

© 1982 ISIJ

論文

ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす 各種因子の影響

近江 宗一*・内藤 誠章*²・碓井 建夫*

Effects of Various Factors on the Reduction Rate of Hematite Pellets with Hydrogen

Munekazu OHMI, Masaaki NAITO, and Tateo USUI

Synopsis:

Effects of firing temperature (1100°~1300°C), slag content (5, 10 wt%), basicity [(wt%CaO)/(wt%SiO₂)=0~2], total porosity (0.05~0.45), and reduction temperature (800°~1000°C) upon the reduction rate of hematite pellets are examined. Their pore-radius distributions, swelling, and microstructures in the course of reduction vary with the above-mentioned factors.

Swelling and pore-radius distribution of unreduced pellets influence the reduction rate in the early stage; the pellets of basicity 0.5~2 indurated at 1250°C and pure hematite pellets of total porosity 5~16% indurated at 1300°C have many closed-pores and/or small pores below 0.2 μ and show poor reducibility. The other pellets have many large open-pores and their reducibilities become better as total porosity and swelling increase.

In the later stage, the reduction rate varies according to the amount and diameter of wüstite particles encircled with dense iron (particle E); the reduction of basic pellets at 1000°C is retarded remarkably in this stage, because the diameter of particle E is large (10 μ). As the diameter of particle E decreases, the reduction rate increases. Pellets having almost no particle E (e. g. the pellets of basicity 0.5) show good reducibility.

The pellets of basicity 0~1 indurated at 1150°C have the best reducibility at the final stage.

1. 緒 言

従来から焼結鉱やペレットの性状(鉱物組織, 被還元性, 圧潰強度など)に及ぼす焼成条件, 塩基度などの因子の影響が検討されているが^{1)~5)}, 系統的に取り扱った報告は少ない¹⁾. 特に, ペレット直径, スラッグ量, 気孔率をそろえた実験は他の要因を調べる上において重要であるにもかかわらず, 試料作製上の困難さから, ほとんどなされていないのが現状である. したがって, それぞれの因子の影響を比較しているのではなく, ペレット直径, 気孔率などの因子の重複した影響を調べているのにすぎない. しかも, 被還元性の比較に際しては, 所定時間後の還元率を検討しているだけであり, 還元途中の酸化鉄の還元形態, 気孔構造と還元速度との関係については調べられていない. このように, ペレットの被還元性の検討に関しては, 不十分なところが多い.

そこで, 本報では, 焼成条件, 塩基度, スラッグ量などの異なる各種ペレットを作製して還元曲線を求めるとと

もに, 種々の還元率まで還元した各種ペレットの気孔径分布を測定し, 組織観察も行って被還元性に及ぼす各種因子の影響を検討した. 各因子の比較に際しては, 上記不備な点を補うために, 他の因子をできるだけそろえて, その影響をできうる限り排除した.

2. 試料作製および実験方法

スラッグ量 $\text{wt\%CaO} + \text{wt\%SiO}_2 \equiv S$ を 5 または 10 wt% とし, 塩基度 $(\text{wt\%CaO})/(\text{wt\%SiO}_2) \equiv B = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ のペレットを作製するために, 市販の酸化第二鉄粉末 (-350 mesh), 無水珪酸 (-350 mesh), 酸化カルシウム試薬 (粉碎して -200 mesh のものを使用) を所定量よく混合した後, この粉末に蒸留水を添加してハンドローリングで球状にした. この生ペレットを大気中で 1150°C または 1250°C の温度で 0.5 h または 8 h 焼成した[†]. また, スラッグ成分を含有しない純粋ヘマ

† 自然通風する焼成炉(シリコニット電気炉)内に生ペレットを設置し, 室温から 3~4 h で, 所定の焼成温度に昇温し, 所定時間経過後, 室温まで徐冷した.

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 56 年 5 月 22 日受付 (Received May 22, 1981)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (現: 新日本製鉄(株))工博 (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Steel Corp.)

タイトペレットにおいて、全気孔率の影響を調べるために、まず市販の酸化第二鉄粉末に蒸留水を添加しハンドローリングにより球状にして大気中で 1300°C、4 h 焼成したものを作製した。このペレットの全気孔率は 10% 前後と小さい。そこで、この焼成ペレットを破碎して、-325 mesh と +325 mesh~-200 mesh との2種類の粉末にふるい分け、両者を混合したもの(-200 mesh)を含めて3種類の粉末に対して再び同様の操作を行い、気孔率 20% 以上のペレットを用意した。さらに、このペレットとほぼ同じ全気孔率で気孔構造の異なるペレットとして、1100°C、2 h 焼成したのもも作製した (Table 1 参照)。

ペレットの被還元性に及ぼすその常温性状の影響を調べるために、各未還元ペレットについて、構成鉱物組織を観察し、全気孔率、気孔径分布ならびに開気孔率の測定を行った。全気孔率は、各ペレットの真比重値と見掛け比重値から算出した。後二者については水銀圧入式ポロシメータを用いた。

また、部分還元したペレットについても、気孔径分布の測定と顕微鏡による組織観察とを行い、還元途中に生じるスエリングも測定した^{†2}。還元曲線を求める実験については、水素ガス流量を臨界流量以上である 10 NI/min とし、還元温度 800~1000°C の条件で前報⁶⁾と同じ内径 5.4 cm の反応管を使用して行った。

3. 実験結果および考察

3.1 焼成ペレットの気孔率

各焼成ペレットの作製条件と全気孔率の関係は、Table 1, Fig. 1 のとおりである。スラグを含有するペレットの全気孔率は、焼成温度の低下、焼成時間の減少、塩基度の増大 (塩基度 1 を除く)、スラグ量の増大に伴って増加している。

3.2 還元速度に及ぼす各種因子の影響

還元速度は、還元途中の酸化鉄の還元形態およびペレット内の気孔構造によつて異なるが、これらは、還元条件と未還元時におけるペレット内の鉱物組織 (スラグ、

Table 1. The total porosities of pure hematite pellets.

Particle size (mesh)	Firing temp. (°C)	Firing time (h)	Total porosity $\epsilon_p^{(b)}$ (-)
-325	1100	2	0.27~0.32
-325	1300	4	0.05~0.16
-325	1300	4+1300	0.20~0.31
-200	1300	4+1300	0.31~0.37
-200+325	1300	4+1300	0.38~0.45

^{†2} スエリングの測定方法としては、還元前と部分還元後の試料の直径を測定して、体積増加率を求める方法を用いた。

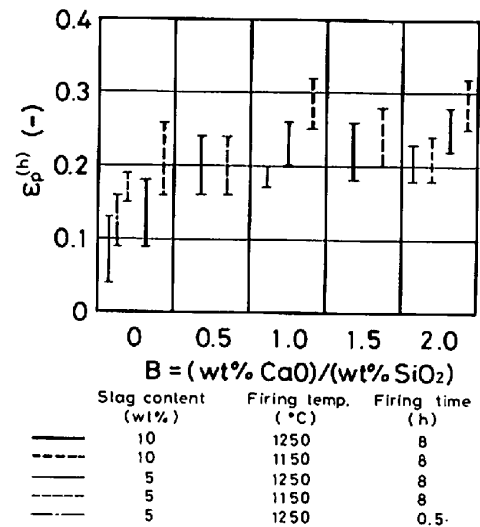


Fig. 1. Effects of firing conditions, basicity, and slag content upon the total porosities of sample pellets.

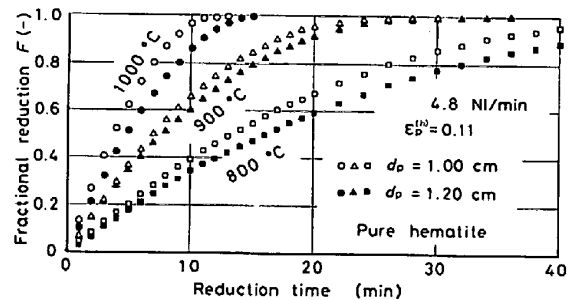


Fig. 2. Effect of pellet diameter on reduction curves.

酸化鉄など)、気孔構造によつて大きく変化する。還元条件としては、温度、ガスの種類、流量などが挙げられる。後2者に影響を与える因子には、焼成条件、塩基度、スラグ量などがある。ここでは、還元曲線を比較することによつて、焼成条件、塩基度、スラグ量、全気孔率ならびに還元温度の影響を調べる^{†3}。なお、ペレット直径によつて、Fig. 2 に示すように、還元速度が異なるため、以下、各種要因を比較する場合には、ペレット直径をできるだけそろえた。さらに、スラグ量、全気孔率以外の因子の影響を比較する場合には、被還元酸素量を一定にするために、スラグ量を一定にして、全気孔率もできるだけそろえた。

3.2.1 焼成温度の影響

Fig. 3 は、還元温度 1000°C で、スラグ量 10 wt%、塩基度 0~2 の焼成温度の異なるペレットの還元曲線を比較したものである。各塩基度とも 1150°C で焼成したペレットのほうが、1250°C のものよりも還元が速く

^{†3} スラグを含有するペレットの場合、還元実験に使用したペレットは焼成時間 8 h のものである。

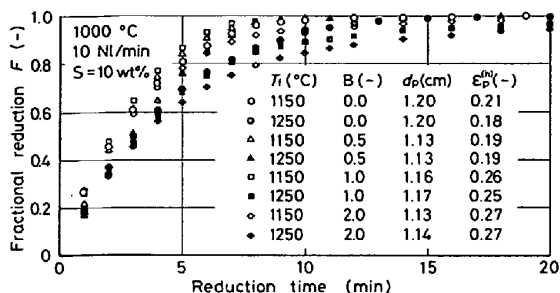


Fig. 3. Effect of firing temperature on reduction curves.

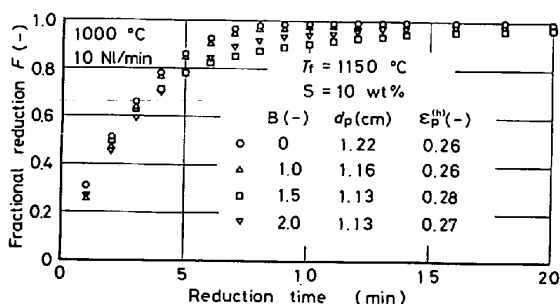


Fig. 4. Effect of basicity on reduction curves for pellets indurated at 1150 °C.

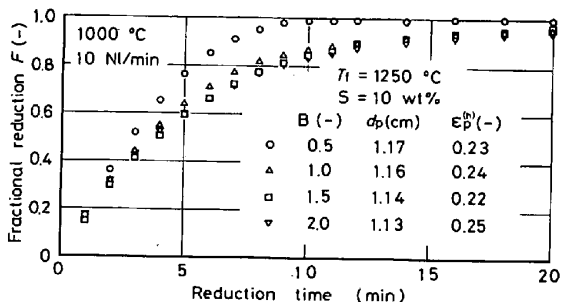


Fig. 5. Effect of basicity on reduction curves for pellets indurated at 1250 °C.

進行している。還元温度 800°, 900°C においても同様の傾向が見られた。

3.2.2 塩基度の影響

還元温度 1000°C, スラグ量 10 wt% において, 焼成温度 1150°C と 1250°C の場合の塩基度の影響を Fig. 4, 5 に示す。焼成温度によらず, 塩基性 (ここでは B=1~2) ペレットよりは酸性 (ここでは B=0, 0.5) ペレットのほうが, 還元が速く進行している^{†4}。このような傾向は, 還元温度が 800°, 900°C の場合にも同様であつた。

特に, 塩基性ペレットの場合には, 還元温度 1000°C において, 還元後期に還元速度の顕著な減少が見られる。

^{†4} Fig. 5 で塩基度 0 の場合が抜けているが, これは他のペレットと同程度の全気孔率をもつペレットがなかつたことによる (Fig. 1 参照)。そこで, 全気孔率, 直径は異なるが, Fig. 3 に示した還元曲線も比較の際の参考とした。

3.2.3 スラグ量の影響

焼成温度 1250°C のペレットについて, スラグ量を変化させた時の還元曲線の比較を Fig. 6 に示す。塩基度 2 のペレットでは, ほとんど変化が見られないが, 塩基度 1 のペレットでは, スラグ量が少ないほど, 還元の進行は速い。一方, 塩基度 0 のペレットでは, スラグ量が多いほど還元の進行が速くなつており, この傾向は, 焼成温度 1150°C のペレットにおいても同様であつた。

このように, スラグ量に関しては, はつきりした傾向は現れていない。これは, 被還元酸素量が異なること, ならびにスラグ量の違いによつてペレット内の鉱物組織, 気孔構造が異なることと関係していると思われる。

3.2.4 還元温度の影響

Fig. 7, 8 に 800~1000°C における還元温度の影響を示す。還元後期に至るまでは, 各ペレットとも還元温度の上昇に伴つて, 還元速度は大きくなつてはいるが, 還元後期においては, そうならない場合がある (Fig. 8 (b) 参照)。特に, 1250°C で焼成した塩基性ペレットでは, スラグ量に関係なく, 還元温度が 900°C より高く

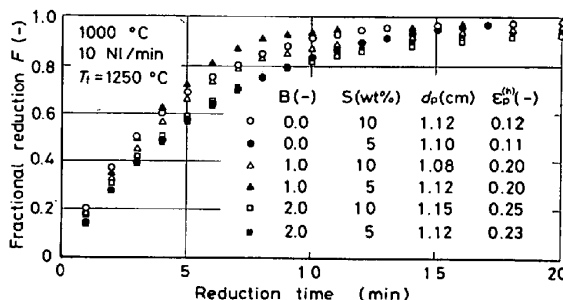


Fig. 6. Effect of slag content on reduction curves for pellets indurated at 1250 °C.

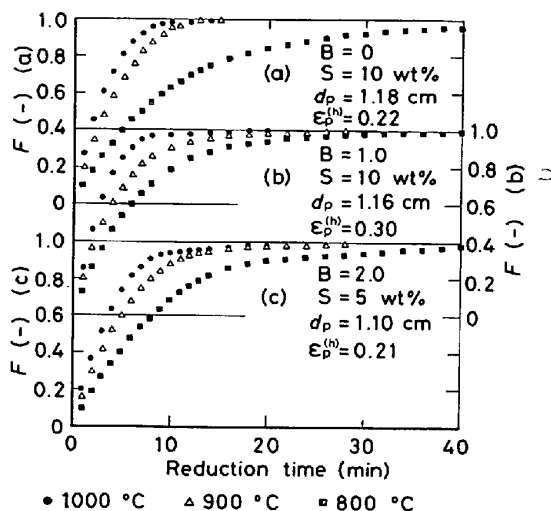


Fig. 7. Effect of reduction temperature on reduction curves for pellets indurated at 1150 °C.

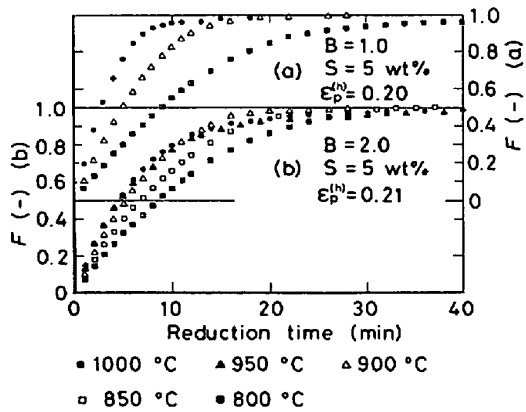


Fig. 8. Effect of reduction temperature on reduction curves for pellets indurated at 1250°C. ($d_p=1.10$ cm)

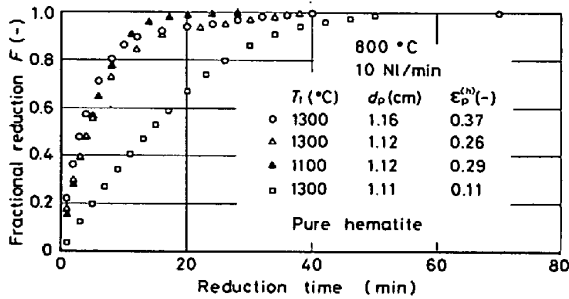


Fig. 9. Effect of total porosity on reduction curves for pure hematite pellets.

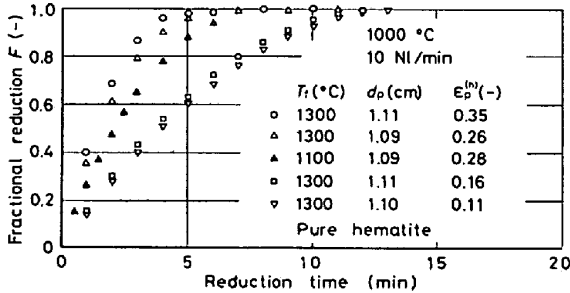


Fig. 10. Effect of total porosity on reduction curves for pure hematite pellets.

なると、還元後期で還元速度が著しく小さくなり、還元曲線が交差してしまう。

3.2.5 全気孔率の影響

Fig. 9, 10 は、純粋ヘマタイトペレットを用いて、還元温度 800°C, 1000°C における全気孔率の影響を示したものである。全般的には、全気孔率の増大に伴って、還元の進行は速くなる。しかし、1000°C 還元の還元初期 (Fig. 10 の Δ \blacktriangle) および 800°C 還元の還元後期 (Fig. 9 の Δ \blacktriangle) に見られるように、同程度の全気孔率でも焼成条件によつては、還元速度が異なっている。

一方、スラグ成分を含有するペレットにおいては、焼

成温度あるいは塩基度、スラグ量が異なれば、全気孔率のほぼ等しい条件でも、初期あるいは後期の還元速度は異なってくるが (Fig. 3~6), 焼成温度, 塩基度, スラグ量のすべて等しいペレットの還元においては、全気孔率の増大に伴って還元速度は大きくなる。

以上、還元曲線を比較して還元速度に及ぼす各種因子の影響を調べたが、ペレットの焼成条件あるいは還元温度によつて、初期および後期の還元速度は、かなり異なってくる。また、スラグを含有するペレットで焼成温

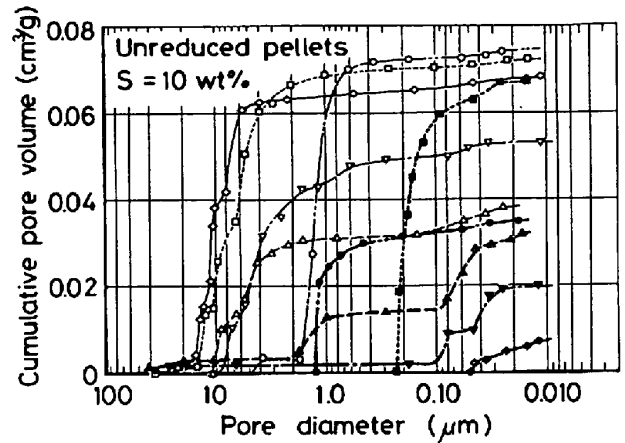


Fig. 11. Influences of basicity on the pore-radius distributions of unreduced pellets indurated at 1150°C and 1250°C.

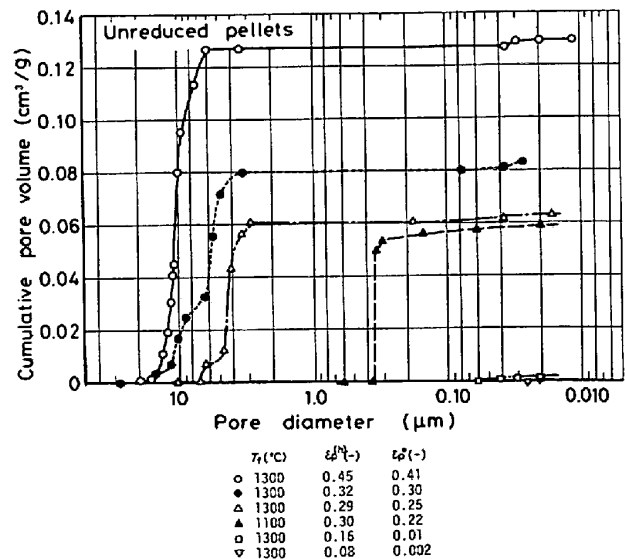
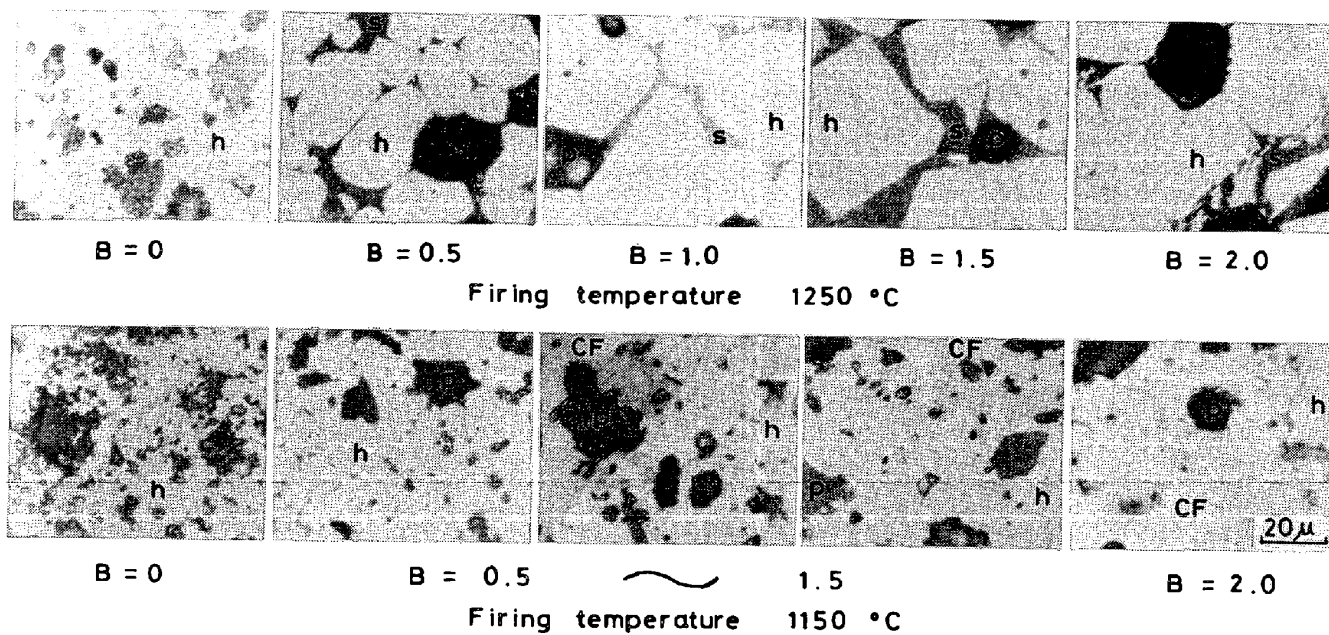
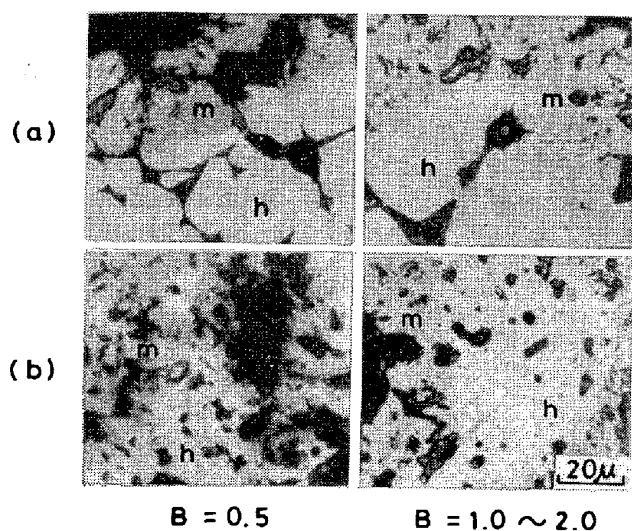


Fig. 12. Influences of firing conditions on the pore-radius distributions of unreduced pure hematite pellets.



(h, hematite; CF, calcium ferrite; s, slag; P, pore)

Photo. 1. Microstructures of unreduced pellets indurated at 1150°C and 1250°C.



(a) $T_f = 1250^\circ\text{C}$, (b) $T_f = 1150^\circ\text{C}$
(h, hematite; m, magnetite; s, slag; P, pore)

Photo. 2. Microstructures of pellets reduced partially at 1000°C.

度、還元温度が同一の場合には、初期の還元速度は、全気孔率によつて、中期以降の還元速度は、塩基度、スラグ量によつて異なつてくる。このように、還元速度と各因子との相互関係は明らかになつたが、その原因を究明する必要がある。そこで、次節において、各種ペレットの未還元時および還元途中におけるペレット断面組織と気孔構造を調べ、各因子と還元挙動との関連について考察を加える。

3.3 還元速度とペレット構造の関係

3.3.1 還元初期の還元速度

各種未還元ペレットの気孔径分布と鉱物組織ならびに

ヘマタイトからマグネタイトへの還元組織^{†5}をそれぞれ Fig. 11, 12 と Photo. 1, 2 に、還元初期から中期にかけての平均的なスエリングの測定結果を Table 2 に示した。土屋ら¹⁾は、結合組織によつてペレットをA, B, C, D の4種に分類しているが、ここで焼成した塩基度0のペレットならびに純粋ヘマタイトペレットは、タイプA (ヘマタイトの固相拡散結合) に、1250°C で焼成した塩基度0.5のペレットは、タイプB (ヘマタイト+低塩基度珪酸塩スラグ溶融結合) に、1150°C で焼成した塩基度0.5~2のペレットは、タイプC (ヘマタイト+カルシウムフェライト結合) に、1250°C で焼成した塩基度1~2のペレットは、タイプD (ヘマタイト+高塩基度珪酸塩スラグおよびカルシウムシリケートスラグの溶融結合) にそれぞれ対応している。これらのペレットのヘマタイトからマグネタイトへの還元領域を観察すると、次の二つの還元形態に分類できる。

[1] ヘマタイトとマグネタイトとの境界が明瞭に現れるもの (Photo. 2(a) 参照)。

[2] ヘマタイトとマグネタイトの混在した粒子が存在し、反応帯を形成しているもの (Photo. 2(b) 参照)。

[1] に属するペレットは、1250°C で焼成した塩基度0.5~2のペレットと気孔率10%前後の純粋ヘマタイトペレットである。スラグを含有するペレットでは、Photo. 1によると、再結晶したヘマタイトならびにヘマタイトをとり囲むスラグ相が存在しており²⁾、液相焼

^{†5} 鉱物組織ならびにヘマタイトからマグネタイトへの還元組織については、スラグ成分を含有するペレットのみを示した。

Table 2. Swelling and the diameter of wüstite particles encircled with dense iron.

(a) Pellets with different firing temperatures, slag contents, and basicities.

Reduction temp. (°C)	Firing temp. (°C)	Basicity (-)	Slag content (wt%)	Swelling (%)	2r _c (μ)
1000	1150	0.0	10	10~15	5
		0.5	10	7~12	—
		1.0	10	6~12	6
		1.5	10	6~11	8
		2.0	5	10	8
	1250	0.0	10	10	8
		0.5	10	10	7
		1.0	5	6~10	—
		1.5	5	10~20	10
		2.0	10	7~9	10
900	1150	0~2	5, 10	7	6~7
	1250	1~2	5, 10	5	7
800	1150	0~2	5, 10	7	4~5
	1250	1~2	5	6	4

(b) Pure hematite pellets.

Reduction temp. (°C)	Firing temp. (°C)	T. Porosity (-)	Swelling (%)	2r _c (μ)
1000	1300	0.35	30	10
	1300	0.26		
	1100	0.28	9	3
	1300	0.16		
900	1300	0.11	6~9	—
	1300	0.44		
	1300	0.30	20	4
	1100	0.30		
	1300	0.11	5	4
800	1300	0.37	10~15	4
	1300	0.26		
	1100	0.29	2	2
	1300	0.11	2	3

結の生じた痕跡が見られる。スラグ量 10 wt% の場合、ペレットの気孔構造は、複雑であり、塩基度によつて異なつてはいるが、各ペレットには、直径 0.05~0.2 μ 程度の小さな気孔が存在している (Fig. 11 参照)。特に、塩基度 1.5, 2 のペレットでは、全気孔体積に比べて累積水銀圧入体積が少ないため、ペレット内の気孔は、ほとんどが閉気孔であることがわかる。また、スラグ量が 5 wt% と少なくなると (Fig. 14 の○印参照)、開気孔は増えるが、気孔径は、ほとんど上記範囲にあり、0.2 μ 程度と小さい。また、気孔率 10% 前後の純粋ヘマタイトペレットでは、ほとんどの気孔は閉気孔である (Fig. 12 参照)。したがつて、[1]に属するペレットでは、全気孔率の値に関係なく気孔内のガス拡散に対する抵抗が大きい。

[2]に属するペレットは、1150°C で焼成したすべてのペレットと 1250°C で焼成した塩基度 0 のペレットならびに気孔率 20% 以上の純粋ヘマタイトペレットである。スラグを含有するペレットでは Photo. 1 によると、マイクロ気孔がところどころに存在しており、なかでも塩基度 0.5~2 のペレットには、カルシウムフェライ

トが観察される。ペレット内では、ほとんどの気孔が開気孔であり、1100°C で焼成した純粋ヘマタイトペレットでは直径約 0.4 μ、塩基度 0 のペレットでは直径約 1 μ、塩基度 0.5~2 の 1150°C 焼成ペレットならびに 1300°C で再焼成した純粋ヘマタイトペレットでは直径約 4~15 μ で、[1]に属するペレットに比べて大きな気孔を持つため、気孔内のガス拡散に対する抵抗は小さい (Fig. 11, 12 参照)。そのため、還元初期では [2]に属するペレットのほうが、[1]に属するペレットよりも還元速度は大きくなる。Fig. 3 において、全気孔率が同程度であるにもかかわらず、焼成温度によつて還元初期の還元速度が異なる理由をこれによつて説明することができる。

一方、[2]に属するペレットでも、作製条件の異なる全気孔率 30% 付近の純粋ヘマタイトペレットの場合、1000°C 還元 (Fig. 10 の △▲) においては、800°C 還元 (Fig. 9 の △, ▲) では見られないほど初期の還元速度に顕著な差が現れている。これは、未還元時における気孔径分布の相違よりも Table 2(b) に示したスエリングの顕著な相違によるものと思われる。したがつて、還元初期の還元速度は、未還元ペレットの気孔構造とスエリングによつて大きく影響を受ける。

3.3.2 還元中期以降の還元速度

Fig. 13~15 にスラグを含有するペレットの還元の進行に伴う気孔径分布の変化を示す。未還元時において、直径の小さな気孔あるいは閉気孔を持つていた[1]に属するペレットは、還元が進むと開気孔を持つようになり、[2]に属する塩基度 0.5~2 のペレットと類似した

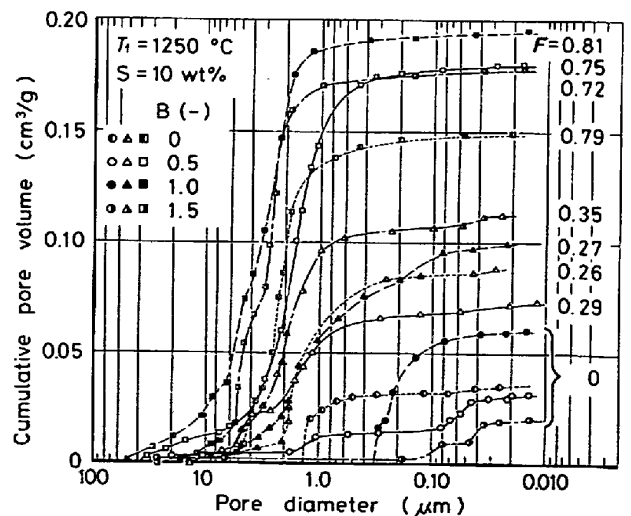


Fig. 13. Influences of basicity on the pore-radius distributions of pellets reduced partially at 1000°C, 10 Ni/min; porosities of these pellets are much the same as those in Fig. 11.

気孔構造を示すようになる。これは、マグネタイトまで還元された領域ではスエリングを生じていることと、Photo. 2(a)に見られるように、粒子とスラグとの境界あるいはマグネタイト内にマイクロ気孔が新たに生成し、

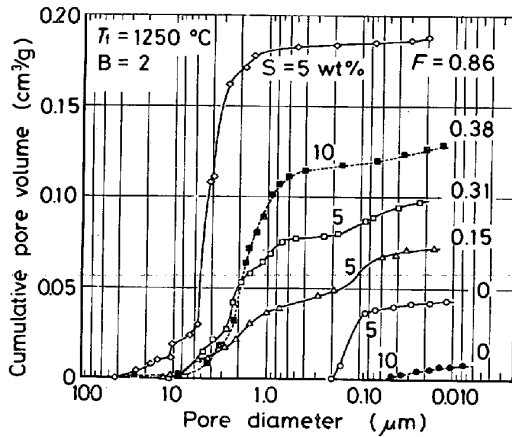


Fig. 14. Influences of slag content on the pore-radius distributions of pellets reduced partially at 1000°C, 10 Nl/min.

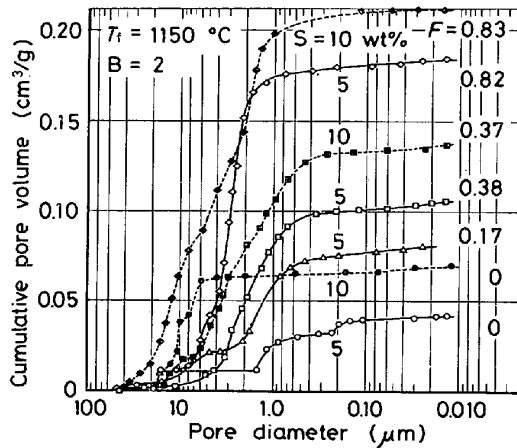
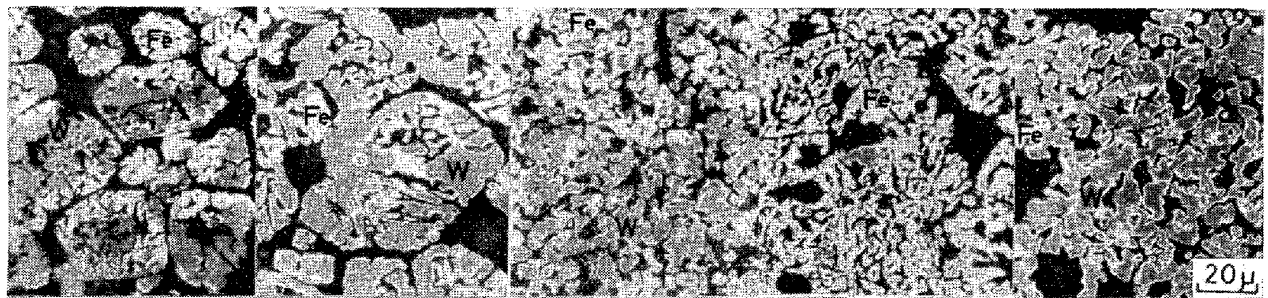


Fig. 15. Influences of slag content on the pore-radius distributions of pellets reduced partially at 1000°C, 10 Nl/min.

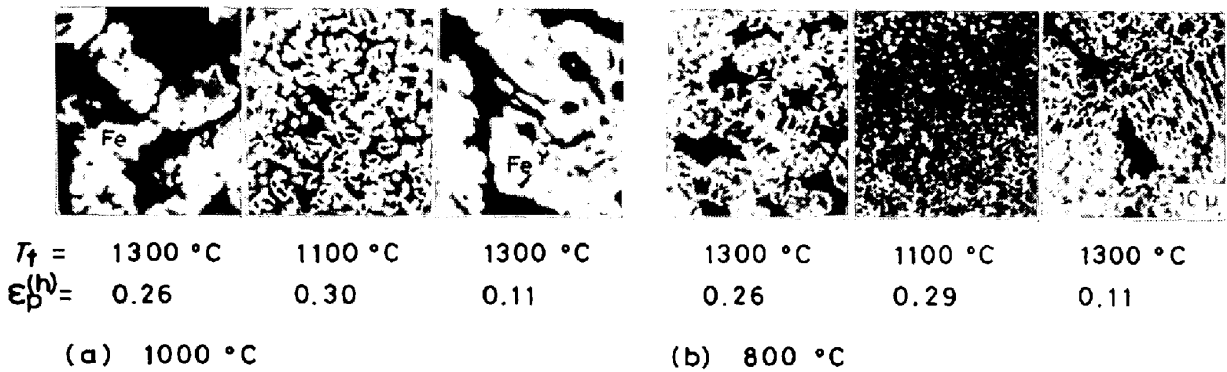
この気孔を通じて、閉気孔が繋がったことによるものと思われる。したがって、マグネタイトからウスタイト、鉄への還元領域においては、どのペレットも気孔内のガス拡散に対する抵抗は小さい。そこでもし、還元中期以降の還元速度がペレットの気孔構造によつて支配されるならば、どのペレットもよく似た還元曲線を示すはずである。ところが、Fig. 3~10の還元曲線を見ると、焼成条件、塩基度、還元温度によつて還元後期の還元速度が著しく異なっている。特に、塩基性ペレットの1000°C還元あるいは1300°Cで再焼成した純粋ヘマタイトペレットの800°C還元においては、還元速度の顕著な減少が生じている。金子ら⁵⁾は、被還元性の良好な自溶性ペレットが高還元率領域で還元停滞を起こす理由を焼成時にスラグ中に固溶された鉄酸化物の難還元性によるものと報告しているが、本実験によると、1000°C還元では還元速度の顕著な減少を生じる塩基性ペレットでも、900°C還元では顕著な減少を生じていないこと (Fig. 8(b) 参照)、ならびに純粋ヘマタイトペレットの還元においても、還元速度の顕著な減少が見られることから、他に原因があるものと考えられる。そこで、還元後期における各種ペレットの断面組織を観察した。Photo. 3, 4に示すように、気孔率10%付近の純粋ヘマタイトペレットの1000°C還元と塩基度0.5のペレットの1000°C還元とを除くと、緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子 (以後粒子Eと呼ぶ) が観察された。この粒子Eのほとんど存在しない上記ペレットでは、還元後期において還元速度の顕著な減少は見られない (Fig. 3, 5, 10 参照)。一方、粒子Eが存在するペレットでは、その粒径 (Table 2 参照)、ならびに還元温度によつて、還元後期の還元挙動が異なっている⁸⁾。たとえば純粋ヘマタイトペレットの800°C還元で、還元曲線の形状が極端に異なる場合 (Fig. 9の△, ▲) について見ると、両ペレットとも粒子Eは存在している



B = 0.5 B = 1.0 B = 0.0 B = 0.5 B = 1.0
Firing temp. 1250 °C Firing temp. 1150 °C

(Fe, iron; w, wüstite)

Photo. 3. Microstructures of pellets reduced partially at 1000°C.



(Fe, iron; W, Wüstite)
Photo. 4. Microstructures of pure hematite pellets reduced partially.

が、その平均粒径は、再焼成したペレット (Δ) で 4μ 、 1100°C で焼成したペレット (\blacktriangle) で 2μ と異なっている。特に、この粒径の大きな再焼成ペレットほど還元後期に還元速度の顕著な減少が見られる。このような粒子 E の還元速度は、鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によつて律速され、酸素の透過率を $D_0C_0^*$ ^{†6}、粒子半径を r_0 とすると、 $D_0C_0^*/r_0^2$ に比例する^{8)~11)}。したがつて、同一還元温度 ($D_0C_0^*$ 一定) では、粒径の小さいものほど、粒子 E の還元速度が大きくなることから、上記の還元後期の還元挙動を定性的によく説明できる。また、スラグを含有するペレットにおいても同様で、還元温度 1000°C の場合、粒子 E の直径が約 10μ の 1250°C 焼成の塩基性ペレットでは、還元率 80% 以降還元速度の顕著な減少を生じているが、 1150°C 焼成の塩基性ペレットに見られるように粒径が $6\sim 8\mu$ になると、還元速度の顕著な減少の生じはじめる還元率が 90 数% と高還元率側に移行している。また、粒径が 5μ と小さな 1150°C 焼成の塩基度 0 のペレットでは、還元率 98% 以降にならないと著しい還元速度の減少は見られない。一方、 1000°C 還元および 950°C 還元では還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる塩基性ペレットでも、Fig. 8(b) に見られるように、 900°C 還元では、還元後期の還元速度が大きいいため、 $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲内で、最も還元の進行が速い。これは、 900°C 還元における $D_0C_0^*/r_0^2$ の値が、還元速度の顕著な減少を生じるほど小さくないためと思われる¹¹⁾。

このように、還元中期以降の還元速度は、ウスタイトから鉄への還元形態によつて異なり、粒子 E の有無ならびに粒子 E が生成する場合には、その粒径と還元温度によつて大きく影響を受ける。

3.4 被還元性^{†7}

3.2 節、3.3 節の考察から、スラグを含有するペレットの場合には、還元条件以外に次の 2 項目

- (1) 焼成時における液相焼結の有無
 - (2) 還元時における鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子 (粒子 E) の有無ならびに粒子 E が生成する場合には、その粒径
- によつて、被還元性の良否が決定される。

(1) に関しては、液相焼結の生じたペレットでは、閉気孔あるいは直径 0.2μ 以下の気孔を持つため、その全気孔率 (Fig. 1 参照) に関係なく、気孔内のガス拡散抵抗が大きく還元初期の還元速度は小さい。それに対して、液相焼結の生じていないペレットでは、その全気孔率の増大に伴つて還元初期の還元速度は大きくなる。

(2) に関しては、粒子 E のほとんど生成しないペレットならびに生成しても、その粒径の小さなペレットほど還元後期の還元速度は大きくなる。

したがつて、被還元性の良いペレットを作製するためには、構成粒子のできるだけ小さな粒子を含み、液相焼結の生じない温度で焼成するか、液相焼結を生じても構成粒子の粒径を大きくせず、気孔内のガス拡散に対してあまり抵抗とならない条件を選ぶことが必要である。ペレットの組成に関しては、粒子 E のほとんど生成しない組成を選ぶか、生成しても粒径の小さな組成を選ぶことになる。この条件を満たすペレットならば、還元温度が高くなるほど被還元性は良くなる。

本実験範囲内では、焼成温度 1150°C の塩基度 0~1 のペレットが、上記条件に当てはまる。また、初期の還元速度が小さい液相焼結の生じたペレット (1250°C の塩基度 0.5~2 のペレット) の中では、粒子

^{†6} $D_0C_0^*$ の値は、生成鉄が α 鉄か γ 鉄であるかで異なる。したがつて、 911°C を境に $D_0C_0^*$ の温度依存性は異なる^{8) 9) 11)~13)}。

^{†7} 還元終了 (到達還元率 98% 程度) までの時間が短いペレットほど被還元性が良いまたは優れていると呼ぶことにする。

Eのほとんど生成しない塩基度 0.5 のペレットの被還元性が優れている。上記条件を満たさない 1250°C で焼成した塩基性ペレットの場合には、還元後期において、還元速度の一番大きな 900°C で還元することが望ましい。

なお、還元後期における還元速度を決定する重要な要因である粒子 E の生成については、須賀田ら⁸⁾、中野ら¹⁴⁾、井口ら¹⁵⁾ の報告があり、ガス組成、還元温度あるいは添加酸化物と関係があるとしている。井口らによると、純粋ヘマタイトと SiO₂ を添加したヘマタイトの還元では、粒子 E が生成し、CaO を添加したヘマタイトの還元では、生成しないことを報告している。しかし、本実験では、CaO 固溶ペレットでも塩基度 0.5 のペレットの場合には、ほとんど粒子 E が生成しないが、塩基度が高くなると生成していること、ならびに、焼成条件あるいは還元温度によつては純粋ヘマタイトペレットでも粒子 E が生成したり、しなかつたりすることから、粒子 E の生成原因を簡単には、説明することができない。ところが、この粒子 E の生成と相反する現象である繊維状鉄 (Whisker) の生成に関しては、これまで数多くの研究^{16)~18)} がなされており、構成粒子の表面近傍に存在する不純物 (CaO, SiO₂, MgO, Na₂O, K₂O など) や焼成条件、還元ガス組成 (H₂, CO など)、さらに温度あるいは反応の履歴などによつて異なることが報告されている。粒子 E の生成に関しても、同様の要因が影響すると考えられることから、須賀田ら、中野ら、井口らの結果あるいは本実験結果を定性的に説明することができるものと思われる。

4. 結 論

焼成温度 (1150°C, 1250°C)、塩基度 (B=0~2)、スラグ量 (S=5, 10 wt%) の異なるヘマタイトペレットと焼成条件、気孔率 ($\epsilon_p^{(h)}=0.05\sim0.45$) の異なる純粋ヘマタイトペレットとを作製し、流量 10 Nl/min、温度 800~1000°C で水素還元して、還元曲線を比較するとともに、種々の還元率まで還元した各種ペレットの気孔径分布の測定と、組織観察を行つて、被還元性に及ぼす各種因子の影響を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 還元初期の還元速度は、ペレットの気孔構造とスエリングによつて大きく影響を受ける。特に、前者は、焼成条件、塩基度、スラグ量に左右される。

(a) 焼成温度 1250°C、塩基度 0.5~2 のペレットは、液相焼結が生じるため、閉気孔や直径 0.2 μ 以下の小さな気孔を持つ。したがつて、ペレットの全気孔率に関係なく、気孔内のガス拡散抵抗は大きい。また、1300

°C で焼成した気孔率 10% 付近の純粋ヘマタイトペレットにおいても、液相焼結は生じないが、ほとんどの気孔が閉気孔であるため、気孔内のガス拡散抵抗は大きい。このようなペレットでは、還元初期の還元速度は小さくなる。

(b) 焼成温度 1150°C で焼成したペレット、ならびに 1250°C で焼成した塩基度 0 のペレットでは、液相焼結は生じておらず、ほとんどの気孔が開気孔で気孔径も大きい。そのため、気孔内のガス拡散抵抗は小さい。1100°C で焼成した純粋ヘマタイトペレットならびに 1300°C で再焼成した気孔率 20% 以上の純粋ヘマタイトペレットにおいても同様である。このようなペレットを還元すると、ペレットの全気孔率の増大あるいはスエリングの増加に伴つて、還元初期の還元速度は大きくなる。

(2) 還元中期以降の還元速度は、ウスタイトから鉄への還元形態によつて異なり、鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子 (粒子 E) の有無ならびに、その粒子が生成する場合には、その直径と還元温度によつて大きく影響を受ける。

(a) 塩基度 0.5 のペレットの 1000°C 還元、気孔率 10% 付近の純粋ヘマタイトペレットの 1000°C 還元では、粒子 E がほとんど生成しないため、還元後期において還元速度の顕著な減少は見られない。

(b) (a) の場合を除くと、粒子 E は観察されるが、その粒径は、焼成条件、塩基度、還元温度によつて異なる。この粒子 E の還元は、緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によつて律速されると考えられる。そのため、この粒径が約 10 μ である 1250°C 焼成の塩基性ペレットの 1000°C 還元では、還元後期に還元速度の顕著な減少が見られるが、1150°C 焼成の塩基度 0 のペレットの 1000°C 還元のように粒径が約 5 μ と小さくなると、還元後期において還元速度の顕著な減少は、ほとんど見られない。このような傾向は、焼成条件の異なる純粋ヘマタイトペレットの 800°C 還元においても明瞭に見られる。同一焼成条件、塩基度、スラグ量のペレットでは、還元温度が異なれば、鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散速度ならびに粒子 E の粒径が異なるため、還元後期の還元挙動も異なってくる。

(3) 被還元性については、結論 (1) (2) より、1150°C で焼成した塩基度 0~1 のペレットが優れている。なお、液相焼結の生じたペレット (焼成温度 1250°C の塩基度 0.5~2 のペレット) を使用する場合には、塩基度 0.5 付近が優れているが、塩基度を 1 以上とする場合には、還元温度を 900°C にすればよい。

記 号

- B : 塩基度 $\equiv (\text{wt}\% \text{CaO}) / (\text{wt}\% \text{SiO}_2)$ (-)
 C^* : 金属鉄に固溶した酸素の濃度 (g/cm^3)
 D_0 : 金属鉄に固溶した酸素の拡散係数 (cm^2/s)
 d_p : ペレット直径 (cm)
 F : 還元率 (-)
 r_c : 鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子半径 (cm)
 S : スラグ量 $\equiv \text{wt}\% \text{CaO} + \text{wt}\% \text{SiO}_2$ (wt%)
 T_f : 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
 $\varepsilon_p^{(h)}$: ヘマタイト段階の全気孔率 (-)
 ε_p° : ヘマタイト段階の開気孔率 (-)

文 献

- 1) 土屋 脩, 大槻 建, 杉山 健, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 8, p. 1057
- 2) 藤井成美, 田村節夫, 田口和正, 国井和扶, 西田礼次郎: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1241
- 3) C. F. KAISER, T. ROBERTS, and I. A. THOMSON: Soc. Min. Eng., AIME, 525 (1972), p. 439
- 4) H. A. KORTMAN and O. P. BURGHARDT: Rev. Met., (1976), p. 626
- 5) 金子伝太郎, 木村吉雄, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 14, p. 2269
- 6) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, 67 (1981) 11, p. 1943
- 7) 松野二三朗: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1499
- 8) 須賀田正泰, 会田敏男, 原 行明, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 574
- 9) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP, and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 249
- 10) L. Von BOGDANDY and H. J. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerze, (1967), p. 127 [Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 11) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 12, p. 1692
- 12) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 2
- 13) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 6, p. 411
- 14) 中野義夫, 石田 愈, 白井 隆: 鉄と鋼, 62 (1976) 2, p. 167
- 15) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 1, p. 24
- 16) T. FUWA and S. BANYA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 137
- 17) M. W. PEPPER, K. LI, and W. O. PHILBROOK: Can. Met. Quart., 15 (1976) 3, p. 201
- 18) R. NICOLLE and A. RIST: Met. Trans., 10B (1979), p. 429