら¹⁴⁾によつても確かめられているが、木炭、コークスいずれの場合においても炭材混合量を増加させると、還

元の初期段階で高い還元率を示すようになる。そして Fig. 2 (a), (b) で認められた木炭の還元優位性は炭材混合量の増加によつてほとんどなくなり、1100°C 以上



(a) 20.0% coke contained pellet.
 (b) 20.0% charcoal contained pellet.
 ●; reduction degree expressed metallic iron % per total iron % after firing.
 ○; reduction degree expressed metallic iron weight after firing per total iron weight of green pellet.

Fig. 3. Relation between degree of reduction and elevated temperature during the firing of pellet.



(a) 12.3% coke contained pellet.
 (b) 10.0%, 12.6% charcoal contained pellet.
 ●; reduction degree expressed metallic iron % per total % after firing.
 ○; reduction degree expressed metallic iron weight after firing per total iron weight of green pellet.

Fig. 2. Relation between degree of reduction and elevated temperature during the firing of pellet.

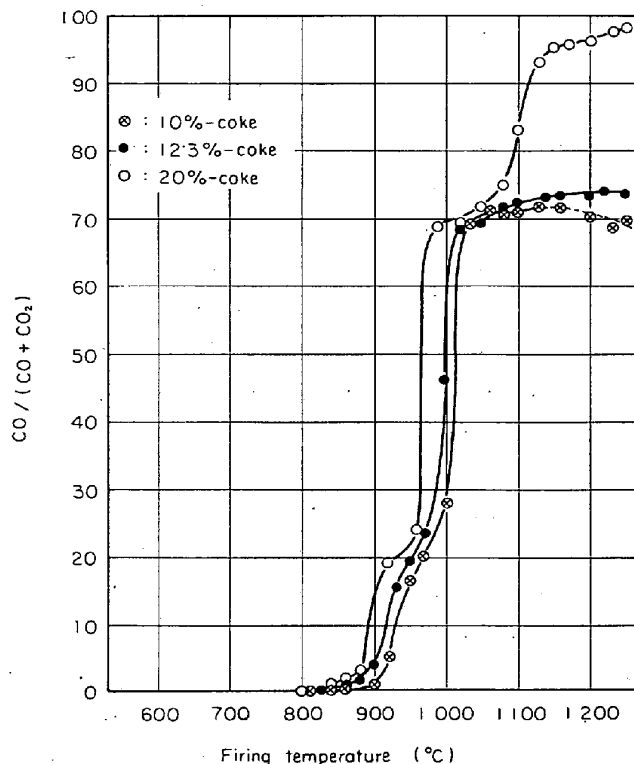
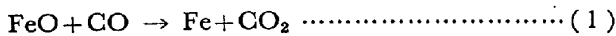


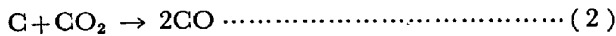
Fig. 4. Change of CO/(CO+CO₂) gas ratio in self-produced gas of pellets.

ではむしろコークス混合ペレットの方がより高い還元率を示しているが有意差を示さない。

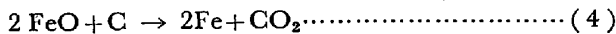
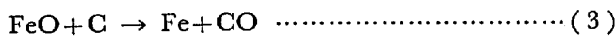
炭材量を増加させることによつて得られた還元性状変化を明確に裏付ける目的で、ガスクロマトグラフを用いて排出ガス中の CO 、 CO_2 の濃度比を測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。Fig. 4 はコークス混合ペレットの場合で、 800°C 前後から CO ガスの生成が認められ、 $880\sim 920^\circ\text{C}$ 付近から急激な増加が起こり、 $920\sim 975^\circ\text{C}$ で CO_2 の増加に基づく停滞のあとに、さらに急激な増加が起こる。そして $980\sim 1020^\circ\text{C}$ 付近で各ペレットの場合とも 70% 程度の濃度比となる。そしてさらに温度が上昇すると、20%混合ペレットでは一時的停滞ののち、ふたたび急激な増加が起こる。この温度域では



によつて生じた CO_2 が過剰のコークスと反応して



に進む間接還元と、



による直接還元反応によつて CO ガス濃度が高められ、雰囲気は 1250°C まででおおよそ 98% に達する。一方 12.3% 混合ペレットでは、含有するコークス分を次第に減じながら反応(1)の平衡濃度付近で停滞してくる。この点において、ペレット表面部では残留Cはほとんどなくなり、反応(2)は阻止される。そのため反応(1)も次第に起こりにくくなってくる。一方昇温条件下においては、反応(1)の平衡分圧は増加するために、 CO ガス分圧の増加方向、すなわち反応(1)の逆方向に反応が進む、そのために生成金属鉄の再酸化現象が起こる。しかしながらペレット内部では表面部に比べて、残留Cの減少に遅れをきたして、表面酸化の時点においてもなお還元がいく分進行する。このことは後で述べる表面溶融の現象と密接な関係があるものと考えられる。10.0%混合ペレットでは極大値を有し、温度上昇によつて CO 濃度の減少が若干認められるが、平衡論的にはこの点での減少は考えられず、そのため点線で示した。

Fig. 5 は同様にして、木炭の場合について示したものである。温度上昇に伴う CO 濃度比の推移はコークス混合ペレットと似たような結果を与えている。とくに 1000°C 以上での濃度変化はごく近似したものである。けれども 1000°C 以下の温度域では、コークス混合ペレットの CO 濃度比に比べて大幅に上まわつた値を示している。そしてガスクロマトグラフにて検知しうる程度の CO ガス発生開始温度もコークスの場合の 800°C より約 150°C 低い。これは木炭がコークスに比べて、より

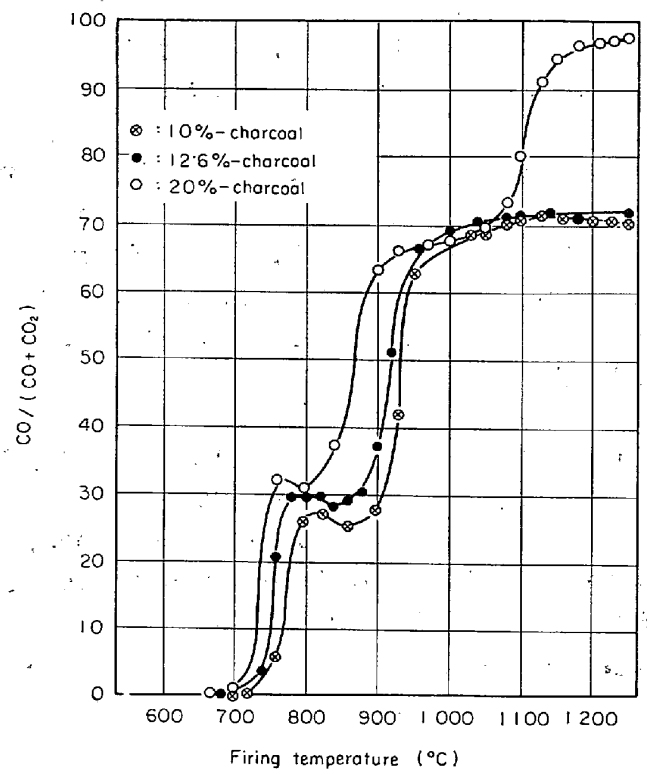


Fig. 5. Change of $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ gas ratio in self produced gas of pellets.

活性であること以外に木炭中に含まれる大量の揮発分 (Table 2) が関与したためであり、著者らは未報告であるが、活性炭混合ペレットを作り、性状を調べた結果、活性炭ではこのような低温度域での CO/CO_2 濃度の増加は認められなかつた。

ガスクロマトグラフによつて得た木炭およびコークス混合ペレットの焼成時排出ガス中の CO 濃度比の低温度域での相違が、Fig. 2 で示した木炭の低温での還元優位性をもたらした原因であると考えられる。

以上昇温時において、温度をパラメータとして雰囲気ガス組成と、その時点で得られたペレットを急冷して、化学分析から得られた還元率とを対比したけれども、この際、排出ガス補集位置でのガス濃度は当然反応管内雰囲気中でのガス生成量とガス拡散とに基づく時間的ずれを生ずると同時に、ガスクロマトグラフによるガス分離時の温度を 100°C としたために、温度低下に基づくガス組成の変化がまず考えられる。この点に関して、Fig. 6 に示すごとく確認試験をした。すなわち、反応管内に 20% 木炭混合ペレットに含まれる木炭と等量の木炭のみを挿入して定速昇温し、排出ガス補集位置でのガス濃度比と標準状態での $\text{C}+\text{CO}_2=2\text{CO}$ の平衡濃度¹⁵⁾ を同温度で対比した結果である。時間的ずれおよびガス体の温度降下に伴う組成変化は理論ガス組成に対する実

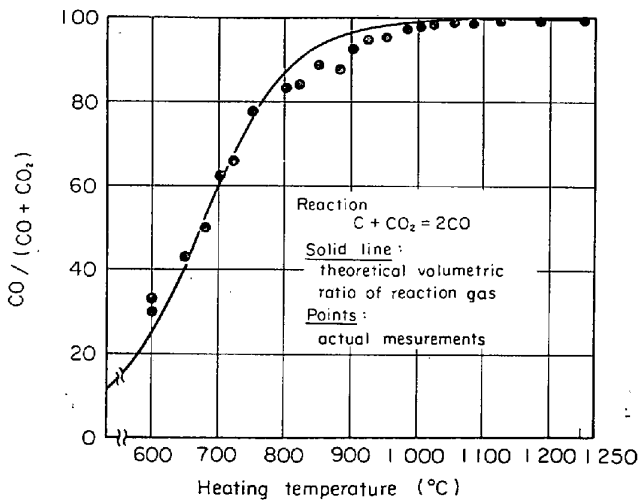


Fig. 6. Comparison of CO concentration in combustion gas obtained from burning charcoal alone and that in theoretical gas equilibrium.

測ガス組成の遅れ、および差となつて示されるはずである。理論ガス濃度曲線の変曲点、すなわち速められた反応が次第に遅くなるその前後において、おおよそ3~4%の誤差を生じることが実測された。けれども炭材が相違することによつて起こる同温度での生成ガス排出速度の差から、かりに3~4%の誤差が生ずるとしても、なおかつ、Fig. 5, Fig. 6で示された低温度側での差が大きいといえる。また還元曲線との対比にあつて、ペレットの冷却過程での反応の進行が若干あることも否定できないが、移動式の加熱炉を使つて所定温度から直ちに反応管を大気中に放冷し、雰囲気をN₂気流に切り換えたことによつて、還元反応の進みを阻止することができたものと考えている。

また炭材混合量が少ないペレットでは、還元終期において $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ による補給が十分されないために、ペレットの再酸化が起ることについてはすでに述べたが、再酸化が起ると、ペレット表面で溶融現象が起こる。そしてボート材の相互的な吸着、拡散が激しくなる。このことはCO₂のCOに対する比率の増加と一致し、CO₂の増加によつて外層の溶融現象が容易になるのだとJ. A. INNES¹⁴⁾らが指摘している。この吸着、拡散はAl₂O₃系のボート材では純度を高めかつ緻密な材質にすることで相当少なくすることができるが、溶融現象が起こるかぎり完全に防止することができない。このためにFig. 2, Fig. 3で示した重量を加味した還元率表示での還元終期におけるデータのバラツキが生じたものと考えられるが、焼成時の重量変化 (Fig. 7) ととくに明確な関係は得られなかつた。

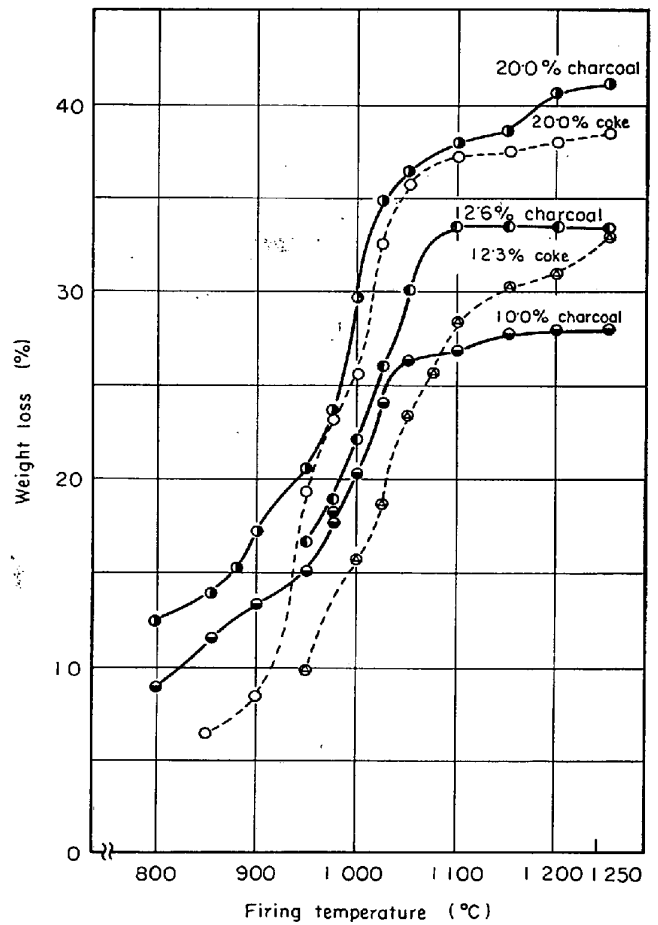


Fig. 7. Weight loss of pellet after firing.

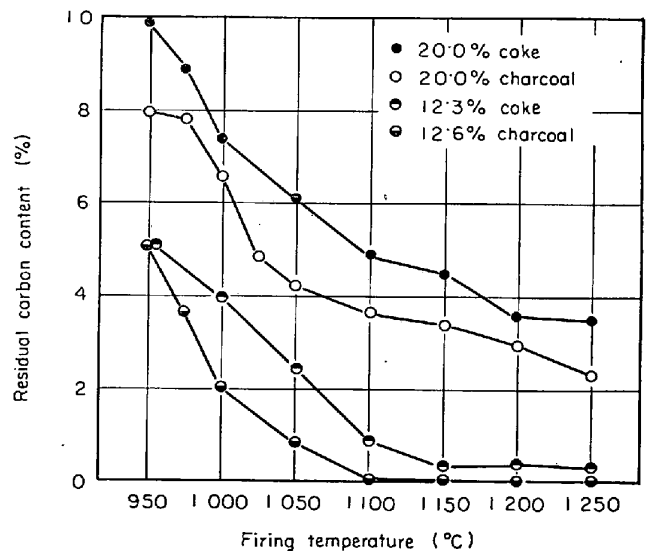


Fig. 8. residual carbon content of fired pellet in relation to firing temperature.

3.3 還元ペレットの残留炭素

学振迅速容量法によつて全炭素量を測定した結果をFig. 8に示す。低温度域で、12.3%コークス混合ペレット

トに比べて、12.6% 木炭混合ペレットの方が C の消費が急激であったことを示している。しかし 20% 混合ペレットでは木炭とコークスによる相違は認められず、むしろ測定開始以前の温度域で生じたと考えられる量的な差が測定全域にわたってそのままもちきたされている。

3.4 還元ペレットの強度

油圧式圧縮機を用いて、比較的定速度で加圧して還元ペレットの圧潰強度を測定した結果を Fig. 9 に示す。炭材混合量を増加させると、圧潰強度は減少する。

木炭 10.0% 混合ペレットでは 1100°C 付近から急激な強度増加が起こり、1250°C から冷却したものは 200 kg/cm² の圧潰強度を示す。12.6% 木炭混合ペレットでは 10.0% 混合したものに比べて強度レベルがかなり低く、1100°C 以下ではまったく強度を示さない。20.0% 木炭混合ペレットでは低温度での swelling がいちじるしく、1100°C 以上で高い還元率を示すペレットでも一定強度を示さない。そして 1200°C から外層鉄殻が形成されて、形状は維持されるけれども、圧縮荷重下での扁平化がいちじるしく、鮮明な破断点を示さない。

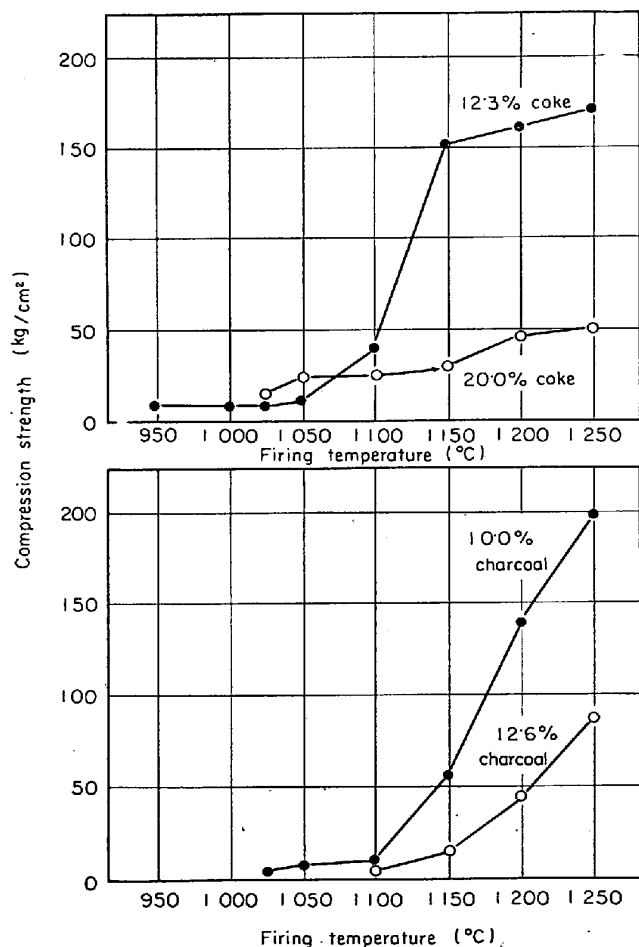


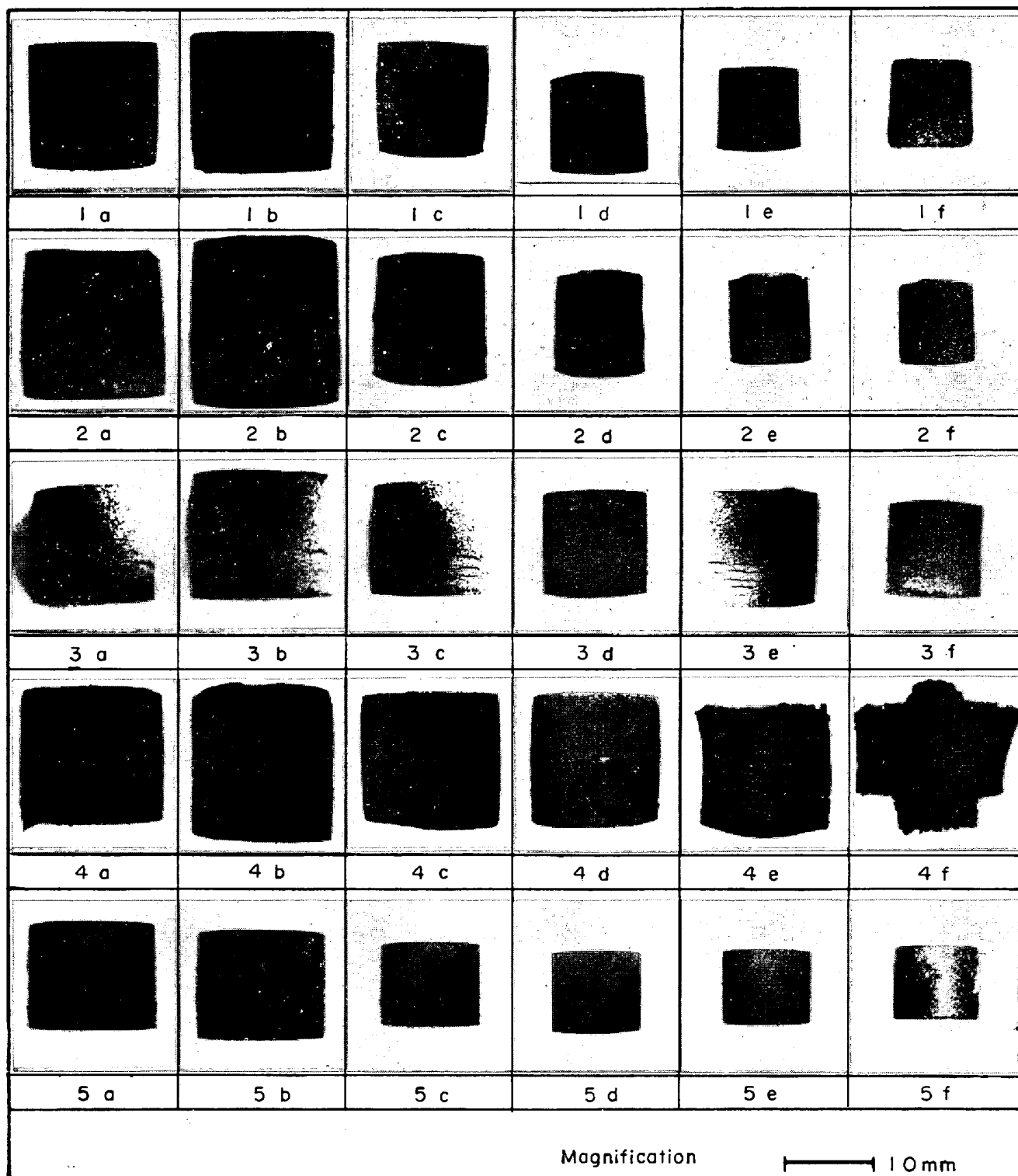
Fig. 9. Compression strength for fired pellet in relation to firing temperatures.

一方 12.3% コークス混合ペレットでは 1100~1150°C で急激な強度の増加が起こり、1150°C 以上の温度では徐々に増加して、木炭混合ペレットに比べて、強度が急激に増加する温度区間が非常に短い。20% コークス混合ペレットでは 1250°C でおおよそ 50 kg/cm² の強度のものが得られた。

コークス混合ペレットに比べて、木炭混合ペレットの強度レベルが低いのは、還元前の木炭粒子の体積が大きく、ペレットが木炭粒子によつて占められる割合がかなり大きく、そのために還元によつて生成する気孔の増加が温度上昇とともに進む焼結から得られる気孔の減少よりもはるかに大きくなるためと考えられる¹⁶⁾。そのために還元曲線の急な温度区間ではほとんど圧潰強度を示さず、還元が相当進行して還元曲線がゆるやかになった点から急激な強度増加が認められる。そしてまた、10.0% 木炭混合ペレットでは予想外に高い圧潰強度を示す。これは金属鉄粒子間の結合による強化とは異なつて、炭材がほとんど完全なまでに消滅すること、およびウスタイトの再結晶化によつて得られる。

3.5 還元ペレットの外観形状変化

Photo. 2 に焼成後の外観形状変化を示す。炭材混合量の少ないペレットでは 1250°C で外層の溶融現象が起こるのに比べ、木炭 20.0% 混合ペレットでは 1200°C から外層鉄殻が形成される。ペレットの一端の外層鉄殻が開放された形になっているのは、ペレットをトレー上に 3 個配置したため、ペレット同志が接する面では殻の生成が起こらず、雰囲気と接する表面でのみ形成される。外層鉄殻は非常に大きなボイドとクラックを有し、金属鉄粒子間でかろうじて結合が保たれているために、外力によつてたやすく崩壊する。殻の内部は過剰の木炭粒子の存在によつて金属鉄結晶間の結合はほとんど認められない。1250°C に昇温すると外層鉄殻の内部にさらに中空鉄殻を形成するのが認められる。木炭混合量の低いペレットではまったく鉄殻の形成が認められず、表面で溶融現象が起こるのに対して、木炭混合量を増加させて、還元率を高めたペレットにおいてのみ鉄殻が形成されること、またコークス混合量を 20.0% まで増加させたペレットでは 1250°C でも鉄殻の形成が認められないことから、すでに炭材外挿法に関する 2~3 の報告¹⁷⁾¹⁸⁾において 1250~1300°C で形成される鉄殻の生因と考えられている低融点末還元物の溶融に起因するものとは考えられず、鉍石粒子に対する炭材粒子の占める体積比に密接な関係があるものとする。外側表面の炭素粒子が雰囲気ガスとの反応によつて消費され、還元によつて生成した金属鉄粒子密度が焼成の進行に伴う収縮作用の手



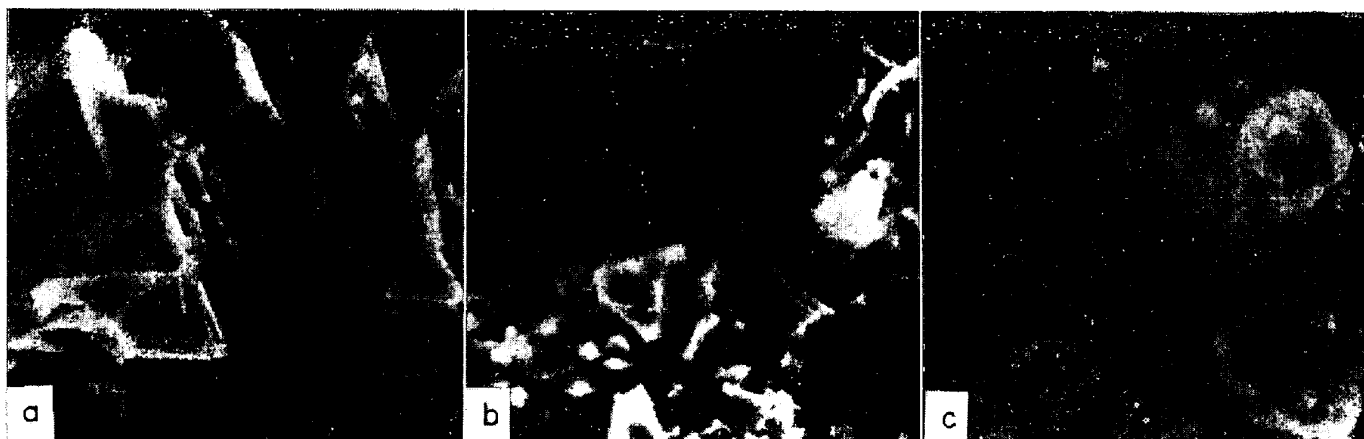
Pellets contained (1) 10.0% charcoal, (2) 12.6% charcoal, (3) 12.3% coke, (4) 20.0% charcoal, (5) 20.0% coke, The pellet was fired (a) at 950°C, (b) at 1000°C, (c) at 1100°C, (d) at 1150°C, (e) at 1200°C, (f) at 1250°C.

Photo. 2. External appearance of firing pellets containing coke or charcoal.

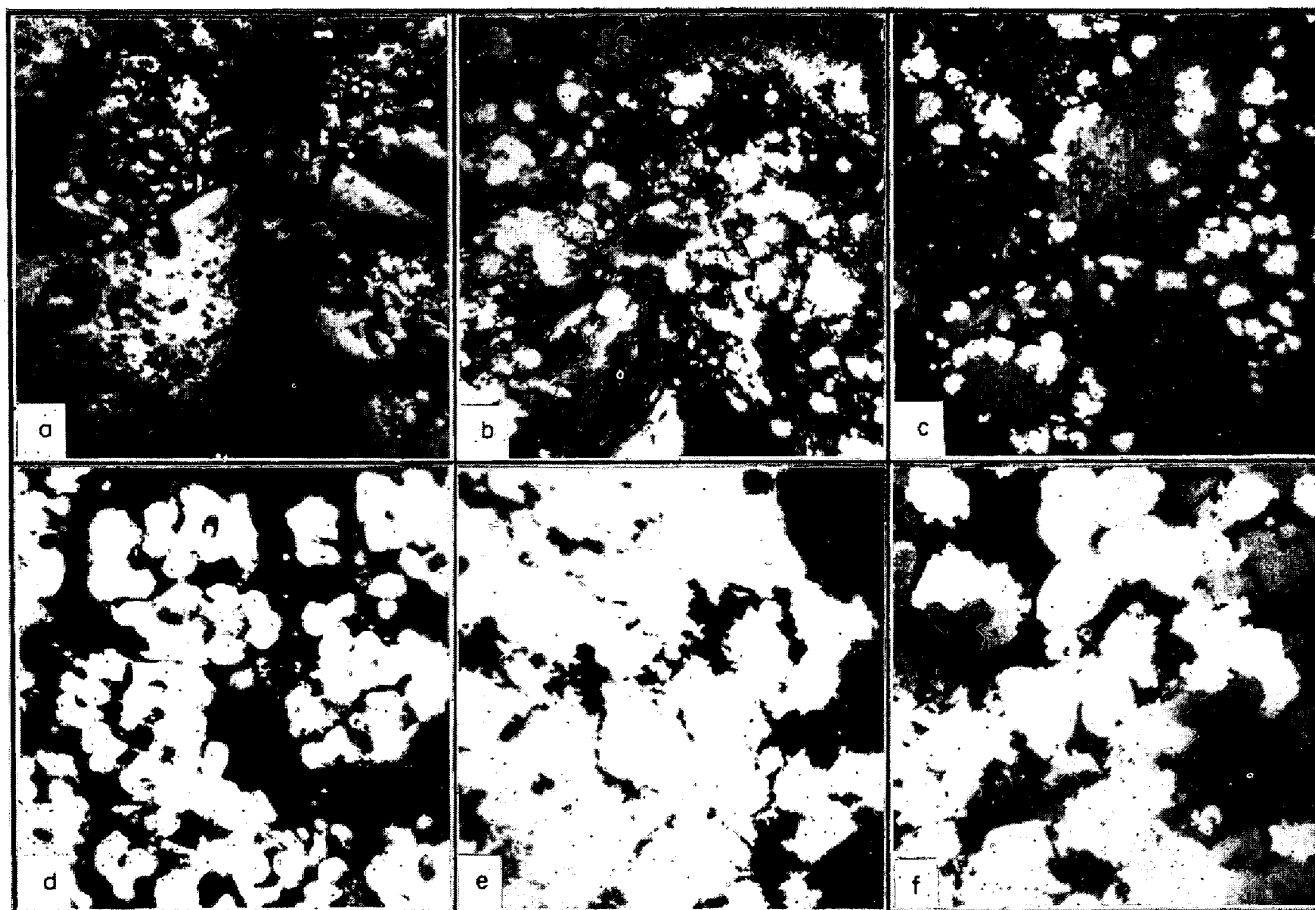
助けにより高められて、粒子間の結合が進むが、内部では炭材粒子に対する金属鉄粒子密度が比較的低いままでは維持されるために、金属鉄粒子間の結合が妨げられていることに原因がある。

Photo. 3はコークス 10.0, 12.3, 20.0% 混合ペレ

ットを1250°Cまで焼成した場合のペレット外表面の二次電子像である。10.0%ペレット表面では未還元物あるいは再酸化物が焼成中に一部熔融して、冷却過程での再結晶構造を示しており、金属鉄の存在は認められず、空孔もほとんど存在しない。12.3%混合ペレットでは粗大化



(a) contained 10.0% coke. (b) contained 12.3% coke. (c) contained 20.0% coke.
 Photo. 3. Secondary electron image of EPMA ($\times 1000$) showing particle formation of pellet surface fired at 1250°C .



(a), (b), (f): contained 12.3% coke. (c), (d): contained 20.0% coke. (e): contained 10.0% charcoal.

Photo. 4. Microstructure of pellet after firing. White: metallic iron, Whitish gray: ferrous oxide ($\times 400$)

した未還元物あるいは再酸化物の結晶と生成金属鉄結晶との混在模様を呈する。そしてマクロ的には表面光沢を有して、pockmarked face 状の熔融再結晶面を形成する。20.0% 混合ペレットでは大部分が生成金属鉄となり、大きな空孔を有した金属鉄粒子の結合組織が観察され、ペレットの冷却過程での熔融再結晶化はまったく認

められない。

3.6 還元ペレットの顕微鏡組織

ペレット内部のヘマタイト鉱石粒子が自己発生ガスおよび混合炭材によつて還元される過程を顕微鏡的に観察し、その組織的变化を調べた。

昇温焼成の初期段階では、出発炭材粒子のまわりに生

成ガスに起因したボイドが発達して、ヘマタイト粒子表面で porous かつ凸凹に富んだウスタイトの生成と微細な金属鉄結晶の生成が起こる (Photo. 4 a). ウスタイトにまで還元された鉱石粒子自体は内部的には緻密なままで還元されたものもかすかながら認められたが、その大部分は多孔質なものとなり、表面的にも非常に細かく入り込んだものとなる。またウスタイトの結晶成長は出発鉱石粒子の内部へと次第に進行すると同時に金属鉄の微細結晶が細かく入り込んだウスタイト結晶粒子群の表面先端部分で発生して (Photo. 4 b), おおよそ 1000°C 付近まで温度上昇とともに、発生する金属鉄微細結晶の増加が認められ、そして、これら金属鉄結晶は個々に結晶成長が進む (Photo. 4 c). やがて成長した金属鉄結晶は porous なウスタイト粒子表面部で接合して粒子内部のウスタイト相は金属鉄結晶で取り囲まれた形をとる。そして焼成の進行とともに金属鉄結晶はさらに粒子中心部のウスタイト相へ、いわゆる topochemical な進行を示す (Photo. 4 d).

20.0%混合ペレットで認められるごとく、炭材混合量が十分であれば、Photo. 3 (c) の EPMA 像で示したように、出発鉱石粒子全体が金属鉄結晶となり、さらに 1200~1250°C の温度域で近接する金属鉄結晶と接合して、空孔に富んだ金属鉄結晶群の組織となつて、内部的には Photo. 4 (e) のようになる。12.5% 以下の混合ペレットの場合、既述のように、焼成還元初期では金属鉄結晶成長が行なわれるけれども、残留炭素量の減少によつて還元反応が阻止される。一方、温度は依然として上昇するために、酸化雰囲気へと移行してウスタイトの安定領域に入る。そのために 1150°C 近くから巨視的にペレット表面層から内部へとウスタイトの再結晶化が急激に開始されて、組織的には還元によつて生成した金属鉄、ウスタイトさらにウスタイト再結晶粒が認められるようになる (Photo. 4 f).

4. 結 言

ヘマタイト鉱石に木炭およびコークスを配合して混合ペレットを作り、330°C/hr で昇温焼成して、自己発生ガス雰囲気中で還元を行なわせた。その際のペレットの還元性状および得られたペレットの顕微鏡組織、機械的

性質、残留炭素などを調べた結果を総括すると、

(1) 炭材混合ペレットの焼成において、自己発生ガスを有効に使えば、炭材を 20%程度混合することで、還元が十分に進んだ金属化ペレットを得ることができる。

(2) しかし、330°C/hr の焼成温度上昇下では、間接還元反応が還元を支配する区間が長く、炭材混合量と焼成初期の気相中の O₂ 量とを適当に選択することが必要である。

(3) 木炭混合ペレットをコークス混合ペレットと比較すると、10% 程度の混合ペレットでは低温域で還元優位性を示す。これは木炭中の揮発分が影響して、同温度域で高い CO 濃度を与えることによるものと考えられる。

(4) しかし、木炭配合比を増加させると、焼成時の膨張収縮変化が大きくなり、圧潰強度も低下する。そして低温域で示された還元優位性が次第になくなる。

文 献

- 1) 森棟, 池田, 山崎: 学振製鉄 54 委—246, 1952
- 2) 森棟, 池田: 鉄と鋼, 40 (1953) 3, p. 178
- 3) 森棟, 池田: 鉄と鋼, 40 (1953) 12, p. 1101
- 4) 森棟, 島崎, 今田: 日本鉄鋼協会北陸支部講演, 1968, 講演概要集
- 5) 森棟, 島崎, 今田: 富山大学工学部紀要, 1969
- 6) 森棟, 浅村: 日本鉄鋼協会北陸支部講演, 1970, 講演概要集
- 7) 神谷, 大場: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 244
- 8) 国井, 西田, 北村: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 14
- 9) 国井, 西田, 北村, 岡本: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 412
- 10) 神谷, 大場, 郡司: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 413
- 11) 李, 館: 鉄と鋼, 57 (1971) 3, p. 465
- 12) 田中, 木下, 尾沢: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 197
- 13) 日本学術振興会第 19 委, 鉄鋼化学分析全書
- 14) J. A. INNES: J. Metals, 15 (1963) 4, p. 294
- 15) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry. 4th edition, 1967
- 16) 田中, 木下, 尾沢: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1166
- 17) 江本, 館: 鉄と鋼, 56 (1970) 10, p. 1301
- 18) J. P. HANSEN, N. B. MELCHER, and M. M. FINE: J. Metals, 13 (1961) 4, p. 314