

(討 3)  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系ペレットの溶融をともなり高温還元について

川崎製鉄技術研究所

○佐々木晃

片山英司

工博 荒谷復夫

工博 岡部俠児

## 1. 緒言

高炉での鉄鉱石の還元はシャフト下部までは、固体のガス還元として進行し高温の炉床部では溶融体のガスとコークスによる還元が起る。この二つの領域の間では鉱石の溶融と還元が同時に進行する。この中間領域の位置と大きさは、高炉の生産性や安定性を定める重要な因子となるが還元と溶融の間の相互の関係については十分明らかにされていない。そこで本報告では比較的単純な系として $\text{CaO/SiO}_2 = 0.5, 1$ の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の試薬ペレットを高温において $\text{H}_2\text{-N}_2$ ガスで還元し、還元とともに溶融量の変化、生成溶融体の組成、生成溶融体の還元におよぼす影響など溶融をともなり高温還元を検討した。

## 2. 実験方法

$\text{CaO, SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ の試薬を混合焼成後粉碎し、5mm $\phi$ のペレットを作りふたたび $1200^\circ\text{C}$ 、1hr空气中で焼成した。 $\text{CaO}$ と $\text{SiO}_2$ の重量比は0.5, 1であるが、おもに $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ について検討した。ペレットの化学組成を表1に示す。ペレットの還元は、 $\text{H}_2$ 1%,  $\text{N}_2$ 99%, 870~1160, 1250, 1350 $^\circ\text{C}$ で行った。還元装置は図1-Aの熱天秤を用いた。ペレットは図1-Bのように白金線でしばり、白金容器とともに $\text{N}_2$ 中で試験温度に保持した熱天秤内に挿入しその後還元ガスに切換えた。還元ガスは洗浄し流量は1 $\text{l/min}$ である。実験は還元速度を測定するとともに1250, 1350 $^\circ\text{C}$ 還元については所定還元率に到達後ペレットを水中急冷しつぎのような検討を行つた。

表1. ペレットの化学組成

$\text{CaO/SiO}_2$	T. Fe	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO+SiO}_2$
0.5	54.97	2.81	75.47	21.72
1	55.02	5.77	72.24	21.99

- ペレット断面のマクロ組織, 顕微鏡組織の観察
- Q.T.M. (Quantitative Television Microscope) によるペレットの気孔, 溶融体, 酸化鉄量の測定
- X線マイクロアナライザーを用いた検量線法によるペレット中溶融体の組成分析

また、 $\text{CaO-FeO-SiO}_2$ 系スラグの還元速度を測定しペレットの還元速度と比較した。このスラグ組成は $\text{FeO}$ 4.5%,  $\text{CaO}$ 27.5%,  $\text{SiO}_2$ 27.5%でありスラグをNiルツボ(10mm $\phi$ ×15mm)に入れ、 $\text{H}_2$ 1%,  $\text{N}_2$ 99%, 1250, 1350 $^\circ\text{C}$ で熱天秤により還元した。

## 3. 実験結果

## 3.1 ペレットの還元速度

図2に870~1350 $^\circ\text{C}$ までの還元とともに重量変化曲線を示す。1060 $^\circ\text{C}$ までは、還元温度と

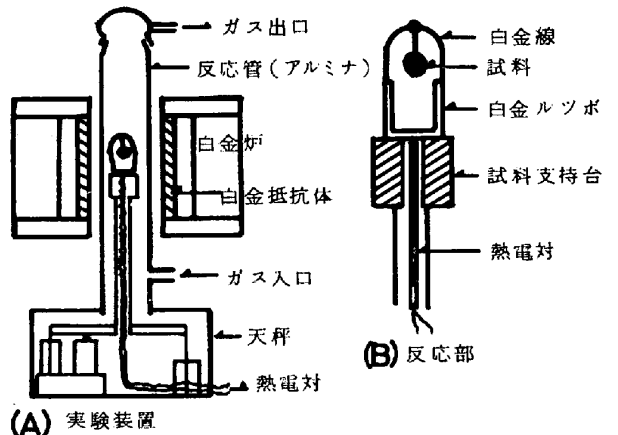
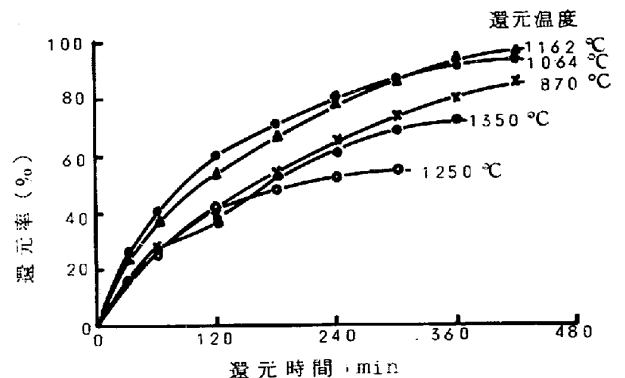


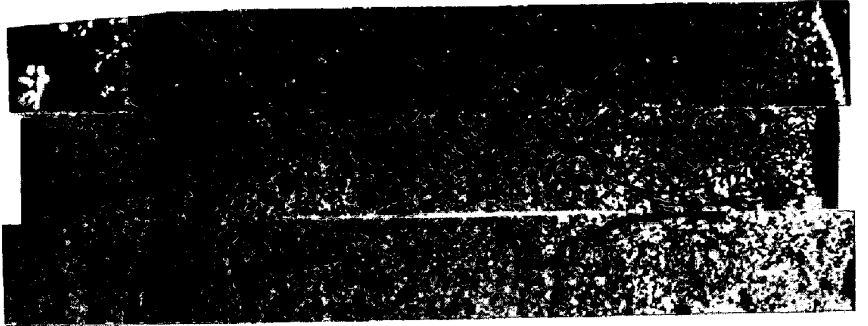
図1. 実験装置の概要

図2. ペレットの還元率の時間変化( $\text{H}_2$ :1%,  $\text{N}_2$ :99%)

ともに還元速度は増加するが、1160°C以上になると溶融体が生じ還元速度は低下する。1250°C還元では、還元率40%以上から表面に金属鉄が生じ還元速度は急に遅くなる。

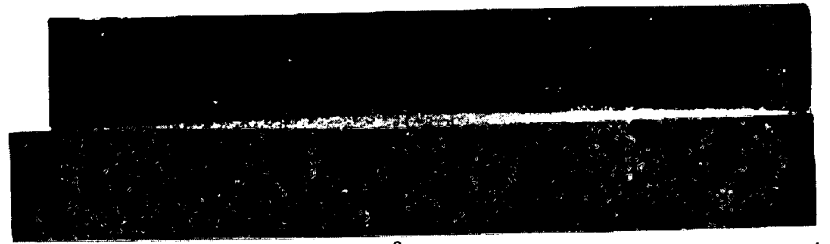
3.2 ペレットの還元過程の組織変化

還元途中のペレットの macros 組織を見ると、1160°C以下では反応はトポケミカルに進む。1250°C還元では、還元率15%までは反応はトポケミカルに進み還元率20%以上ではペレット内部の未還元相は消滅する。写真1に1250, 1350°Cでの各還元率の顕微鏡組織を示す。1250°C還元の場合はつぎのようである。還元が開始すると同時に酸化鉄粒子間に溶融体が生成し、微細な気孔は還元の進行につれて丸く大きく成長していく。酸化鉄粒子は、溶融体に完全にかこまれ丸みを帯び還元とともに大きくなる。ペレット切断面のX線回折によると、酸化鉄は還元の進行とともに  $(\text{Hem}+\text{Mag}) \rightarrow (\text{Mag}) \rightarrow (\text{Mag} + \text{Wustite}) \rightarrow (\text{Wustite}) \rightarrow (\text{Wustite} + \text{金属鉄})$  の順に変化し、Wustite相のみになるのは還元率30%である酸化鉄が2相の場合、酸化度の低い酸化鉄が周辺に存在する。 図3に



CaO/SiO<sub>2</sub>=1, 1250°C還元, 還元率上55%, 中30%, 下15%

1250°C還元, CaO/SiO<sub>2</sub>=1のペレット断面の生成溶融体量, 溶融体/酸化鉄量比の変化を示す。溶融体はペレット周辺で多く、還元の進行とともに表面に溶融体のみが現われ、その量と厚みを増す。ペレット内部では、CaO/SiO<sub>2</sub>=1, 1350°C還元, 還元率上20%, 下15%



CaO/SiO<sub>2</sub>=1, 1350°C還元, 還元率上20%, 下15%

溶融体量, 溶融体/酸化鉄比は還元とともに減少し溶融体が表面に移動することを示す。金属鉄は、還元率40%以上で溶融体の表面に生成し還元率55%



CaO/SiO<sub>2</sub>=0.5, 1250°C還元, 還元率40%

写真1 ペレットの顕微鏡組織

で金属鉄殻を作る。気孔は、還元とともにペレット内部に集まる。CaO/SiO<sub>2</sub>=0.5のペレットは、溶融体量がCaO/SiO<sub>2</sub>=1に較べ多い。1350°C還元の場合は、顕微鏡組織に示すように15%還元で溶融体が著しく増え20%以上で全面溶融体になる。このように100°Cの違いで溶融状態に顕著な差がある。

3.3 還元過程の溶融体の組成変化

図4に1250°C還元, CaO/SiO<sub>2</sub>=1のペレット中の溶融体の組成分析結果を示す。溶融体中のFeは還元とともに増加し、還元率30%までは周辺で高く内部で低いが、還元率55%では濃度

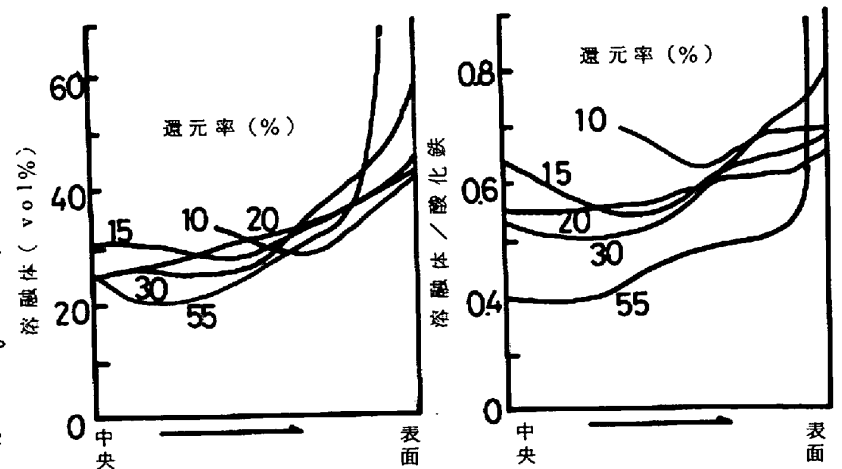


図3 還元過程のペレット中の溶融体, 溶融体/酸化鉄の分布 (Q.T.M.測定結果) (CaO/SiO<sub>2</sub>=1, 1250°C, H<sub>2</sub>=1%)

勾配はなくなる。還元率15%でCaOは周辺に低く内部に高いが、SiO<sub>2</sub>には濃度勾配はない。還元率55%では、逆にSiO<sub>2</sub>に濃度勾配が現われる。このように還元過程でCaO, SiO<sub>2</sub>に濃度変化があるが、CaO/SiO<sub>2</sub>比は、いずれの還元段階でも周辺部で低い。

### 3.4 ペレットの還元速度とCaO-FeO-SiO<sub>2</sub>スラグの還元速度の比較

ルツボ実験を行つたCaO-FeO-SiO<sub>2</sub>系スラグの組成は、30%以上還元したペレットの溶融体の組成とほぼ同じであり30%以降のペレットの還元速度とスラグの還元速度を比較できる。表2にCaO/SiO<sub>2</sub>=1のペレットとスラグについて30分ごとの減量曲線の微分値から求めた単位表面積当りの還元速度を示す。

1250°C, 1350°Cのいずれもほぼ一致した値を示す。1350°Cでは、ペレットも金量溶融体であり溶融体同志の比較になるが、1250°C還元したペレットは固液共存であり、固液共存状態と溶融状態の比較である。

### 4. 考察

#### 4.1 溶融体の増加と酸化鉄の溶解について

1250, 1350°Cともに還元が進むにつれ溶融体の量が増すが、これは固体酸化鉄が還元の見行とともに溶融体中へ溶解するためである。1250°C還元, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.5, 1のペレットにつき、還元途中での各相の重量変化の計算値と測定値を図5に示す。計算値は、CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系およびCaO-FeO-SiO<sub>2</sub>系状態図を用い、FeOが生成するまでは酸化鉄が溶融体と平衡を保ちながら溶解し、FeO生成後は酸素除去分だけ金属鉄の生成と酸化鉄の溶解が起り、各相の分布状態は平衡状態図にしたがつて変化するとして求めた。測定値は、還元途中での急冷

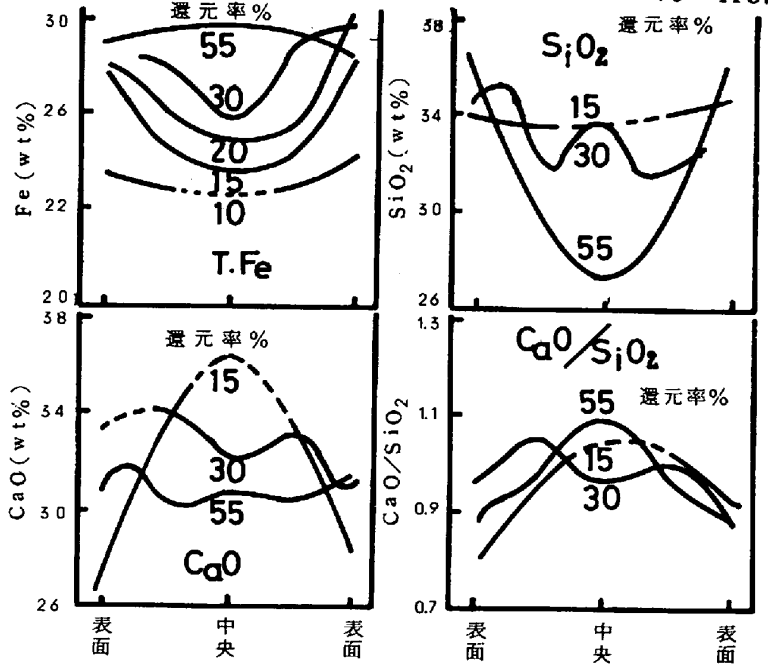


図4. ペレット中に生成した溶融体の成分変化(EFMA測定結果) (1250°C, CaO/SiO<sub>2</sub>=1, H<sub>2</sub>=1%)

表2 スラグとペレットの還元速度の比較

1250°C, H <sub>2</sub> 1%			1350°C, H <sub>2</sub> 1%		
還元率 %	減量速度		還元率 %	減量速度	
	mg / 30min. cm <sup>2</sup>			mg / 30min. cm <sup>2</sup>	
	ペレット	スラグ		ペレット	スラグ
33.9	7.0	7.0	32.7	3.6	9.5
40.5	6.4	5.7	38.4	5.6	6.7
45.9	5.2	4.3	43.8	5.2	5.6
51.1	2.2	3.6	55.7	5.8	4.4
54.3	1.4	3.4	66.2	4.2	3.9

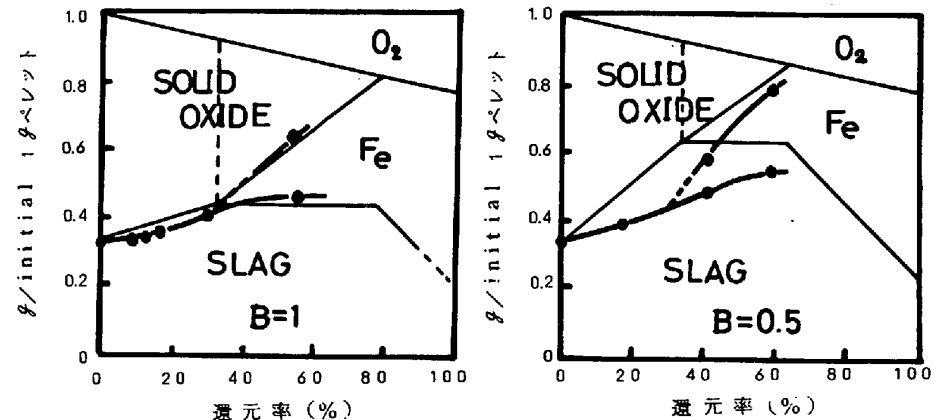


図5. 還元過程でペレット中に生成する相の量的関係の比較

(1250°C, —: 計算値, ●: 実測値)

試料を Q. T. M. で測定した結果である。計算値から、生成する熔融体量は塩基度が 0.5 のほうが塩基度 1.0 より多いことが予想される。塩基度 1 の場合にはペレット中の還元に伴う相変化は平衡変化とほぼ一致しているが、塩基度 0.5 では酸化鉄の溶解がおくれて、生成熔融体量は平衡変化より少ない。これは熔融体の生成には移動、溶解過程が含まれるためと考えられる。還元率 40% 以上では固体酸化鉄はすべて  $FeO$  となり、金属鉄が生成し、全体として平衡変化に近づいている。これは金属鉄の生成する点がペレットの還元速度のおそくなる点と一致し、表面に金属鉄層がでてくるなど、表面での酸素の除去が熔融体中の移動過程に較べて遅くなるためと考えられる。また 1350°C では還元が進むと全面熔融体になるが、これは  $CaO-FeO-SiO_2$  系状態図からも明らかである。図 4 からわかるように熔融体中の  $CaO$  は 15% 還元で周辺に低い濃度勾配を持つ。焼成ペレットと  $N_2$  雰囲気での昇温時のペレット中には成分偏析は認められない。したがって還元初期に各成分の移動があつたか選択的な溶解が起つたことが考えられる。図 4 によると熔融体中の  $Fe$  の変化は還元率が 10→15% までは周辺部が 30→55% で中心部が大きく変化している。これは固体酸化鉄の溶解量がこれらの還元率範囲で大きいことを示す。還元率 15% 以上のペレット内部の  $CaO$  と  $SiO_2$  は  $Fe$  の溶解とともに低下し、塩基度は周辺部、内部ともに変化しない。このことは、15% 以上の還元率での  $CaO$ 、 $SiO_2$  の濃度は、 $Fe$  の溶解に対応して変化するだけで半径方向の移動あるいは拡散はないと考えられる。

#### 4.2 還元機構について

前述したようにペレットの還元速度は 1060°C までは温度上昇につれて増加し、未反応殻モデルで記述できる。しかし、1160°C 以上では熔融体の生成によつて還元速度は低下している。熔融体の生成する温度でのペレットの還元では、還元とともに熔融体が増し気孔をふさぎ細孔内拡散は考えられず、生成熔融体を通して還元が行なわれる。固液共存下の還元の素過程には、熔融体表面での反応、熔融体中の移動過程、熔融体中での固体酸化鉄の溶解および変態の三つの過程が考えられる。熔融体の酸素ポテンシャルすなわち  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  の比は、共存する固体酸化鉄の酸化度により決定される。この固体酸化鉄の酸化度は X 線回折、顕微鏡観察によると表面で低いので、それとともに熔融体中の酸素ポテンシャルも表面に低い勾配を持つと考えられる。熔融体の表面で酸素がとられると酸素はこの酸素ポテンシャルの勾配により移動する。このとき熔融体と共存する固体酸化鉄は熔融体に鉄と酸素を供給する。熔融体の生成をとまらぬペレットの高温還元は、熔融体の還元速度とペレットの還元速度がほぼ同じであることから、固体酸化鉄の溶解と変態の過程は比較的早く熔融体中の拡散あるいは表面反応が律速になる可能性が大きく、生成熔融体の還元への寄与が大きいと考えられる。

#### 5. 結 言

$CaO-Fe_2O_3-SiO_2$  系の試薬ペレットを高温で還元し、還元と熔融の関係を検討した。その結果、還元とともに酸化鉄の溶解が進み、生成した熔融体はペレット表面にしみ出し、熔融体の  $Fe$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$  に半径方向の濃度分布が観察された。また、生成した熔融体は気孔をふさぎ、還元は熔融体を通して行なわれ、ペレットの還元速度に対する熔融体の生成の影響が著しいことがわかった。

以上