

## 討 2 鉄鉱石の高温還元における溶融、浸炭機構

東京大学工学部

月橋文孝、天辰正義、相馬胤和

### 1. 緒言

高炉の解体調査等により<sup>1-3)</sup>、鉄鉱石類の高温軟化溶融性状が高炉の操業に影響を与えることが明らかとなった。鉄鉱石類の軟化、溶融機構は、鉄鉱石の性状、還元率、また還元鉄への浸炭と密接な関連がある。鉄鉱石の軟化溶融性状は高炉の炉況を左右する重要な因子であると同時に、高炉によらない製鉄プロセスで鉄の製錬を行う際にも、何らかの方法により脈石を分離する必要があるため、鉄鉱石類の高温還元過程での溶融機構を明らかにする必要がある。そのために、まず、鉄鉱石の充填層としての高温還元溶融機構の研究を行った。また、還元鉄の溶融挙動に影響を及ぼす浸炭機構についても調査を行った。さらに、未還元の鉄鉱石が高炉下部等において還元される場合の、反応挙動の研究を行うため、溶融鉄鉱石の還元実験を行った。これらの結果より、高温還元下の鉄鉱石の溶融、浸炭機構について検討、考察を行った。

### 2. 鉄鉱石層の還元時の軟化溶融機構

鉄鉱石の軟化溶融機構を理解するためには、鉄鉱石の充填層としての性状を理解する必要がある。高温における鉄鉱石充填層の還元実験を行い、X線透視観察によりそのときの鉄鉱石の軟化溶融性状と還元過程との関係を検討した。

(1) 実験装置および方法： グラファイトろつば内に充填した鉄鉱石層に、層の下方より還元ガスを流し、還元実験を行った。装置は還元ガス供給部、反応部、ガス分析部、およびX線透視装置からなる。Fig. 1には、反応部の詳細図を示す。底部に通気用の孔をあけたグラファイトろつば(内径25mm)内に、鉄鉱石のみ、または鉄鉱石とコークスを層状に交互に充填する。層の下方よりCOまたはCO+N<sub>2</sub>混合ガスを流し昇温還元を行った。Fig. 1は荷重をかけたときの装置である。実験は荷重をかけた場合とかけない場合の双方で行った。反応後のガスは赤外線ガス分析計によりCO、CO<sub>2</sub>を分析し、反応部入口側と出口側のガス流量とから、酸素バランスにより還元率を算出した。還元中は連続的に鉄鉱石層の軟化溶融挙動のX線透視観察を行った。使用した鉄鉱石は、焼結鉱およびMBR鉱でその組成をTable 1に示す。粒度は鉄鉱石、コークスとも2.83~4.00mmである。充填量は、鉄鉱石のみの場合には100g、鉄鉱石とコークスを交互に3層ずつ装入した場合、一層あたり鉄鉱石約20g、コークス約6gとし、鉄鉱石とコークスの層厚をほぼ同一(約15mm)とした。

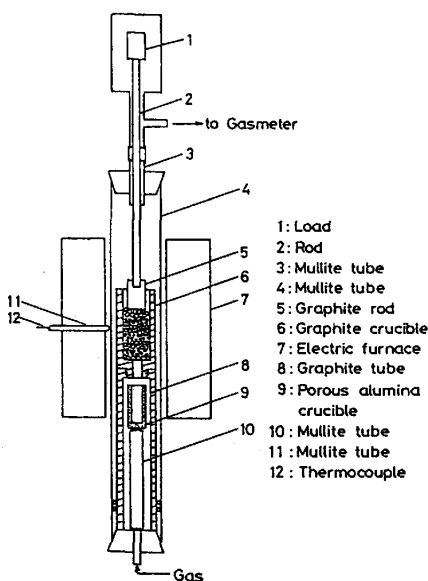


Fig.1. Schematic cross section of chemical reactor.

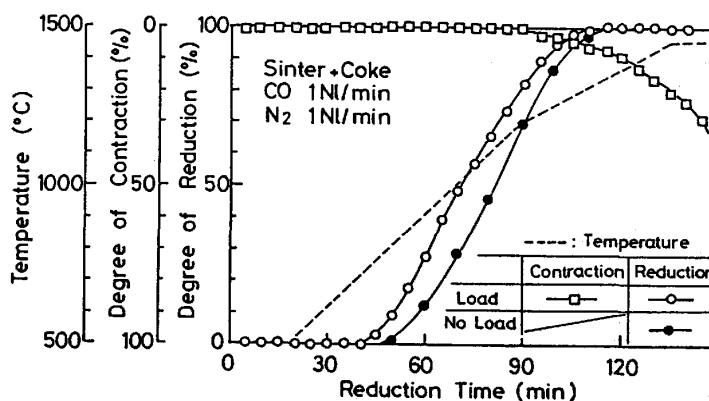


Fig.2. Time change of degree of contraction, degree of reduction and temperature.

Table 1. Chemical composition of iron ore (wt%)

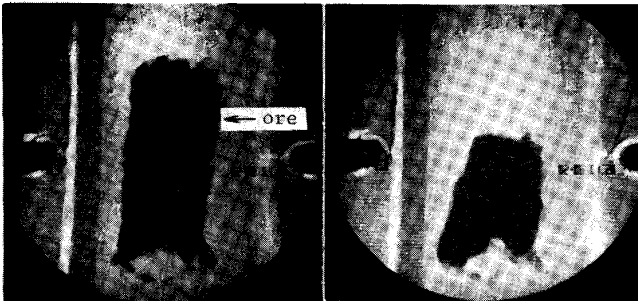
	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	O*
Sinter	55.69	8.14	5.91	1.08	9.65	1.59	23.02
MBR	67.97	0.32	0.60	0.79	0.05	0.03	29.17

O\* : Oxygen in iron oxide

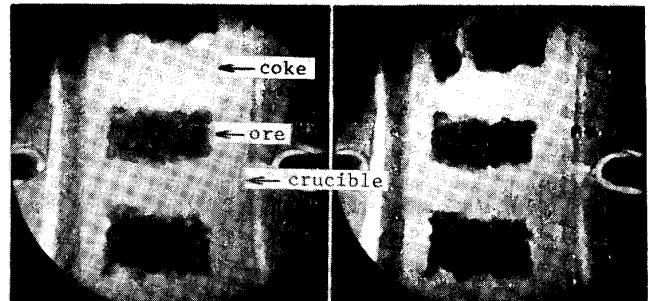
(2) 実験結果

(1) 鉄鉱石のみの充填層の還元 : 1100℃のるつぼ内に焼結鉄を投入し、7.7℃/minの昇温速度で昇温し、COガス2NI/minにより還元を行った。この場合、鉄鉱石層は収縮し、1400℃付近でしみ出した融体は、グラファイトるつぼにより溶融還元がおこり固体化し、その後、顕著な融体のしみ出しは見られなかった。1200℃で還元率が68%になるまで保持し、その後9.8℃/minで昇温した場合には1450℃付近から鉄鉱石層は収縮し、未還元部分の多い層の上部では、スラグの融体を形成し溶融還元がおこる。還元の進んでいる層の下部ではCOガスとグラファイトるつぼによる還元鉄の浸炭溶融がおこる。鉄鉱石としてMBR鉄を使用した場合、脈石成分が少いため、スラグ融体のしみ出しはなく、1400℃付近から層全体の収縮が顕著となり、層の下部から還元鉄の溶融が進行した (Photo. 1)。

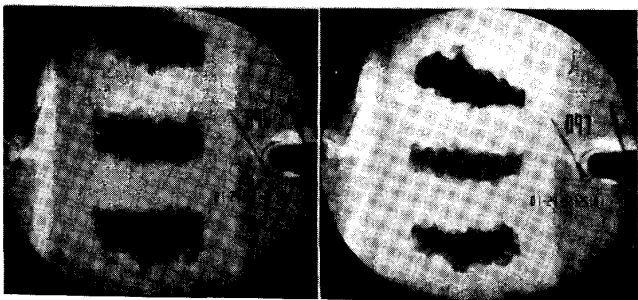
(2) 鉄鉱石とコークスの層状充填層の還元 : 焼結鉄とコークスを層状にグラファイトるつぼ内に装入し、COとN<sub>2</sub>を各々1NI/minずつ流しながら1200℃まで10℃/min、その後1450℃まで5.6℃/minで昇温し、1450℃で一定に保った。Fig. 2に荷重0.5kg/cm<sup>2</sup>をかけた場合と、荷重をかけない場合の還元率、温度の経時変化と荷重下での収縮率を示す。Photo. 2には荷重をかけない場合、Photo. 3には荷重をかけた場合の鉄鉱石層の変化のX線透視像を示す。荷重をかけた場合、1350℃までは層厚の変化はあまり顕著ではないが、1350℃以上になると鉄鉱石層の軟化が著しく、X線透視では鉄鉱石同士の区別がつかなくなる。Photo. 2とPhoto. 3を比較してわかるように、荷重をかけることにより、鉄鉱石層の軟化融着が促進される。還元ガス量を一定とし昇温速度を20℃/minにした場合、軟化は1250℃付近から始まり、鉄鉱石上部においてスラグの生成がおこり鉄石の区別がつかなくなる程度に融着する。また、還元ガスを流さず窒素ガスを流し、還元剤はコークスとグラファイトるつぼのみとし、荷重をかけず焼結鉄を1200℃まで13℃/min、その後1450℃まで5.6℃/minで昇温し、1450℃で一定に保った。この場合、還元の進行は遅く、還元率50%程度の1300℃付近から融着の開始がみられた (Photo. 4)。



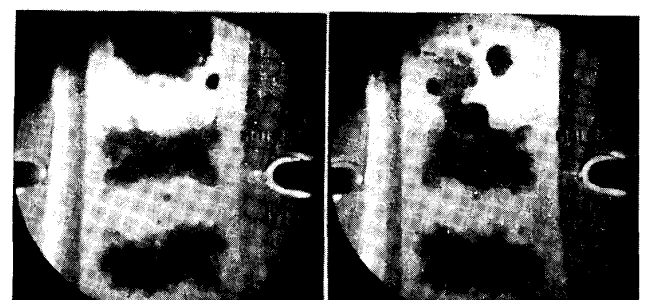
(a) 85'20" 1452°C (b) 88'27" 1500°C  
Photo.1. X-ray transmission image of MBR ore.



(a) 134'20" 1420°C (b) 145'43" 1460°C  
Photo.2. X-ray transmission image of sinter ore. No load.



(a) 130'00" 1432°C (b) 145'01" 1450°C  
Photo.3. X-ray transmission image of sinter ore. Load 0.5kg/cm<sup>2</sup>.



(a) 131'26" 1400°C (b) 136'45" 1440°C  
Photo.4. X-ray transmission image of sinter ore.

25mm

(3) まとめ

脈石成分の多い焼結鉄では、昇温速度が大きいと還元率の低い状態で高温となるので、スラグ融体が発生し軟化融着がおこる。昇温速度が小さいと、還元の遅い層上部でスラグの発生がおこる。一方、層下部側では還元鉄への浸炭により溶融する。荷重をかけることは、軟化後の鉄鉱石の融着を促進する効果がある。

3. 還元鉄への浸炭機構

鉄鉱石層のX線透視による熔融挙動観察から、還元鉄への浸炭過程の重要性が示唆された。そこで系を単純化し、グラファイトおよびCOガスによる電解鉄への浸炭実験を行った。

(1) 実験方法 : グラファイトのつぼまたは多孔質アルミナのつぼ中に、電解鉄(幅8mm、長さ8mm、厚さ3mm)を入れ、COまたはN<sub>2</sub>を吹付け、グラファイトのつぼまたはCOガスによる浸炭実験を行い、同時に連続的にX線透視観察を行った。実験後の試料の組織より浸炭量を測定した。

(2) 実験結果 : グラファイトのつぼ中でN<sub>2</sub> 1Nl/minを流しながら、グラファイトと電解鉄を接触させた状態で1200℃、1300℃で浸炭させた。両者の試料ともグラファイトとの接触部分で溶融がみられ、温度が高いほど浸炭速度は大きくなり、グラファイトとの接触が浸炭を促進する効果がある。

COガスによる電解鉄への浸炭実験では、多孔質アルミナ板上に電解鉄をのせ、CO 2Nl/minを上方から吹付けた。温度は1300℃、1400℃、1500℃である。1300℃、1400℃ではCOガスを60分間吹付けた場合でも試料の形状に変化はなく、溶融部分はみられなかった。1500℃では、40分間COガスを吹付けると試料は変形を始め、溶融するのが観察された。Fig. 3には1500℃での試料表面での炭素濃度と浸炭時間の関係を示す。浸炭時間40分で融体が発生する様子が観察され、浸炭量の増加と対応し、この時の浸炭量は1500℃でのFe-C状態図の液相線濃度0.5% Cと一致している。

吹付けるCOガス流量を変えて1500℃で60分間浸炭実験を行った。ガス流量を1、2、4Nl/minとした場合の、試料内炭素濃度分布をFig. 4に示す。1Nl/minの場合には溶融物の発生はみられなかったが、2、4Nl/minになると、電解鉄は溶融しガス流量が増えると浸炭量は増加する。

以上のことから、電解鉄が固体炭素と接触している場合には、COガスのみにより浸炭を行う場合に比べて非常に早く浸炭することがわかる。そこで、グラファイトの存在が、直接、鉄と接触することにより浸炭を促進するのか、COガスによる浸炭を促進するのかを検討した。Fig. 5に示すように、電解鉄と接触しないようにグラファイト板を鉄の上方3mmのところにおき、上方よりCOガスを吹付けた。温度は1500℃、ガス流量は1、2Nl/min、浸炭時間は15、30分とした。ガス流量2Nl/minでの電解鉄内の炭素濃度分布をFig. 5に示す。このときのX線透視像をPhoto. 5に示す。COガスを2Nl/min吹付けた場合、浸炭時間が20分頃から溶融しはじめており、浸炭量も増えている(Fig. 5)。このことから、グラファイトの共存下では必ずしも鉄と接触していなくても浸炭は促進される。

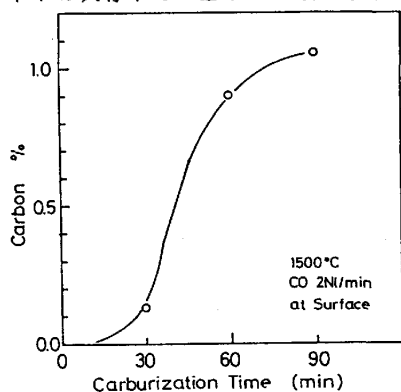


Fig.3. Relation between carbon content of electrolytic iron and carburization time at 1500°C.

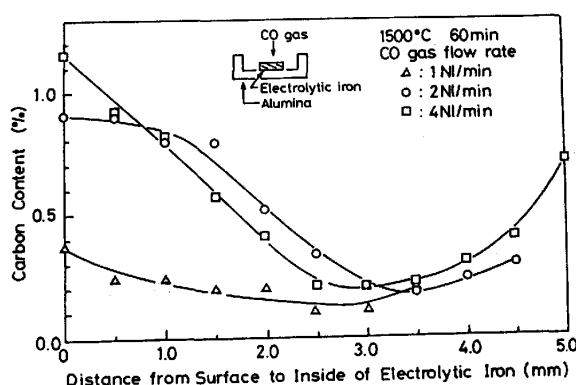


Fig.4. Effect of flow rate of CO gas on carbon content of electrolytic iron.

(3) まとめ

グラファイトと鉄とが接触することにより、浸炭を促進する効果があることがわかった。また、グラファイトの共存は、COガスのみの浸炭に比べて、浸炭促進の効果があることから、CO<sub>2</sub>ガスの拡散によるブドワール反応が浸炭反応に寄与すると考えられる。

4. 熔融酸化鉄の還元時における浸炭機構

還元されて固体状態となった鉄への浸炭については、固体炭素の共存下で浸炭が進むことがわかったが、熔融還元の際の鉄への浸炭については検討されていない。そこで1500℃でグラファイトの坩堝中にMBR鉱10gを装入し、熔融酸化鉄のグラファイトによる熔融還元を行った。さらに還元途中で試料を急冷して、浸炭の様子を調査した。

Photo. 6には熔融還元時のX線透視像を示す。熔融酸化鉄が膨れ、グラファイトの坩堝との接触部分から鉄粒を生成することがわかる。Photo. 7は、このときの試料の断面の顕微鏡写真である。灰色の酸化鉄中や表面に丸く白い鉄粒がみられる。還元率は60%の段階であり、この状態で鉄の浸炭が進んでいる。これはグラファイトの坩堝壁面で鉄粒が生成したことと考えあわせると、鉄粒が生成すると同時に吸炭が進むものと考えられる。

5. 結言

高温還元時における鉄鉱石類の熔融機構としては、脈石成分の溶け落ちと還元鉄への浸炭が考えられる。熔融過程に影響するのは、固体状態での還元履歴と脈石組成であり、還元率の違いにより鉄鉱石の熔融挙動が異なることが、X線透視観察により認められた。熔融機構の一つである還元鉄への浸炭に関しては、グラファイトの共存下で浸炭が促進され、COガスにより浸炭が進行することが認められた。高炉融着帯ではコークス共存下でのCOガスによる浸炭がおこり還元鉄の溶け落ちが進行すると考えられる。また熔融酸化鉄の状態では固体炭素還元剤で還元された場合には、鉄の生成と同時に吸炭が進行する。

以上、本研究では、鉄鉱石層の高温還元のX線透視観察、鉄への浸炭実験により、高温での鉄鉱石の熔融、浸炭機構について検討した。

文献

高炉の解体調査解説 たとえば、

- 1) 近藤真一：製鉄技術の諸問題 第33・34回 西山記念技術講座、日本鉄鋼協会 (1975) p. 127.
- 2) 福島勤、下田輝久：高炉内現象とその解析、日本鉄鋼協会基礎共同研究会 高炉内反応部会、(1975)、p. 5.
- 3) 館充：日本金属学会会報、2 (1981)、p. 904.

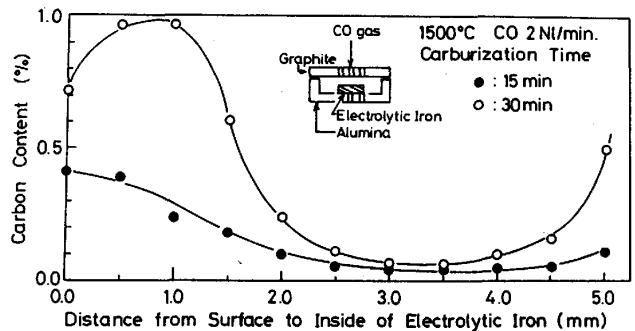
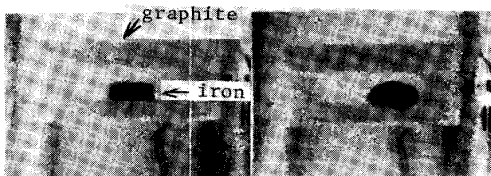
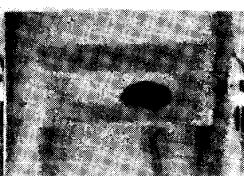


Fig. 5. Effect of carburization time on carbon content of electrolytic iron.

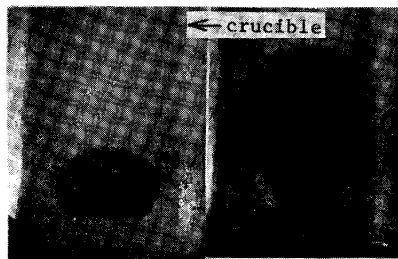


(a) 12'12"

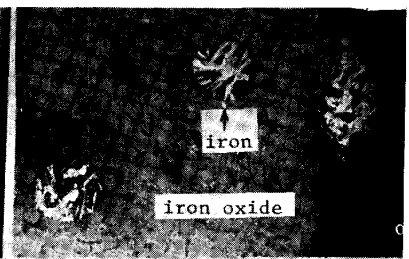


(b) 24'15"

Photo. 5. X-ray transmission image of iron carburized with CO and graphite.



(a) 150sec



(b) 201sec

Photo. 6. Molten MBR ore reduced with graphite crucible at 1500°C.

20mm