

論 文

気孔率の異なるウスタイトペレットの硫化
水素含有水素ガスによる高温還元挙動

© 1985 ISIJ

林 昭二*・井口 義章*²・平尾 次郎*Reduction Behavior of Wustite Pellets with Different Levels of Porosity
by Hydrogen Containing Hydrogen Sulphide at Elevated Temperatures

Shoji HAYASHI, Yoshiaki IGUCHI and Jiro HIRAO

Synopsis :

In order to understand the effect of sulphur in reducing gas on the reduction behavior of iron oxides, the reduction experiments were conducted in H_2-H_2S mixtures with various sulphur activities at 1000 and 1200°C.

Macroscopic reduction patterns of pure wustite pellets can be divided into seven types, depending on the porosity of pellets and the activity of sulphur in the gas. This classification is slightly modified by the addition of MgO and CaO.

The reduction of pellets with low porosity is retarded greatly due to the formation of iron-oxysulphide liquid. The retardation of reduction does not occur with pellets of high porosity even under the high sulphur activity to form FeS. However, the reduction is retarded provided that the sufficient amount of the liquid to fill up the pores is formed.

The activity of sulphur in equilibrium under iron, wustite and iron-oxysulphide liquid was determined experimentally. MgO in wustite raises the sulphur activity and CaO lowers it.

Sulphur in the gas without the formation of sulphides causes the topochemical reduction pattern, independently of the presence of foreign oxides.

1. 結 言

近年、高炉の解体調査などにより炉内反応の理解がかなり深まってきた。その中で酸化鉄のガス還元及ぼすSの影響に関する基礎的研究も行われている^{1)~3)}。しかしどれも還元ガス中のS活量が鉄と硫化鉄平衡値よりも約一桁高い条件における研究であり、またこれらの結果が実炉内の状況を必ずしも反映していないという意見もある⁴⁾。しかしながらコークスなどの燃料中S含有量や他の条件が変われば温度に依存するガス中S活量や含有量も変わるので高炉に限らず直接製鉄プロセスをも対象にして還元ガス中のSが酸化鉄の還元挙動に及ぼす影響を広範囲なS活量の条件下で調べる必要が生じる。そこで著者らは以前1000°C以下の温度で鉄が安定な範囲内のS活量をもつ H_2-H_2S 混合ガスによるCaOやMgOを固溶したウスタイトペレットの還元について研究した⁵⁾。本研究では硫化物も生成する活量までの広範囲のS活量をもつ H_2-H_2S 混合ガスを用いて、高炉においてウスタイトから鉄への還元が起こる温度範囲の1000, 1200°Cで、同じ添加酸化物のCaO, MgOを含むウスタイトペレットの還元挙動に及ぼすガス中のSの

影響について調べた。そして試料としては、高炉に性状の異なる種々の鉱石類が装入されることを考慮して、広い範囲の全気孔率をもつウスタイトペレットを用い、気孔率の影響も調べた。

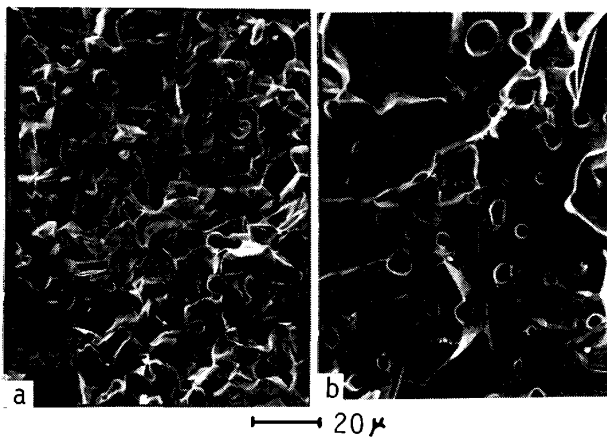
2. 実験方法

ペレットは次のように作製する。まず試薬特級 Fe_2O_3 粉末を水を加えて造粒し、1300°Cに1h大気中で焼成後、1000°Cに5h 50%CO-50%CO₂混合ガス中でウスタイトに還元する。これを-250 meshに粉砕し、2.37 mol%のMgOとCaOを単独で添加し、水を加えてペレットにする。これを白金ボート内に入れ50%CO-50%CO₂混合ガス中で1000°C, 25hまたは1200°C, 6~20h焼成した。このウスタイト中各添加酸化物の固溶の確認は既報⁶⁾において行われている。ペレット質量は約1.7g, 直径は0.86~0.96cm, 全気孔率(以下 ϵ_0 によつて表す)は1000°C焼成では約0.20~0.36, 1200°C焼成では約0.10~0.18である。ガスとペレットとの反応実験は従来からのガス精製, 熱天秤装置を用い⁵⁾, 毎分2lの一定組成の H_2-H_2S 混合ガスによつて1000, 1200°Cで行い、ペレットの重量を連続

昭和59年4月本会講演大会にて発表 昭和59年4月9日受付 (Received Apr. 9, 1984)

* 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

*² 名古屋工業大学 工博 (Nagoya Institute of Technology)



(a) Sintered for 25h at 1000°C, $\epsilon_0=0.20$, (b) Sintered for 6 h at 1200°C, $\epsilon_0=0.16$.

Photo. 1. Fracture surface of pure wustite pellets as viewed in SEM.

記録する。なお部分還元試料は湿式カッターで2分し、断面観察とS分析(燃烧容量法)に供した。

3. 実験結果

まず未反応純粋ウスタイトペレットの破断面をSEMで観察したものをPhoto. 1に示す。1000°Cで焼成した試料では大部分開気孔であり、 ϵ_0 も大きい。1200°C焼成ではほとんど閉気孔であり、 ϵ_0 も小さい。これら二つの温度で焼成したペレットの硫化物生成による還元遅滞挙動が、添加酸化物の有無によらず互いに大きく異なつたので、以下それぞれ ϵ_0 の高い試料、低い試料(以後のRun記号はL, Hに対応)と称し結果を比較しつつ述べる。

始めに P_{H_2S}/P_{H_2} が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の H_2-H_2S 混合ガスによる異なる全気孔率をもつウスタイトペレットの1000°Cでの反応による代表的な試料減量率曲線[†]を純粋ウスタイト、MgO固溶ウスタイト、CaO固溶ウスタイトの各ペレット試料(以後、pure, 含MgO, 含CaOの各試料と称しRun記号のP, M, Cに対応させる)についてそれぞれFig. 1, 2, 3に示す。これらの図中には高い P_{H_2S}/P_{H_2} 値で硫化反応が顕著になつたものについて硫化による重量増を差し引いた真の還元率(f_R とする)を表す曲線も一部に示してある。例えばPL-135, 137は反応時間が異なる。さらにFig. 1~3と同じ関係図を1200°C反応においても得た。全体的に還元は1000°Cよりも速かつた。

4. 考察

4.1 還元ガス中S活量とpureウスタイトペレットの全気孔率による還元様式の変化

まずpure試料の H_2-H_2S 混合ガスによる1000°C

[†] 完全還元量に対する試料減量の割合を試料減量率とし、 f_W で表す。

における部分還元試料の断面組織を観察した結果、ガス中の P_{H_2S}/P_{H_2} と ϵ_0 に依存するペレットの巨視的な還元形態はFig. 4のように大きく七つの型にまとめることができた。この図中のIからVIIはFig. 1に示す各還元試験の結果と後述のFig. 5のpure試料に関する各領域に対応する。

I~IV型は ϵ_0 の低いpure試料に関するものである。I型は H_2 による還元の際の還元形態であり、Photo. 2(a)のように多孔質鉄を形成し、巨視的にトポケミカルな形態となつた。II型は $P_{H_2S}/P_{H_2}=1.0 \times 10^{-3}$ を有するガスによる還元の状態でありPhoto. 2(b)のような粗い多孔質鉄が形成され、鉄とウスタイト界面は H_2 還元の場合と比べて巨視的にその進行度に大小が生じ、還元は遅くなつてゐる。III型は $P_{H_2S}/P_{H_2}=2.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ を有するガスによる還元の状態であり、著しく還元が遅くなりPhoto. 2(c), (d)のように鉄とウスタイト界面に液相が存在したことを示す。この液相は還元進行中常に鉄とウスタイト界面にほぼ同量存在しておりFe-O-S系状態図⁷⁾とPhoto. 3に示すEPMAによる分析結果より鉄の酸硫化物と考えられる。Photo. 3に示した還元条件と還元形態はFig. 1でのPH-49に類似しており、Fig. 4の分類に従えばIIとIII型の境界に位置するものである。これに対してPhoto. 2(d)の試料であるPH-70は ϵ_0 がより低いため全還元反応界面を液相がおおふことができたためかPH-49よりもさらに顕著に還元が遅い。IV型は $P_{H_2S}/P_{H_2}=8.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ を有するガスによる還元の状態であり、特にPH-96, 73, 69は硫化鉄生成域^{†2}のため還元初期から試料重量は増加の方向にある。しかしその f_R 曲線が示すように還元反応も徐々に起こつており、Photo. 2(e)にみるように少量の金属鉄粒が存在する鉄の酸硫化物液相がペレット表面をおおい、下方にやや滴下する傾向にあつた。なお以後においても鉄とウスタイト界面のみに液相が生成するものをIII型とした。

次にV~VIIは ϵ_0 の高いpure試料に関するものである。V型は H_2 による還元の状態であり、Photo. 2(f)のようにペレット表面においても個々のウスタイト粒は緻密な鉄におおわれ、巨視的に均一反応型を示し、還元は ϵ_0 が高いにもかかわらずI型のものよりも少し遅い。VI型は $P_{H_2S}/P_{H_2}=1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ を有するガスによる還元の状態であり、Photo. 2(g)のようにウスタイト粒を鉄がおおわずに、巨視的にみると金属鉄

^{†2} FeとFeS(l)平衡の P_{H_2S}/P_{H_2} は1000, 1200°Cでそれぞれ 5.5×10^{-3} , 7.9×10^{-3} であり⁸⁾、これらを後述のFig. 5, 6中のAによつて示した。

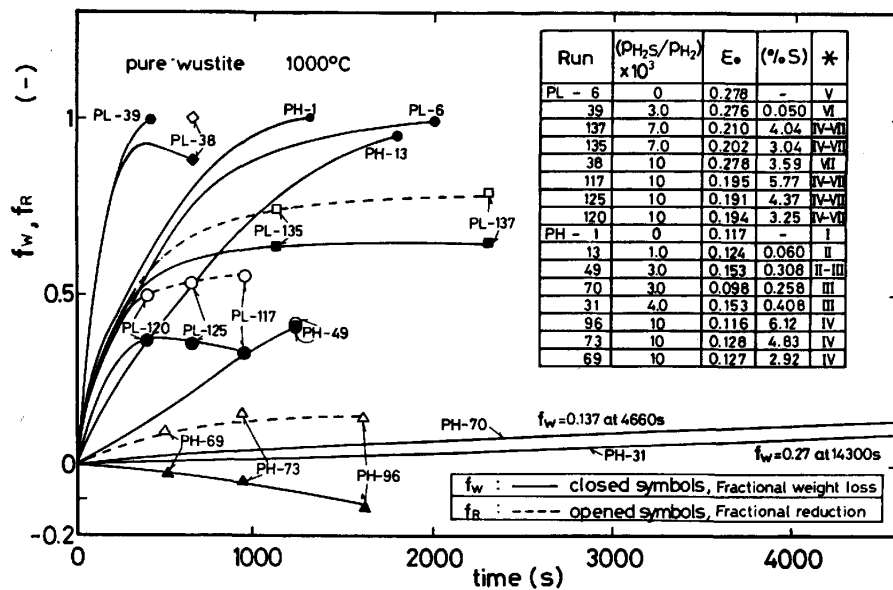


Fig. 1. Weight loss curves of pure wustite pellets during the reduction with H₂-H₂S mixtures at 1000°C. ((%S) : Sulphur contents in pellets on the final stage, * : Types of reduction patterns as shown in Fig. 4.)

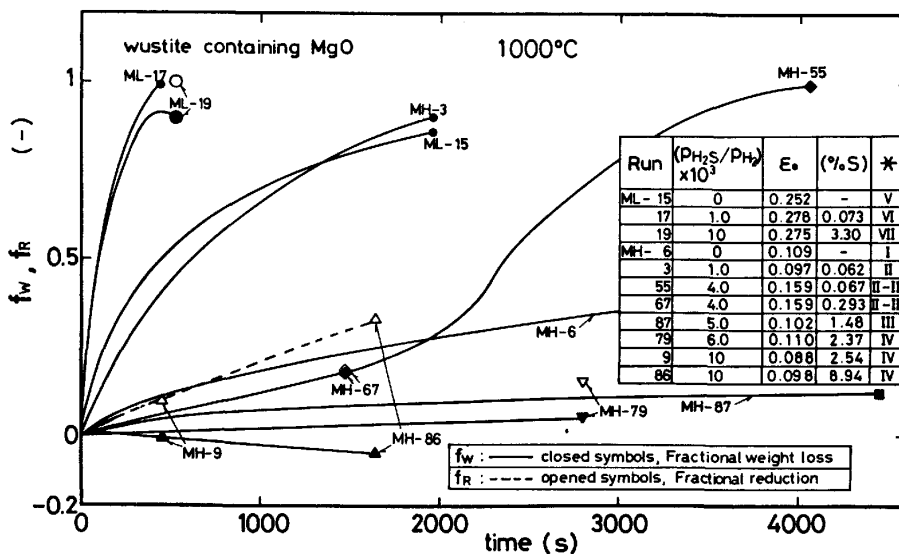


Fig. 2. Weight loss curves of wustite pellets containing MgO during the reduction with H₂-H₂S mixtures at 1000°C.

層が生成するトポケミカル型で還元が進む。そしてV型の場合よりも還元はかなり速くなる。VI型はIII型と異なり還元反応界面付近に液相はなかつた。しかしII型の場合にもいえるが、固相への固溶S量が極めて少ないので分析したS濃度の大部分は還元鉄やウスタイト表面への吸着Sによるものはずである⁵⁾。VII型は P_{H₂S}/P_{H₂} = 6.0 × 10⁻³ ~ 1.0 × 10⁻² を有するガスによる還元の状態であり、還元鉄は硫化する¹²⁾。ε₀ = 0.20 の PL-117, 137 においては Photo. 2(h), (i) のように還元途中に成長した硫化鉄や鉄の酸硫化物液相が還元鉄やウスタ

イトのマクロな気孔を閉塞し、還元は途中から著しく遅くなるが(これをIV-VII型とする)、VII型である ε₀ = 0.28 の PL-38 の場合には還元遅滞はなく、Photo. 2(j) のように還元反応界面付近にはほとんど液相はない。従つてVII型においては還元進行につれて Photo. 2(k) のようにペレット表面の還元鉄気孔が FeS^{†3} 成長によつて所々塞がれていくが、この閉塞進行度よりも還元速度の方が速いため早い時期に f_R が 1.0 に到達でき、以後は

^{†3} ROSENQVIST⁹⁾によれば 1000°C での FeS(s) と FeS(l) 平衡の P_{H₂S}/P_{H₂} 値は 7.5 × 10⁻³ であるので Photo. 2(k) 内の灰色の FeS は固体と思われる。

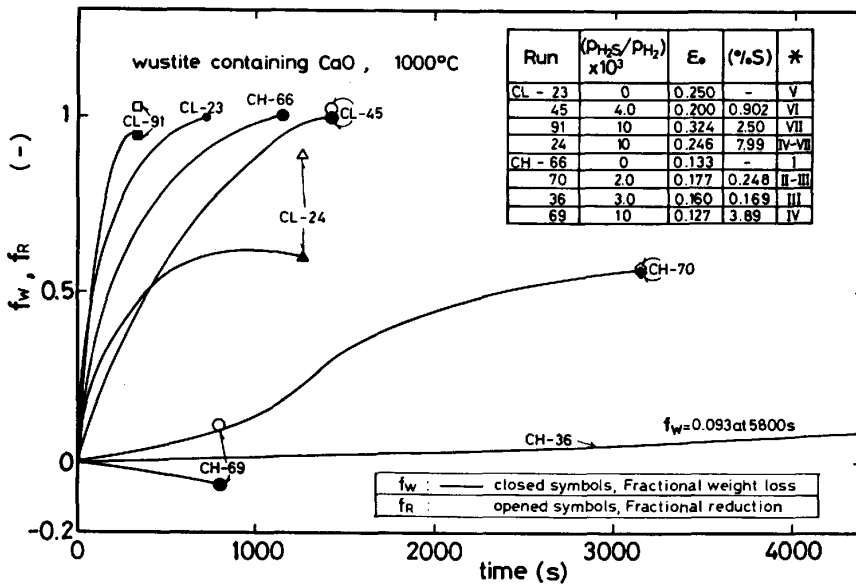


Fig. 3. Weight loss curves of wustite pellets containing CaO during the reduction with H₂-H₂S mixtures at 1000°C.

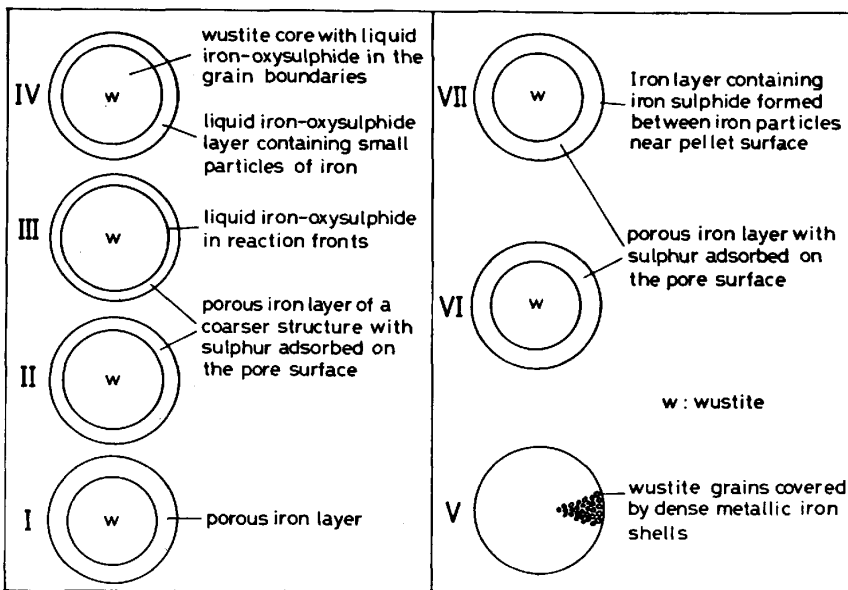


Fig. 4. Macroscopic cross sections of pure wustite pellets reduced partially with H₂-H₂S mixtures at 1000°C. (The conditions of I ~ VII are indicated in Fig. 1, I ~ IV : low ε₀, V ~ VII : high ε₀)

鉄の硫化反応だけになると考えられる (Photo. 2(1)).

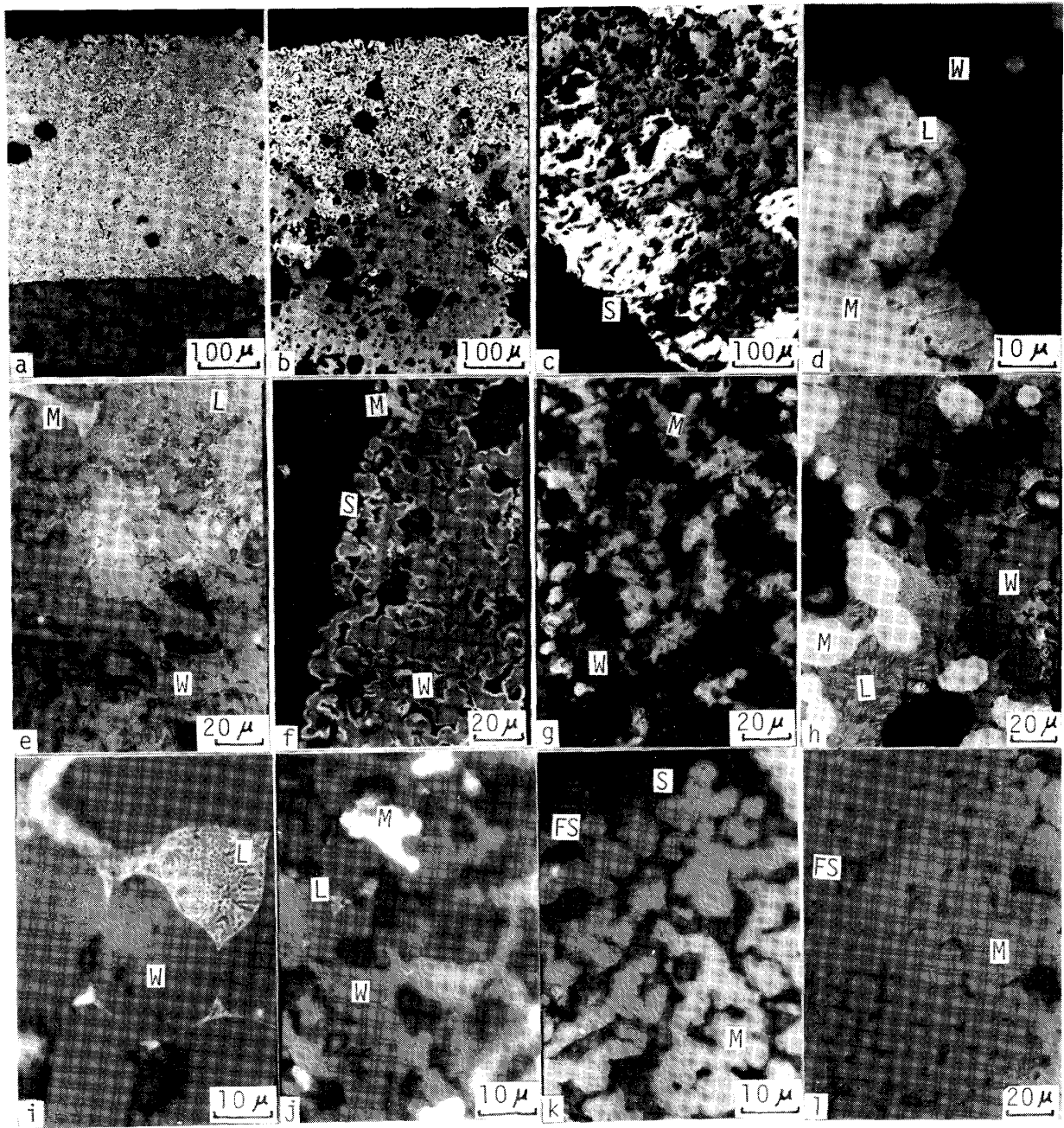
次に pure 試料の H₂-H₂S 混合ガスによる 1200°C 還元の場合にも組織観察などの結果からほぼ基本的に Fig. 4 の還元形態に分類でき、後述の Fig. 6 の中に各型の領域を示した。Photo. 4(a) はIV型を示すが、1000°C の場合と異なり試料重量は減少方向にある。

4.2 硫化水素含有水素による pure ウスタイトの還元挙動に及ぼす MgO, CaO 添加の影響

H₂S 含有 H₂ による ε₀ の異なる pure 試料の巨視的な還元形態に及ぼす添加酸化物の影響を還元温度別に Fig. 5, 6 にまとめた。まず 1000°C 還元においては MgO 添加によつて II と III の境界が高 S 活量側へ移動し、また III の領域が狭くなる。一方、CaO 添加により

III型がなくなり直接IIからIVに移る。これら MgO や CaO によつて修正された領域を以後それぞれ丸と四角で囲む。また両添加酸化物についていえるが、Photo. 4(c), (e) に示すようにIV領域では、pure 試料のようにペレット表面を液相がおおうというよりも (Photo. 2(e)), 内部のガス圧が高くなつたためか表面部が隆起し空洞ができていた。これら液相中には固体の硫化物も混在していたようにみえる。

次に 1200°C 還元においては、MgO 添加により II と III, III と IV 境界とも高 S 活量側へ移る。ε₀ の低い含 CaO 試料では、H₂ 還元においても Fe-Ca-O 系液相生成のためか不明であるが、還元は著しく遅くなる (後述の Table 2 に示す t_{0.5} 値を参照)。そこで Fe-Ca-O-S



No.	P_{H_2S}/P_{H_2}	ϵ_0	f_w	*
a	0	0.15	0.37	I
b	2.0×10^{-3}	0.15	0.28	II
c,d	3.0×10^{-3}	0.10	0.14	III
e	1.0×10^{-2}	0.13	-0.12	IV
f	0	0.25	0.39	V
g	3.0×10^{-3}	0.26	0.48	VI
h	1.0×10^{-2}	0.20	0.33	IV-VII
i	7.0×10^{-3}	0.21	0.64	IV-VII
j,k	1.0×10^{-2}	0.26	0.46	VII
l	1.0×10^{-2}	0.28	0.88, $f_R = 1.0$	VII

The same marks at Fig.1 are used.

系液相生成のない領域を Fig. 6 で VII として表した。また III 領域が ϵ_0 の中間的な値をもつ試料に現れた。さらに $\epsilon_0 = 0.35$ でも還元途中から還元遅滞を起こし IV 領

Photo. 2. Cross sections of partially reduced pure wustite pellets with H_2-H_2S mixtures at $1000^\circ C$. (L: Iron-oxysulphide liquid, M: Reduced iron, W: Wustite, P: Pore, FS: FeS, S: Surface of pellet.)

域が高 ϵ_0 側へ拡大する。これを IV-VII 領域とした。

4.3 Fe-O-S 系液相の生成条件

前述したように II から III への移行において顕著な還元

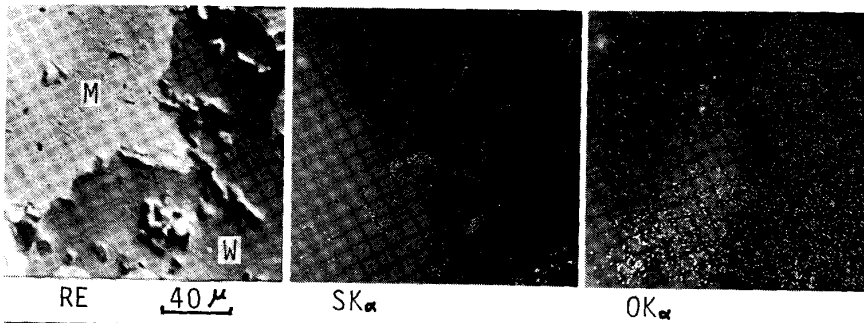
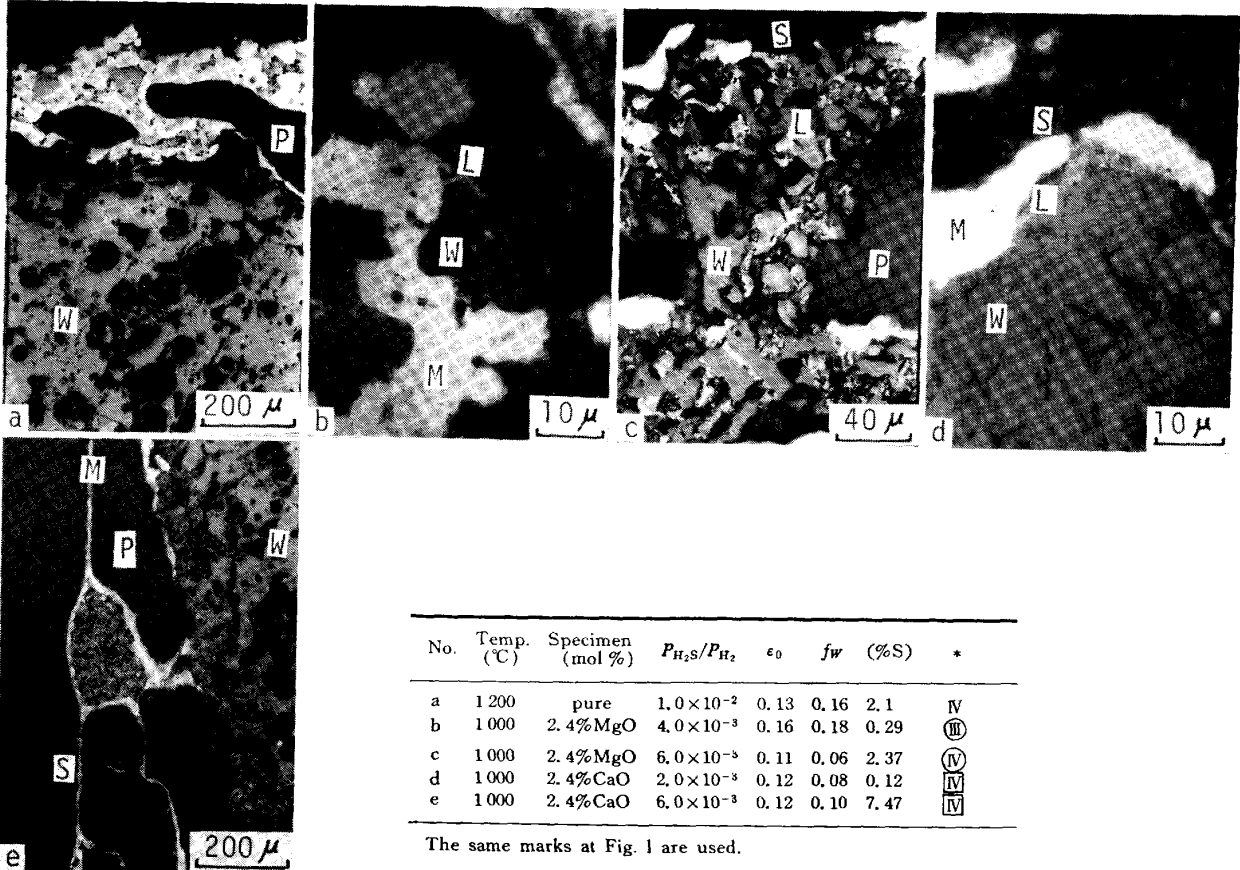


Photo. 3. Characteristic X-ray scanning images of partially reduced pure wustite at 1000°C. ($P_{H_2S}/P_{H_2}=2.5 \times 10^{-3}$, $f_W=0.59$, $(\%S)=0.25$, $\log(t_{0.5})=3.0$, $\epsilon_0=0.17$, II-III type, M: Reduced iron, W: Wustite.)



No.	Temp. (°C)	Specimen (mol %)	P_{H_2S}/P_{H_2}	ϵ_0	f_W	(%S)	*
a	1200	pure	1.0×10^{-2}	0.13	0.16	2.1	IV
b	1000	2.4%MgO	4.0×10^{-3}	0.16	0.18	0.29	III
c	1000	2.4%MgO	6.0×10^{-3}	0.11	0.06	2.37	IV
d	1000	2.4%CaO	2.0×10^{-3}	0.12	0.08	0.12	IV
e	1000	2.4%CaO	6.0×10^{-3}	0.12	0.10	7.47	IV

The same marks at Fig. 1 are used.

Photo. 4. Cross sections of partially reduced pellets with H_2-H_2S mixtures.

遅滞が起こるので特にこの境界での S 活量を熱力学的に求めておく必要がある。そこで鉄とウスタイト平衡下で種々の S 活量をもつ $H_2-H_2O-H_2S$ 混合ガスと各添加酸化物を含む ϵ_0 の低い試料との反応による液相の生成下限を反応後の組織観察と S 分析値から求めた。この結果を Table 1 に示す。pure 試料に関する結果は Fe, FeO, 液相の 3 相平衡下の S 活量とみなせ、TURKDOGAN ら¹⁰⁾ による S を含む鉄の酸化反応に関する研究から得られた値とよく一致した。ウスタイトへの MgO 添加によりこの S 活量は少し増し、CaO により少し減少した。MgO がウスタイト中に固溶した場合には鉄とウスタイト界面での MgO 濃化のため液相は生成しにくい。また FeS よりも CaS が熱力学的に安定なため CaO 添加により液相は生成しやすくなると考えられる。

上述した 3 相平衡下の S 活量を B とし Fig. 5, 6 の II と III 境界の S 活量を C とし互いに比較するためにそれらを Table 1 に併示した。C 値は Fe と (Fe-O-S 系) 液相平衡下の値とみなせるが、1000°C では $B > C$ 、1200°C では含 CaO 試料の場合を除いて $B < C$ となった。従つてこれら液相は 1000°C よりも 1200°C の方が還元されやすいので、高炉内を想定するならば 1000°C 程度で生成したこの液相は温度上昇に伴う強還元性雰囲気下でより不安定になるものと推察する。

また両温度とも熱力学的には Fe-FeS (I) 平衡 S 活量の A とは $A > C > B$ となるはずである。しかし 1000°C の場合には $A > B > C$ となった。これは金属鉄への S の強い吸着性との関連において説明されうると考えられる。すなわち S は Fe-FeS 平衡 S 活量よりもはるか

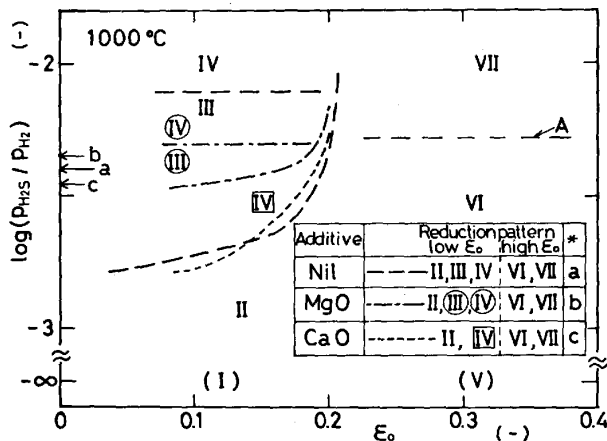


Fig. 5. Influences of MgO and CaO on the macroscopic reduction patterns of wustite pellets at 1000°C. (I~VII are indicated in Fig. 4, A: The equilibrium between Fe and FeS(l), *: The values of B as shown in Table 1 (I), and (V): Macroscopic reduction patterns with H₂ as shown in Table 2.)

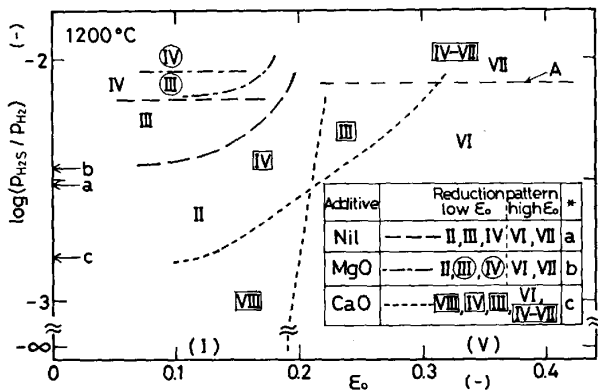


Fig. 6. Influences of MgO and CaO on the macroscopic reduction patterns of wustite pellets at 1200°C. (I~VII are referred to Fig. 4, III: Pellets with middle ϵ_0 containing CaO, (I) and (V): Macroscopic reduction patterns with H₂ as shown in Table 2.)

に低いS活量においてすでに鉄表面に安定なきまつた構造をもつ二次元化合物を作りうる¹¹⁾。これに酸素原子が共存して鉄表面に吸着すれば、FeO-FeS系状態図の中央組成付近に低温で安定な液相が生成するように、無秩序構造(これを液相の胚と考える)をもつFe-O-S系の二次元化合物がB値以下においても生成し得ると予想される。ただしこの胚の生成はおそらくある範囲をもつ強還元性雰囲気下において許されると思われるが、この胚が互いに逆向きのSとO原子の表面拡散流束を得つつ成長して液相となれば、この相は熱力学的に不安定なので直ちに消失すべきだが、この消失速度が1000°Cにおいて非常に遅いためPhoto. 2(d)に示したようにほぼ一定量の液相が常に還元進行とともに鉄とウスタイト

Table 1. Minimum P_{H_2S}/P_{H_2} in reducing gas for the formation of iron oxysulphide liquid. (by experiments)

Specimens	P_{H_2S}/P_{H_2}			
	1000 °C		1200 °C	
	B	C	B	C
Pure wustite	4×10^{-3} 4.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	3×10^{-3} 3.7×10^{-3}	5×10^{-3}
Wustite containing MgO	4.5×10^{-3}	4×10^{-3}	3.5×10^{-3}	8×10^{-3}
Wustite containing CaO	3.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}

B: The reaction between a pellet of low porosity and a H₂-H₂O-H₂S mixture in equilibrium with iron and wustite.

C: The reaction between a pellet of low porosity and a H₂-H₂S mixture.

*: The reaction between wustite in a iron boat and a H₂-CO₂-SO₂-Ar mixture by TURKDOGAN and KOR¹⁰⁾.

界面に存在し得たものと考えられる。今後低速電子線回折などによつてこのような胚の存在の確認と液相生成に関してさらに検討を要する。

なお著者らによる緻密板状 pure ウスタイト試料を用いての液相生成条件の結果も Table 1 と一致している¹²⁾。

4.4 気孔率の異なるウスタイトペレットの還元遅滞現象の違い

前述したように、 ϵ_0 の低い試料ではFe-FeS平衡値よりも低いS活量をもつガスによる還元においても還元反応界面での液相生成により顕著な還元遅滞が起こる。これはPhoto. 1(b)のようにウスタイト側の気孔が少ないので鉄とウスタイト界面に準安定な液相が全面的に生成することができるためと考えられる。

他方、 ϵ_0 の高い試料ではFeSが生成する条件の還元においても還元遅滞が少ない。これはPhoto. 1(a)に示したようにペレットの開気孔がよく発達しているのでたとえ還元反応界面付近に液相が生成してもマクロな開気孔の閉塞にはかなりの量の液相が必要なたためと、 ϵ_0 の高い試料の還元によつて生成した還元鉄粒の方が細かく比表面積が大きいと推察され、これら還元鉄表面を硫化あるいは吸着するS量が多くなり鉄とウスタイト界面でのS活量がより低下するなどのためと考えられる。

なおIIとIIIの境界に位置する条件下での1000°C還元の場合においてはpure試料でもみられたが、Fig. 2のMH-55やFig. 3のCH-70のような還元中期以降に還元が速くなる現象があつた。これは還元初期には鉄、ウスタイト界面に液相が存在することにより還元遅滞を示すが、中期に液相が消失することによると推定される。例えばMH-67, 55についてのS濃度の比較と組

Table 2. Effect of sulphur in the reducing gas of the low sulphur activity not to form iron sulphide on the macroscopic reduction pattern and the reduction rate of wustite pellets.

Specimens (mol %)		Exp. conditions		1 000°C				1 200°C			
				H ₂		H ₂ -H ₂ S		H ₂		H ₂ -H ₂ S	
		a	b	a	b	a	b	a	b		
low ε ₀	pure 2.4%MgO 2.4%CaO	T	2.4	T(C)	2.9	T	2.2	T(C)	2.3		
		H	3.9	T	2.8	T	2.6	T(C)	2.4		
		T	2.3	T	3.0	T	3.4*	T	3.6*		
high ε ₀	pure 2.4%MgO 2.4%CaO	H	2.5	T	2.0	T	1.9	T	1.9		
		H	2.6	T	2.0	H	2.0	T	2.0		
		T	1.9	T	1.9	T	1.8	T	1.9		

a: Macroscopic reduction patterns,
 b: log(t_{0.5}), the time at half reduction of wustite,
 T: Topochemical reduction,
 H: Homogeneous reduction,
 C: Coarsening of reduced iron,
 *: Retardation of reduction perhaps due to liquid formation at Fe-Ca-O system.

織観察からこのことを判断した。これは一つには還元進行に伴う還元鉄層内ガス拡散抵抗の増大による還元反応界面付近の P_{O₂} の増加に起因する現象と考えられる。なぜなら 1000°C では Table 1 より高 P_{O₂} の方が液相が生成しにくい。他方 1200°C 還元においては P_{O₂} に依存する液相生成傾向が 1000°C の場合と逆になるので上述した還元中期以降の還元の回復はみられなかったものと思われる。

4.5 硫化物が生成しない条件下のウスタイト還元に及ぼす微量 S の影響

ε₀ の低い試料では鉄の酸硫化物液相が、ε₀ の高い試料では硫化鉄が生成しない程度の低い S 活量の条件下での還元挙動に及ぼす ε₀ と添加酸化物及び還元温度の影響を H₂ 還元の場合と比較し Table 2 にまとめた。表には巨視的な還元様式と 50% 還元に到達する時間 t_{0.5} の代表値を示した。これより H₂ による巨視的な還元形態がどのようなものであれ微量 S 添加により巨視的にトポケミカル型になる。そして H₂ による還元形態がトポケミカル型なら S により還元は遅くなるかあるいは変わらない。一方、H₂ による還元形態が均一反応型なら S により還元は速くなる。1200°C 還元では S による還元促進効果は薄れるが、含 MgO 試料における還元形態のトポケミカル化は残存する。また ε₀ の低い含 CaO 試料の 1200°C 還元を除いてほぼ MgO により還元は遅くなり、CaO により還元は速くなっている。

5. 結 言

鉄と硫化鉄平衡に近い種々の S 活量をもつ H₂-H₂S 混

合ガスによる全気孔率の異なる pure ウスタイトペレット、MgO あるいは CaO 固溶ウスタイトペレットの還元挙動を 1000, 1200°C で調べ、次なる結論を得た。

(1) pure ペレットの全気孔率 ε₀ と還元ガス中 S 活量によつて還元挙動が大きく変化し、ペレットの巨視的な還元形態が七つの型に分類できた。これらの形態は MgO, CaO 添加により多少修正される。

(2) ε₀ の低い試料では鉄と硫化鉄平衡よりも低い S 活量をもつガスによる還元においても鉄の酸硫化物液相が鉄とウスタイト界面に生成し顕著に還元停滞を起こす。一方、ε₀ の高い試料では硫化鉄が生成する条件においても還元遅滞は少ない。しかしマクロ気孔が硫化物などによつて閉塞されるならば顕著に還元停滞を起こす。

(3) 鉄、ウスタイト、液相の 3 相平衡下の S 活量を実測した。ウスタイト中 MgO はこの値を増加させ、CaO は減少させる。またこの液相は CaO 含有試料の場合を除いて 1000°C よりも 1200°C の方が還元されやすい。

(4) 硫化物などを生成しない範囲でのウスタイトペレットの還元に及ぼすガス中微量 S の影響を調べ、Table 2 にまとめた。S は添加酸化物によらずにペレットの巨視的な還元形態をトポケミカルにする。

文 献

- 1) 桑野 禄郎, 奥 隆夫, 小野陽一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1622
- 2) R. TAKAHASHI, Y. OMORI, Y. TAKAHASHI and J. YAGI: Ironmaking Proceedings, 37(1978), p. 78
- 3) R. NICOLLE, M. SCHNEIDER and F. TEMOIN: Ironmaking Steelmaking, 39 (1980), p. 153
- 4) 岡部 俠児, 森岡 恭昭, 小坂 橋 寿光: 学振 54 委-No. 1455 (昭和 53 年 7 月)
- 5) 林 昭二, 井口 義章, 平尾 次郎: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 383
- 6) 井口 義章, 井上 道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 34
- 7) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Metall. Soc. AIME, 194 (1952), p. 1307
- 8) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: JISI, 177 (1955), p. 349
- 9) T. ROSENQVIST: JISI, 176 (1954), p. 37
- 10) E. T. TURKDOGAN and G. J. W. KOR: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1561
- 11) 新居 和嘉, 吉原 一 紘: 日本金属学会誌, 44(1980), p. 100
- 12) S. HAYASHI, Y. IGUCHI and J. HIRAO: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 143