

© 1985 ISIJ

コークス、石炭および木炭を含む酸化鉄 ブリケットの焼成中の膨脹と反応ガス 発生挙動

論文

島崎 利治*

Behaviors of Swelling and Reaction Gas Generation during Firing of Iron Oxide Briquettes Containing Coke, Coal and Charcoal

Toshiharu SHIMAZAKI

Synopsis :

The structural changes, characteristics of gas generation and build-up of internal gas pressure that occurred during the firing of hematite briquettes containing carbon materials, were studied by the swelling phenomenon analysis in the temperature range from room temperature to 1 150°C.

Generally, the primary swelling which occurred in a wide temperature range of 600~900°C and secondary swelling which occurred at about 1 000°C could be clearly distinguished. The secondary swelling was considerably affected by kinds of the carbon materials containing in briquettes. The swelling occurred in briquette when it contained carbon materials with high density, namely coke, was not so large, but briquettes which contained carbon materials with small density, namely charcoal, show large swelling. The swelling was considerably affected by particle size of carbon materials.

From the results of effluent gas analysis, it was identified that an increase in rate of gas generation from briquettes occurred overlapping with secondary swelling and accelerated remarkably. That was produced by the rapid increase in CO concentration of reaction gas. An increase in internal gas pressure of briquette occurred simultaneously. In the case of briquette containing 20% charcoal, the build-up of pressure values of about 0.5 kg/cm² was obtained.

1. 緒 言

固体還元剤内装型ペレットについての研究は、わが国では砂鉄、硫酸焼鉱などの粉鉄鉱石の事前処理方法の開発研究の一環として採択され、これまで各所で積極的にとり組まれてきた。それらの試み^{1)~7)}は、①粉状含鉄原料を高炉原料として利用するための塊成法、②炭材との反応性を高めた形で還元推移させる方法、および③焼結鉱と同時に使用する際に、焼結鉱にできるだけ近い性状をペレットに与える方法の三つに大別される。そして研究の主体はおもに製造面と得られた製品ペレットの性状面での調査、試験にあつた。

内装型ペレットの還元処理時における強度低下が佐山ら⁸⁾によつて報告され、高炉操業上問題となつたマルコナペレットの異常膨脹の場合と同様に、繊維状金属鉄生成が強度低下に寄与していることが指摘された。一方国井ら⁹⁾は各種炭材を使つた還元ペレットの報告で、コークス以外の内装ペレットの圧潰強度の低下の理由として、還元初期段階における揮発分の影響を挙げ、揮発分が散逸する際にペレットを膨脹させる原因となることを

指摘した。若山ら¹⁰⁾は内装ペレットのふくれの機構説明の中で、微粉鉱石の単なる集合体であるから CO ガスで還元した場合に本質的にはふくれるものであるとし、900~1 000°C の温度域で還元を進めるか否かで、内装させた炭材の状況とあいまつて、CO ガス発生に影響をおよぼし、それによつてふくれが変化するとした。田阪ら¹¹⁾も 1 000°C 以下の温度域で還元反応を促進する炭材を内装したペレットは強度低下が大きく、炭材のガス化にその原因を求めており、還元時に起こる炭材のガス化および反応生成ガスの影響が懸念されている。これまで炭材単味の反応性およびガス化機構については、国井ら¹²⁾、近藤ら¹³⁾、小林ら¹⁴⁾の報告があり、また焼成時の雰囲気ガス組成に与える内装炭材のガス化の影響については近藤ら¹⁵⁾および著者ら¹⁶⁾が報告しているが、十分解明されているとはいえない。

本報告においては、各種炭材のガス化特性、内装ブリケットの反応ガスの生成挙動とそれに基づくブリケット内ガス圧力増加などについて、ブリケットの膨脹現象と並行しながら検討を加えた結果を述べる。

昭和 49 年 11 月本会講演大会にて一部発表 昭和 60 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1985)

* 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に供した鉄酸化物は、市販の化学試薬 Fe_2O_3 で、その分析値を Table 1 に示す。この鉄酸化物に対して分析値を Table 2 に示した木炭(A…鹿児島県産黒炭, B…富山県産黒炭)、石炭(北海道産)およびコークス(東田コークス)を 48~65, 80~100, 250 メッシュ以下の3つの粒度範囲に分けたものを、各実験ごとに 20% (一部は 18%) 配合して十分に混合した。ついで 8~10% 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 4g 用い、直径 15 mm の円柱型タブレット状に圧縮成型した。成型体は円筒ダイスに湿潤粉体試料を充填し、上下ダイスによつて $100 \text{ kg/cm}^2 \times 1 \text{ min}$ 油圧保持して得た。そのうち電気乾燥器中で $110\sim 120^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 加熱脱水乾燥して、デシケーター中で冷却したものを炉内に挿入して実験に供した。

2.2 膨脹率の測定

ブリケット還元時の膨脹率を測定するに際して、RADMACHER¹⁷⁾ が行つた透過写真法を用いた。水平型加熱炉に石英製反応管を挿入し、その中に試料の円柱形ブリケットを横向きに逆鞍型のステンレス製台に平行な線接触をするようにのせて装填する。反応管の一端側よりコンデンサおよびスリットを介して平行化された光を投入する。他の一端側にカメラを置き、1/4 倍撮影を行い、印画紙に 11 倍に拡大焼き付けをした。ブリケット断面部分を切り取り、恒温乾燥のあと重量を測り、あらかじめ作成した印画紙重量-ブリケット断面積間の検量線を使つて各焼成段階のブリケット断面積を求め、焼成前の断面積との割合をもつて断面膨脹率とした。

Table 1. Chemical analysis of iron oxide.

(wt%)					
T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
64.15	1.20	2.87	0.08	0.09	0.02

Table 2. Approximate analysis of carbon materials.

(wt%)			
Carbon materials	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
Charcoal (A)	17	78	5
Charcoal (B)	18	77	5
Coke	2	88	10
Coal	46	38	16

2.3 反応ガス生成速度の測定およびガス組成分析

ガス化反応の測定は、乾燥空気または清浄 N_2 ガスをスタート雰囲気として吸入側バルブを閉じて反応によつて増加する分だけ排出側から排気されるようにして、 300°C/h の一定昇温速度で加熱した。そしてまず自己発生ガスの生成速度の測定では、SHARMA¹⁸⁾ らおよび足立ら¹⁹⁾ が溶鉄中の炭素によつて SiO_2 が還元される際の CO ガスの発生を測定するために用いた方法を採用した。一端封じの石英製反応管のキャップ側に円径 2 mm、長さ 1200 mm のガラス製毛細管を連結し、毛細管内の石けん膜の単位時間あたりの移動距離を求め、計算によつてガス生成速度を得た。

また炉内ガス組成分析は、ブリケット近くのガスを採集するために、円径 1 mm のステンレス製細管をブリケット側面近くまで挿入して、水準瓶を作動させて、ガス検体を緩速度でガスクロマトグラフの計量管に導入して分析を行つた。

3. 実験結果

3.1 各種炭材内装ブリケットの膨脹挙動

Fig. 1 はスタート雰囲気として空気を使用し、内装炭材の低温度域におけるガス化反応の活発化(酸素の存在で、炭材粒子の燃焼反応が伴う)を行わせた場合のブリケットの膨脹挙動を示したものである。ブリケットには内装炭材として木炭、石炭、コークスをそれぞれ 250 メッシュ以下に粉碎したものを 20% 加えてある。一般的な傾向としては、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ の温度域に一つの膨脹ピークがあり、そのあと温度の上昇とともに、還元反応および焼結作用が進んで、ブリケットは収縮段階に入る。この収縮域に入ってから新たな膨脹現象が起こる。

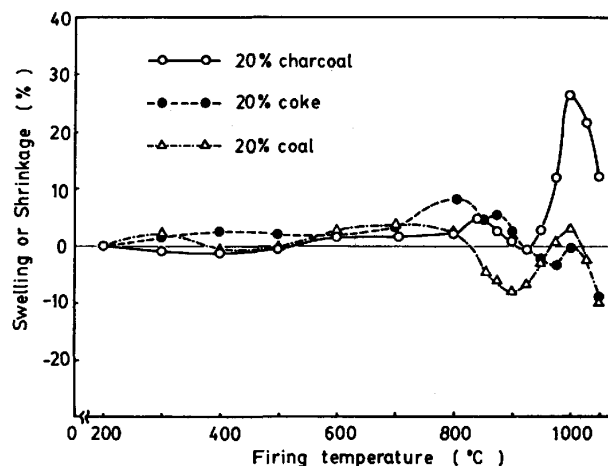


Fig. 1. Behavior of swelling or shrinkage of the briquettes containing carbon materials below 250 mesh during firing in air.

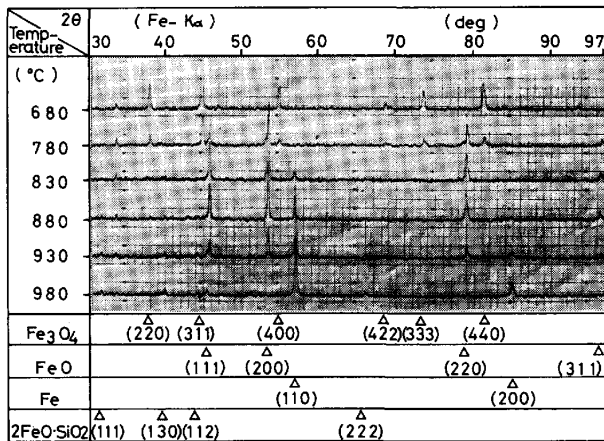


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of briquettes containing 20% charcoal, showing structural difference of briquettes cooled from various firing temperatures.

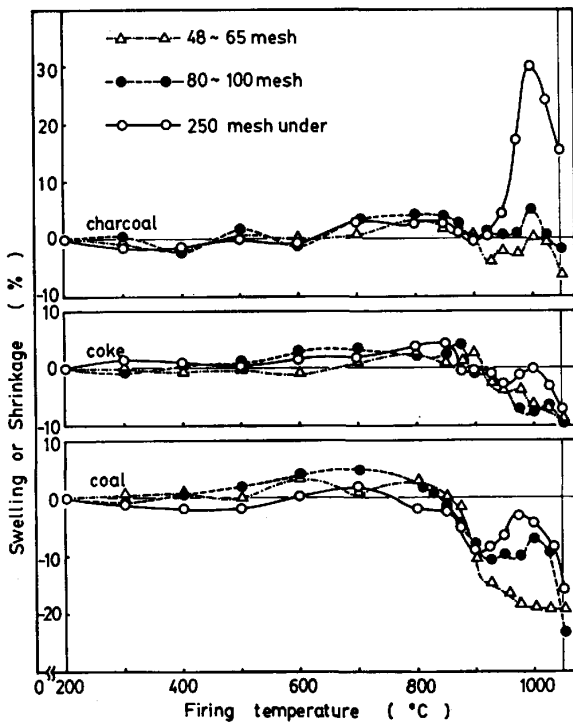


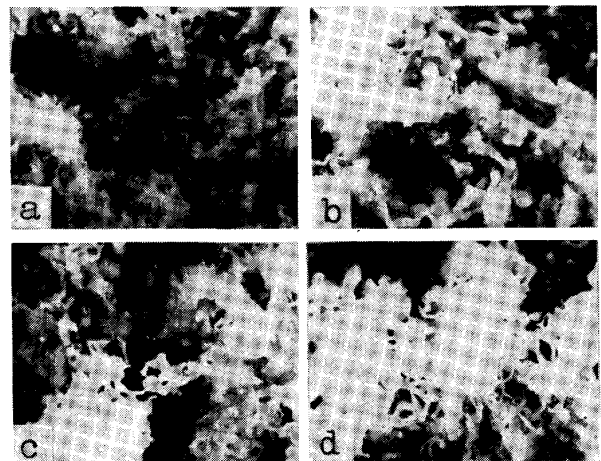
Fig. 3. Behavior of swelling or shrinkage of the briquettes containing the 20% carbon materials during firing in N₂ gas.

最初の膨脹現象はヘマタイトからマグネタイトへの鉱物相の状態変化に伴うものであり、あとの膨脹現象は繊維状金属鉄の生成によつて引き起こされたものである。成田ら²⁰⁾、SEATON ら²¹⁾の結果とも一致している。さらにこのことを確認するために、スライディング式加熱炉に一端封じの反応管を用いて、膨脹率測定と同様な条件で昇温試験を行い、いくつかの温度に達したとき N₂ 気流に切り換えて、反応管ごと加熱炉から取り出して急冷した

ブリケットの組織変化をX線回折装置を使つて調べた。得られたX線回折図を Fig. 2 に示す。SEATON ら²²⁾が指摘したように、非等温下ではブリケットの内外層の温度差が大きいものと考えられ、還元初期段階ではヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト、金属鉄が CO/CO₂ の還元ポテンシャル値によつては混在状態を示すものと予想される。しかし Fig. 2 は初めの膨脹域での 680°C ではすでにヘマタイトはほとんど消失して、大部分マグネタイトになっていること、またあとの膨脹域での 930°C ではウスタイトから金属鉄への還元反応が進行していることを示す。

Fig. 3 はスタート雰囲気として N₂ ガスを用いた場合のブリケットの膨脹挙動を各炭材の粒径をパラメータとして示したものである。内装炭材がコークス、石炭、木炭と比重の大きなものから、小さなものになるに従つて、高温側で起こる膨脹の度合いが強まる。同種炭材であつてもその粒径を小さくすることによつてさらに膨脹量が大きくなり、250 メッシュ以下木炭内装ブリケットでは、面積膨脹率で 30% 程度の大きな値を示す。

つぎに、高温側膨脹域での膨脹挙動を生成金属鉄の繊維状化の面から検討するために、各種炭材内装ブリケットをそれぞれ 1000°C から室温まで N₂ 気流中で急冷して得たものの中心部の破面の 2 次電子像を Photo. 1 に示す。生成した金属鉄には炭材の種類および粒径にかかわらず、ほとんどの場合繊維状化のきざしが認められる。



- (a) contains 20% coke passing 250 mesh screen.
- (b) contains 20% coal passing 250 mesh screen.
- (c) contains 20% charcoal passing 250 mesh screen.
- (d) contains 20% charcoal having the intermediate size of 80~100 mesh screen.

Photo. 1. Secondary electron images of EPMA showing fibrous metallic iron of briquettes cooled from 1000°C.

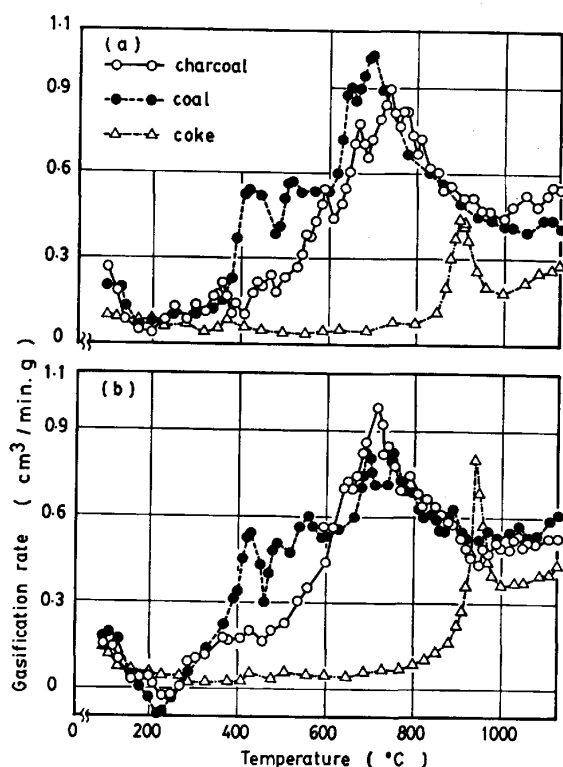


Fig. 4. Gasification behavior of carbon materials during heating, starting the reaction in (a) N_2 gas and (b) air.

3.2 内装炭材のガス化特性

炭材の揮発分は、Table 2 で示したように炭材種によつてかなり相違しているが、酸化鉄ブリケットの内装炭材として使用する際の状態にできるだけ類似した状態での炭材揮発分のガス化挙動を知るために、鉄酸化物の代わりに石英粉末を用いて、いわゆるガス化の面で炭材単味のブリケット[†]を作り、連続昇温した際の温度-ガス化速度の関係を示したのが Fig. 4 である。

温度が上昇すると、まず $100^\circ C$ 前後で炭材粒子および SiO_2 粉末の水分や吸蔵ガスの脱離が顕著に起こり、そのガス化速度は、極大値を形成するものと考えられる。そのあと、しだいに減少傾向に移行して雰囲気ガス温度の増加によるガス容積の増加に見つたガス量だけが排出されるようになり、ガス化速度は各炭材の場合とも、ほぼ一定の値を示す。しかし雰囲気ガスに空気を使つてスタートした場合 (b) に、木炭では $150^\circ C$ 付近で、その酸化反応によりガス化速度は増加傾向に入るようになるが、 $200^\circ C$ になつてふたたび急速な減少傾向に転じて、炉内反応雰囲気ガスの減圧状態が強まる。そして雰囲気ガスに N_2 を使つてスタートした場合 (a) と比べて大きく相違した結果を示している。このような挙動は

[†] 炭材と石英粉末との混合ブリケットを $1100^\circ C$ まで加熱しても、石英粉末の状態変化は、X線回折で調べた範囲内では起こっていない。

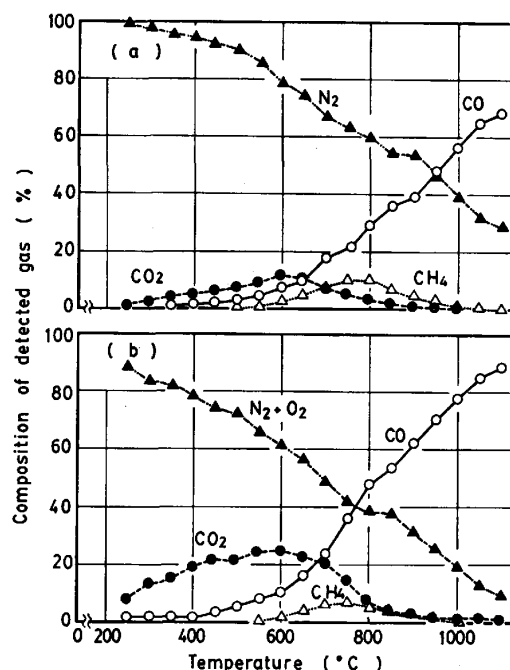


Fig. 5. Composition for volatilized gases during heating, showing the difference between starting atmosphere of (a) N_2 gas and (b) air. Composition for detected gases was calculated as $N_2 + O_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2 = 100$ (charcoal).

木炭よりも石炭の場合にいつそう顕著に現れることを示している。 $220^\circ C$ になると、ガス化速度は極小値のあたりから漸次増加傾向に転じる。わけても石炭が最も低い温度域でガス化速度の増大を起こし、大きな変動を伴いながらも約 $700^\circ C$ で最大ガス化速度に達したのち低下する。これに対して木炭は低温部分でのガス化速度の立ち上がりは緩やかであるが、 $700^\circ C$ 付近で石炭の場合よりもいつそう大きな値を示す。コークスは $220^\circ C$ 前後での炉内反応雰囲気ガスの減圧状態を起こさず、 $900^\circ C$ を過ぎたところではほぼ石炭の場合と同程度の極大値を持つ。

一方 N_2 を使つてスタートした場合 (a) に、 $700^\circ C$ 付近での最大ガス化速度は、木炭よりも石炭の場合が、より大きな値を示すこと、また $900^\circ C$ 付近で認められるコークスの最大ガス化速度のピークは低値にとどまっていることが指摘できる。

炭材揮発分のガス化の挙動をさらに詳細に検討するために、ガスクロマトグラフによりブリケット近傍の雰囲気ガス組成分析を行つた結果のうち木炭についてのものを Fig. 5 に示す。雰囲気ガスに空気を使つてスタートした場合 (b) に、測定開始点の $250^\circ C$ ですでにガス組成として CO_2 ガスは約 8% を示し、 $600^\circ C$ 付近まで徐々に増加して約 20% 強まで高まる。一方 CO ガスは、ガスクロマトグラフで検知しうる濃度に達しな

がらも、400°C以上になつてはじめて徐々に増加傾向を示す。また雰囲気ガスに N₂ ガスを使つてスタートした場合 (a) に、低温部分における CO₂ および CO ガスの発生はともに少なく、CO ガスにおいては 350°C 付近まで検知されないことを示している。Fig. 4 (b) で示された 200°C 前後での炉内反応雰囲気の高減圧状態と、Fig. 5 (b) で示された CO₂ ガス濃度の高まりの間に相関性が認められることから、雰囲気ガス容積の減少は炭材粒子および SiO₂ 粉末に化学吸着していた酸素の脱離に伴うガス容積の増加が考えられる中で、雰囲気中の CO ガスと酸素との反応が進行した結果であると推測される。また Fig. 4 での木炭の 700°C 付近のピーク形成は、低温から続いている CO, CO₂, CH₄ の発生増加とともにカーボン・ソルーション反応に起因したガス容積の増大が行われていることを示している。

3.3 各種炭材内装ブリケットのガス化特性

Fig. 6 は還元焼成スタート時の雰囲気ガスを N₂ ガスに置換して昇温したときの石炭内装ブリケットのガス化速度を示したものである。900~1000°C で大きなピークが存在する。石炭粒径が違つても最大ガス生成速度の値は一定で、約 8 cm³/min g of pellet であるが、石炭粒径を大きくすると、生成速度の加速部分と減速部分が高温側にシフトする。また 400~700°C の範囲でガス生成速度値の変動が著しく、かつ後述の木炭およびコークス内装ブリケットに比べて若干高値を示している。これ

は Fig. 4 で示した炭材単味のガス化挙動で見られる低温での揮発分のガス化がそのまま現れていると考えられる。Fig. 7 は木炭内装ブリケットについて示したものである。最大ガス生成速度の値は石炭より大きく約 10

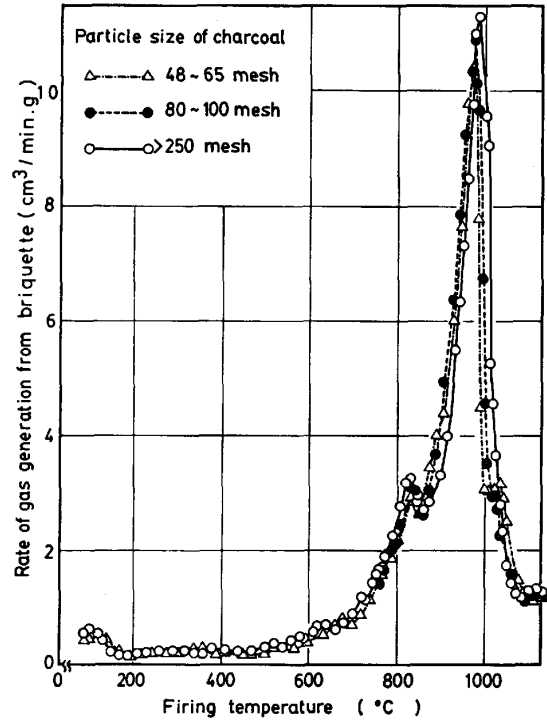


Fig. 7. Rate of gas generation of the briquette containing 20% charcoal during firing.

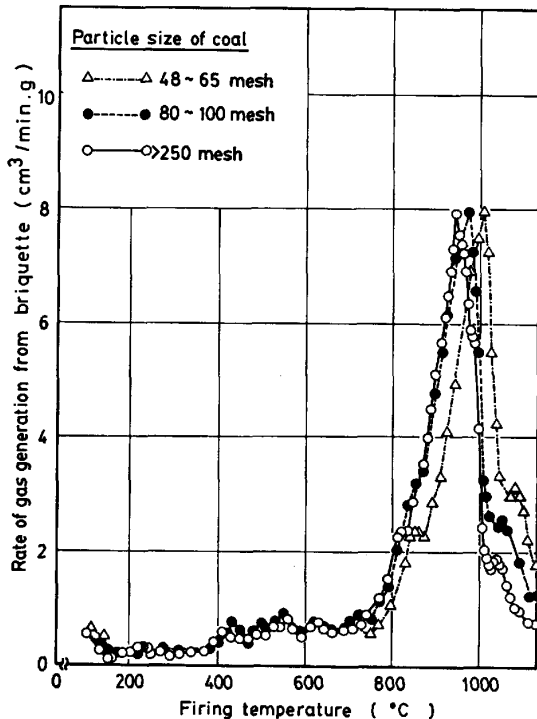


Fig. 6. Rate of gas generation of the briquette containing 20% coal during firing in N₂.

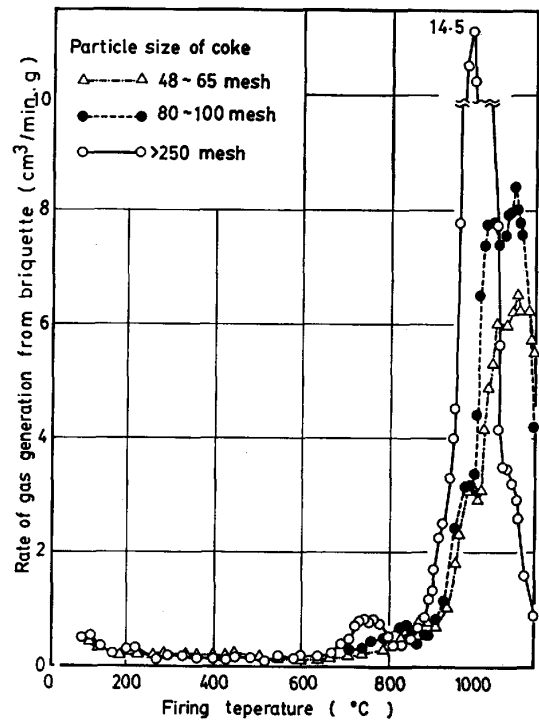


Fig. 8. Rate of gas generation of the briquette containing 20% coke during firing.

~11 cm³/min·g で、粒子が細くなることによつて若干の増加を示す。またガス生成速度のピークを示す温度が粒径に依存しない。Fig. 8 はコークス内装ブリケットについて示した。木炭、石炭に比較して、コークス粒径の影響が強く現れ、粒径が大きなものほど、ガス生成速度のピークが高温側にかたより、ピークの加速部分で約 150°C 近く高温側にずれている。そして最大ガス生成速度値も粒径が大きなものほど低い値を示し、ピーク自体幅広くなるのが特徴である。

4. 考 察

炭材内装ブリケットを定速昇温して還元する場合の反応生成ガス挙動を雰囲気ガスの増加という一面からのみ考慮すると、増加因子としては温度上昇に伴った物理的なガス膨脹および高温度域で起こる固体炭素による直接還元反応があるが、低温度域で主要反応とみなされる間接還元反応自体では起こらない。このほかにスタート雰囲気として空気を使用した場合に、内装炭材粒子の燃焼反応および揮発分のガス化が低温部分で起こる。そのうち揮発分のガス化による CO₂ と間接還元反応によつて生成した CO₂ が、炭材粒子と反応して CO となり、ガス容積の増加が起こる。また反応開始時の雰囲気として N₂ ガスを使用した場合、炭材粒子の燃焼反応はほとんど起こらず揮発分のガス化とカーボン・ソリューション反応だけが、ガス容積の増加をもたらす要因として考えられる。Fig. 9 は木炭 (A) を 250 メッシュ以下に整粒して 20% 添加したブリケットに N₂ ガスを使つてスタートした場合のガス化挙動を示したものである。ここで炭材の揮発分のガス化と一連の還元反応とによるガス容積の増加を別々の形で得るために、木炭をそのまま添加したブリケットおよび添加前に配合重量を測り、1000°C×1h、N₂ 気流中で加熱して揮発分を取りのぞいて (以下単に脱揮処理と称する) から、鉄酸化物に配合して得たブリケットの両者について示した。内装炭材を脱揮処理したブリケットのガス容積の増加速度曲線に注目すると、曲線は三つの主なピークによつて構成されている。すなわち 760、870、1000°C 付近のピークをそれぞれ第 1 ピーク、第 2 ピーク、第 3 ピークとする。脱揮処理をしない内装ペレットでは第 1 ピーク、第 2 ピークは明確に現れず、830°C 付近を頂点とする 1 本のピークに統一されて新たに 680°C 付近に小さなピークを形成する。木炭の場合 Fig. 4 の実線で示した曲線で見られるように、揮発分のガス化が 700°C を中心とした広い温度域にわたつて、発生速度の面でかなりの変動を伴いながら起こる。そして Fig. 5 で示したようにそのガス

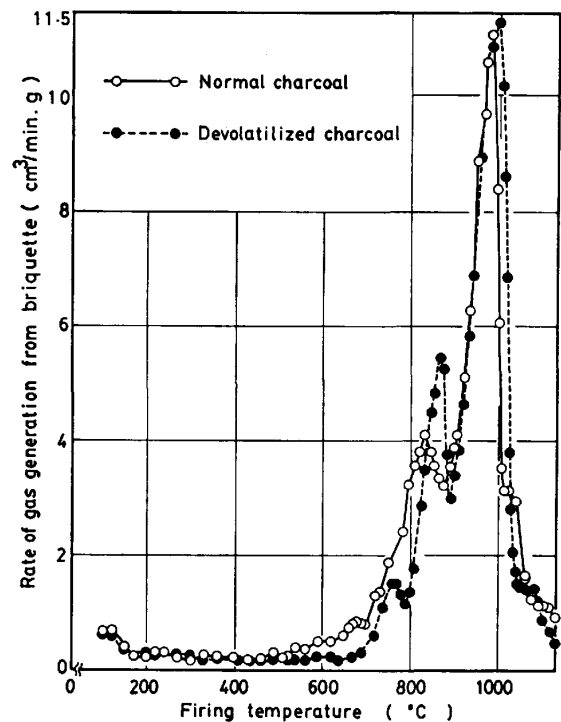


Fig. 9. Rate of gas generation of briquettes containing 20% Kagoshima-charcoal and devolatilized one.

化は大部分 CO₂、CO、CH₄ の生成に基づくものである。それゆえ Fig. 9 で示された第 1、第 2 ピークは炭材揮発分の存在によつて、その変化に富んだガス化現象が重複して現れるために、明確なピークを示さなくなるものと考えられる。

さらに木炭内装ブリケットの還元焼成時における反応系内のブリケット近くのガス組成変化を測定した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 9 での第 1 ピーク付近では Fig. 10 で見られるように CO₂ 濃度が最も高い領域である。炭材揮発分から出る CO₂ 増加が、カーボン・ソリューション反応の進行に伴つて減少傾向に入るが、700°C を過ぎてからカーボン・ソリューション反応に打ち勝つて新たな CO₂ ガスの増加する反応が 760°C 付近を最大として起こる。これは Fig. 2 と考え合わせると、発生ガスのピークの形成位置に若干の温度的な遅れがあるが、マグネタイトの生成反応であると考えられる。さらに 870°C 付近でウスタイトの生成反応による第 2 ピークが形成されるが、マグネタイトの生成反応で見られた還元反応に対するカーボン・ソリューション反応の遅れが、ここでは少なくなり、還元反応による反応系内の CO₂ 濃度の増加ピークは、第 1 ピークの場合に比べて小さなものとして現れる。そのため逆にガス容積の増加速度は急になり、Fig. 9 での第 1 ピークより大きな値をもつにいたる。さらに 1000°C 付近にいたり、金属鉄生成に伴

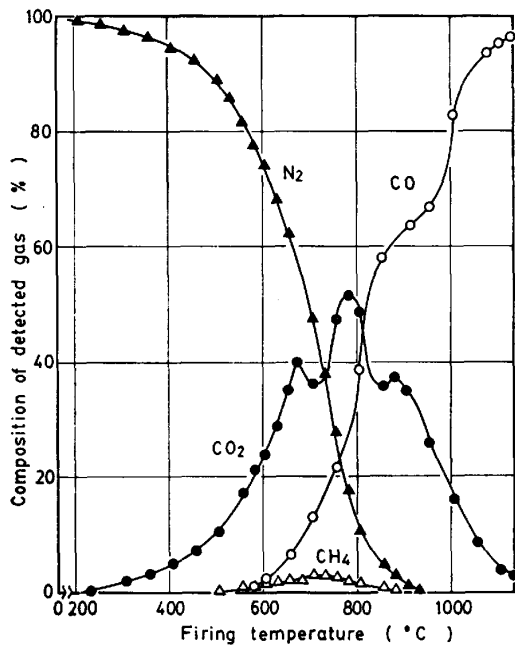


Fig. 10. Composition for generating gas from briquettes containing the 20% charcoal below 250 mesh.

う第3ピークが形成される。ここでは Fig. 10 で認められるようにブリケット近くの雰囲気中での CO₂ ガスの増加はなく、したがって見掛け上固体炭素による直接還元反応の形をとつて、ブリケット内でのガス容積の急激な増加が行われるものと考えられる。その際ブリケット内の各部で生成されたガスが、構成粒子層を通過して、外部に排出されるが、同時にブリケット内部でガス圧力の増加が起こるものと予想される。

そこで、つぎに示すような仮定のもとに、高温側膨脹域での反応ガス生成速度の増加によるブリケット内部圧力の増加について計算した。

- (1) ブリケットを半径 R [m] の球体と考える。
- (2) ブリケットの構成粒子もまた球形である。
- (3) 高温側膨脹域で、ブリケット内各部の温度が均一である。
- (4) ブリケット内各部で均一に CO ガスが一定割合 A [kg/m³ h] で発生する。
- (5) ブリケット内ガス流れは定常状態^{†2} であり、かつ KOZENY-CARMAN の式²³⁾にしたがう。
- (6) ブリケットを構成する粒子直径 dp [m] は平均粒径で表示できる。
- (7) ガス密度は $\rho = \rho_0(P/P_0)$ [ただし ρ_0 は 1 atm. TK (雰囲気温度) におけるガス密度] で表される。

^{†2} 膨脹過程の全域にわたつて、ブリケット内ガス流れを考えると非定常状態であるけれども、計算で対象としている高温膨脹域での反応ガス生成速度の最大値の持続時間が非常に短いことから、その間でのガス流れを定常状態として扱った。

そこで、ブリケットの中心から半径方向への圧力勾配は負であるから、KOZENY-CARMAN の式はつぎのように書くことができる。

$$-dP/dr = 6f\bar{u}^2\rho(1-\epsilon)/g_c\phi_c dp \epsilon^3 \dots\dots\dots (1)$$

ただし $Re = \phi_c dp \bar{u} \rho / 6(1-\epsilon)\mu < 2.0$ の範囲では、
 $f = 5/Re$

ブリケット内の任意位置 r と $r+dr$ に囲まれた球殻要素における CO ガスの物質収支関係式を式(1)に代入して整理すると式(2)が得られる。

$$-(dP/dr)_r = K(r/P) \dots\dots\dots (2)$$

ただし $K = 60(1-\epsilon)A\mu P_0/g_c\phi_c^2 dp^2 \epsilon^3 \rho_0$

\bar{u} : ブリケット内を流れる CO ガスの superficial-velocity [m/h]

ρ : CO ガスの密度 [kg/m³]

ϵ : ブリケット内の空隙率

g_c : 重力換算係数 (=1.27 × 10⁸ [kgm/kg²h²])

ϕ_c : 形状係数 (=0.7)

μ : CO ガスの粘性係数 [kg/m h]

P : ブリケット内の CO ガス圧力 [kg/m²]

P_0 : ブリケット表面付近の雰囲気圧力 [kg/m²]

r : ブリケット半径における任意位置 [m]

式(2)を用いて、ブリケット半径方向の表面付近の雰囲気圧力を 1 kg/cm² としたときの木炭内装ブリケットの中心から半径方向への CO ガスの圧力増加分布を計算した結果を Fig. 11 に示す。ここで計算にあたり、ブリケットの構成粒子の粒径が還元焼成中に変化しないものとして、反応前の平均粒径を光透過式粒度分布測定器により測定した数値を使った。またブリケットの空隙率についても還元焼成以前の気孔率測定値を中心に、30、35、40% をパラメーターとして採用した。ブリケット内ガス圧力増加に対して空隙率が大きく影響している状況を示している。

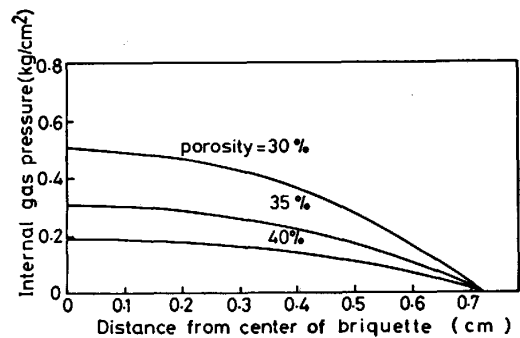


Fig. 11. Relation between a distance from center of briquette and internal gas pressure of one containing the 20% charcoal below 250 mesh. Internal pressure was calculated by the equation of KOZENY-CARMAN.

さて、Photo. 1 で示したように繊維状金属鉄の軸方向への成長状態が $a < b < d < c$ の順に著しくなっており、前述の高温側での膨脹挙動の大小と量的に一致した傾向を示すこと、さらにまた軸方向への成長が最も著しい木炭内装ブリケットの c 、 d を比較した場合に、木炭粒径を大きくすると多少繊維状金属鉄結晶の発生数がおさえられ、一方で半径方向への成長を亢進させるけれども、膨脹はかえって抑えられるなど、結果的にはある程度の膨脹傾向と繊維状金属鉄の geometry とを関連付けることが可能である。

また生成した繊維状金属鉄が酸化鉄粒子間隙を押し広げて膨脹を起こす以前に、酸化鉄粒子表面で生成した金属鉄が粒子間空間内で自由成長を続け、その析出体積分だけ粒子間空間を狭めて空隙率を減少させることが予想される。また石光ら²⁴⁾がかつてマルコナペレットの異常膨脹の原因究明の中であげたように、酸化鉄粒子の酸素除去によつて、粒子間結合力が低下することが予想される。その時期に相応して、ガス生成速度の面で急激な増加現象とそれに基づくブリケット内ガス圧力の増加が重複して起こっていることを確認した。

5. 結 言

コークス、石炭、木炭を内装したブリケットの還元焼成時の強度低下の原因となる膨脹現象を透過写真法によつて測定すると同時に、流出ガス分析法によつて内装炭材のガス化および反応ガス生成速度を測定し、それらの結果について詳細に検討してつぎの結論を得た。

(1) 炭材内装ブリケットを連続昇温加熱下で還元焼成すると、低温 (600~900°C) 膨脹域と高温 (900~1000°C) 膨脹域の二つの膨脹域が現れる。

(2) 低温膨脹域はヘマタイト→マグネタイトの鉱物相の状態変化に基づくもので、高温膨脹域は繊維状金属鉄の生成に起因したものである。

(3) 低温膨脹域では、内装炭材側の諸因子の影響をあまり大きく受けないけれども、高温膨脹域では炭材側諸因子との相関性が強く現れて、揮発分の多いほど、炭材粒子粒径の小さいほど膨脹を引き起こしやすい傾向を示す。

(4) 反応ガス生成速度を測定した結果、高温膨脹域において著しいガス生成速度の増加現象が重複して起こることを確認した。

(5) ガス生成速度の急激な増加は、ガス組成分析の結果、CO ガス濃度の急激な増加を伴うものであり、金

属鉄生成が直接還元反応の形をとることによつて引き起こされる。

(6) ガス生成速度の増大に伴うブリケット内部ガス圧力の増加について計算し、木炭内装ブリケットの中心部で 0.5 kg/cm² 程度の値を得た。

終わりに、本研究のまとめに際し御指導御鞭達を賜りました東京工業大学工学部高橋恒夫教授、同大学工業材料研究所齋藤安俊教授に深甚なる感謝の意を表します。

文 献

- 1) 保本 保: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 82
- 2) 森棟隆弘, 池田正夫: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 1103
- 3) A. H. ПОХВИСНЕВ, A. H. СПЕКТОР and E. H. ЯРХО: СТАПЪ (1962) 2, p. 106
- 4) 中山一之, 宮川一男, 安永道雄, 相沢 勲, 神原健二郎: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1281
- 5) 田中 稔, 木下 亨, 尾沢正也: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 197
- 6) 田中章彦, 片山 博: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1669
- 7) 下村泰人, 沖川幸生, 蜂須賀邦夫, 高橋愛和, 石井正夫: 鉄と鋼, 62 (1976), S 4
- 8) 佐山惣吾, 関口逸馬, 植田芳信: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 240
- 9) 国井和扶, 西田礼次郎, 北村雅司, 岡本晋也: 鉄と鋼, 54 (1968), S 412
- 10) 若山昌三, 佐藤勝彦, 谷口正彦: 鉄と鋼, 58 (1972), S 325
- 11) 田阪 興, 岩瀬喜八郎, 金山有治, 相馬英明, 今野刀光: 鉄と鋼, 60 (1974), S 17
- 12) 国井和扶, 西田礼次郎, 谷村 亨, 金本 勝: 鉄と鋼, 55 (1969), S 412
- 13) 近藤真一, 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 60 (1974), S 33
- 14) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1081
- 15) 近藤真一, 青山晋一郎: 鉄と鋼, 59 (1973), S 23
- 16) 島崎利治, 池田正夫, 森棟隆弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 17
- 17) W. RADMACHER: Brennstoff Chem., 30 (1949), p. 377
- 18) S. K. SHARMA and R. G. WARD: JISI, 205 (1967), p. 196
- 19) 足立 彰, 荻野和己, 西脇 醇: 学振 54 委-No. 1199 (昭和 46 年 5 月)
- 20) 成田貴一, 前川昌大: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 136
- 21) C. E. SEATON, J. S. FOSTER and J. VELASCO: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 497
- 22) C. E. SEATON, J. S. FOSTER and J. VELASCO: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 490
- 23) 化学工学便覧第 4 版第 2 刷 (化学工学協会編) (1965), p. 133, p. 689 [丸善]
- 24) 石光章利, 菅原欣一: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 18