

炭材内装ペレットの酸素含有ガス流中での加熱による部分還元鉄の生成における反応，膨張率および強度

井口 義章*・亀井 亮*²

Formation of Partially Reduced Iron by Heating Iron Ore-coal Char Composite Pellet in Oxygen Bearing Gas Flow: Reactions, Swelling Rate and Crushing Strength

Yoshiaki IGUCHI and Ryo KAMEI

Synopsis : A single composite pellet composed of iron ore and coal char was reacted in an oxygen bearing nitrogen flow to very efficiently compensate the heat consumed by the strongly endothermic reaction, $C+CO_2=2CO$. But the reactions are very complicated because oxygen not only generates heat by the combustion of carbon but also re-oxidizes reduced iron ore. In this study, the experiments were conducted principally using a single pellet containing 18 mass% coal char over the temperature range from 1273K to 1473K and O_2 concentration range from pure nitrogen to 40 pct oxygen. The reduction started as the pellet was heated over about 1200K and reached the maximum net fraction, and followed by a rather predominant re-oxidation. The maximum reduction increased with increasing the pellet diameter and the temperature, and decreasing oxygen partial pressure, showing about 0.30. In this study, also, the swelling rate and crushing strength as the most important process parameter were also watched along the reactions. As the reactions proceeded, first, the crushing strength decreased to the minimum value, about 0.6 N common for all the experiments, at about 120 s. Thereafter, it turned to the increase and ultimately reached the individual maximum value at about 500 s, which is dependent on temperature. The drop in the swelling rate coupled with the rise in the crushing strength. That is, the densification of pellet, i.e. decrease in swelling rate resulted in the strengthening of the pellet.

Key word : partially reduced iron; iron ore; coal char; composite pellet; oxygen bearing gas; combustion; reduction; gasification; re-oxidation; net fractional reduction; swelling rate; crushing strength.

1. 緒言

現在、発展途上国でスクラップを原料とする鉄鋼生産量が増大している。需給の逼迫が予想されている高級鉄鋼スクラップの代替として、また循環元素の稀釈剤として、直接還元鉄・炭化鉄などの新鉄源を、比較的簡単な設備によって低価格で供給することが求められている¹⁾。そのうち直接還元鉄については、地球上の化石燃料の賦存状態から、石炭を還元剤・燃料とし、現行のSL/RN法²⁾よりもエネルギー効率の良いプロセスを開発することが期待されている。

現在最も注目されているのは炭材内装ペレットを加熱するプロセスである。そこでは、ペレット内部で強吸熱のガス化反応を継続して起こすためには、外部から効率良く熱を供給することが重要である。その一つとして、現在(株)神戸製鋼所と米国Midrex社が開発中のFASTMET^{3,4)}法では、1~2層並べた石炭内装ペレットを、上部空間で燃料とペレットから発生したCOガスの燃焼熱によって、主として放射加熱している。

炭材内装ペレットを不活性雰囲気中で加熱したときの、酸化鉄の還元反応とガス化反応の逐次連続的反応について

は多くの研究がなされている。Innes⁵⁾は炭材内装ペレットを N_2 、 N_2-CO_2 混合ガス中で加熱する実験を行い、十分に反応を進行させるには1523K以上の温度が必要であるとしている。李と館⁶⁾は、高 SiO_2 含有磁鉄鉱と無煙炭との混合ペレットを1473Kで焼成して還元鉄生成挙動を調べた。ファヤライト生成に及ぼす雰囲気の影響は大きく、 CO_2-N_2 雰囲気では、還元鉄再酸化後大量に生成され、融液を生成して著しく収縮する。一方、 $CO-N_2$ 雰囲気では全く生成されず、 N_2 雰囲気では途中で生成するも後還元されて消滅する。島崎ら^{7,8)}は、混合粉から圧縮成形した直径15 mmのタブレットを自己発生雰囲気中で昇温した。反応によって消滅する炭材中炭素と初期気孔が占める体積の分率が小さいほど、強度は大きく膨張率は小さいことを示した。したがって、初期の成形圧力を大きくし、炭材混合量を少なくし、密度の大きいコークス粉を混合するのがタブレットの圧潰強度を大きくする条件である。また、膨張の原因は Fe_2O_3 から Fe_3O_4 生成時の構造変化と、 FeO から繊維状鉄の生成の二つに分けられることを示した。Fruehan⁹⁾は熱重量法で炭材内装ペレットの還元速度を調べ、混合試料の還元速度が別途調べたガス化反応の速度と一致することから、ガス化反応が律速するとの結論を得た。Huanと

平成10年9月18日受付 平成11年3月5日受理 (Received on Sep. 18, 1998; Accepted on Mar. 5, 1999)

* 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

* 2 名古屋工業大学大学院生 (現: 光洋精工 (株)) (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, now Koyo Seiko Co., Ltd.)

Lu^{10,11)}は内径48 mm外径118 mm高さ148 mmのドーナツ状容器に充填した鉄鉱石と炭材の混合粉を外部から炉で加熱して、5つの7 mm厚さ円筒殻について還元率、ガス化率、温度の時間変化を測定した。数式によるシミュレーションも行ったうえで伝熱とガス化反応が律速するとの結論を得た。その他、AbrahamとGhosh¹²⁾, Rao¹³⁾などによる多くの研究がある。

空气中で炭材内装ペレットを加熱して部分還元鉄を製造しようとする試みが、Sharma¹⁴⁾, MisraとGupta¹⁵⁾によってなされている。彼らは、炭材内装の内核とそれを内装しない外殻の2重構造ペレットを、静止した大気雰囲気中で加熱して内部で発生したCOにより外殻の酸化鉄をも一部還元して部分還元鉄を製造することを試みた。炭材内装量はペレット平均でモル比にしてFe₂O₃:C=1:3~1:5の間である。前者は、1473Kで最高約90%、後者は最適加熱温度1323Kで最高約44%の還元率を得た。また、1323Kで還元後強度増強のための短時間高温(1473K)加熱も試みている¹⁵⁾。しかし、ペレットはルツボに入れて加熱されており、ペレットと空気の接触状態は明確でない。最高還元率の差も、空気との接触状態によると思われる。

著者らは、最終的に、ペレット中炭素の燃焼熱をも利用した部分還元鉄製造プロセスの可能性を検討するため実験を開始した。その第一段階として、酸素含有ガス流中に単一炭材内装鉄鉱石ペレットを置き、試料と酸素含有ガスとの接触状態を明確にしたうえで、反応と重要なプロセス支配因子である体積膨張率と圧潰強度について調べた。

2. 試料調製と実験方法

試料原料は鉄鉱石にSamarco 鉱石粉、炭材に石炭チャーもしくはOptimum炭粉、結合剤にベントナイトを使用した。これらの化学組成をTable 1, 2, 3に示す。鉄鉱石、炭材は乾燥後篩分けて、-150 μmのものを使用した。一部の試験では、45~53 μmのものを使用した。炭材混合率は酸化鉄中の酸素と炭材中固定炭素が等モルとなるよう18.4 mass%とした。これに1 mass% (外量) のベントナイトと蒸留水を加えてタイヤ造粒機で造粒した。これらは乾燥器で378Kに72 ks以上乾燥後使用した。

実験は、縦型炉で外部加熱された反応管中で白金線製のバスケットに乗せた1個ペレットを、室温に近い反応管上部の低温部から所定最高温度部に180 s、一部の試験では6 sで降下させて加熱することによって行った。反応ガスは0~50% O₂-N₂混合ガスで、内径29 mmの反応管に35.5×10⁻⁶ m³/sの流量で流した。また、熱天秤による重量変化の連続測定、中心と表面に素線径0.2 mmの白金熱電対を埋め込んだペレットによる反応中温度の連続測定を行った。

反応終了後ペレットはX線回折を行い、Fe₂O₃, Fe₃O₄,

Table 1. Composition of iron ore (mass%).

T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	K ₂ O
66.74	1.76	0.35	0.051	0.005	<0.01
TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Mn	LOI
-	0.68	0.06	-	-	2.76

Table 2. Compositions of coal-char and coal (mass%).

(a) Coal-char

Proximate analysis (mass%, dry base)			Chemical analysis (mass%, dry base)				
ash	VM	fixed C	C	H	N	S	O
2.79	6.17	91.04	88.28	0.86	0.33	0.21	7.53

(b) Coal

Proximate analysis (mass%)				Chemical analysis (mass%)			
H ₂ O	ash	VM	TS	C	H	N	O
7.7	10.3	32.5	0.56	72.85	4.54	1.68	10.0

Table 3. Composition of bentonite (mass%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
67.52	12.97	2.94	3.15	2.04	1.14	2.43

FeO, Feの各相について、内部標準法により含有率を計算した。また、化学分析によるX線定量分析結果の検定、燃焼法による炭素分析も行った。体積膨張率(以下膨張率と記す)は反応前後のペレット直径から計算し、圧潰強度(以下強度と略記)は、単一ペレットの圧潰に至る最大強度で表わした。ペレットの平均正味還元率(以下還元率と記す)は、X線回折の鉄系相の含有量から計算した。

以下の実験結果で特に記述のない限り、ペレット直径(以下 d_p で表示)は10 mm、温度は1373K、O₂濃度(以下%O₂で表示)は30%、室温近傍の反応管上部から最高温度部までのペレット移動時間(以下 $t_{RT \rightarrow T}$ で表示)は180 s、鉄鉱石、チャー、石炭の粒径は-150 μmである。

3. 実験結果

3.1 窒素ガス流中での結果

O₂含有ガス流中での反応と比較するため、窒素ガス流中で温度の影響を調べた。還元率の時間変化に及ぼす温度の影響をFig. 1に示す。窒素ガス流中では1573Kでもペレットは融解せず、温度が高くなるほど速い速度で高率まで還元される。膨張率と強度の時間変化をFig. 2に示す。ペレットは始め膨張した後収縮するが、膨張から収縮に転じる時間は温度の上昇とともに短くなり、1473K以上の温度で最大膨張率も次第に減少する。一方、強度はペレットが膨張している間は減少し、収縮し始めると増加に転じる。強度の増加速度は高温ほど速い。中間生成物の低級酸化鉄、還元鉄の焼結が温度上昇とともに速くなるためと推察される。

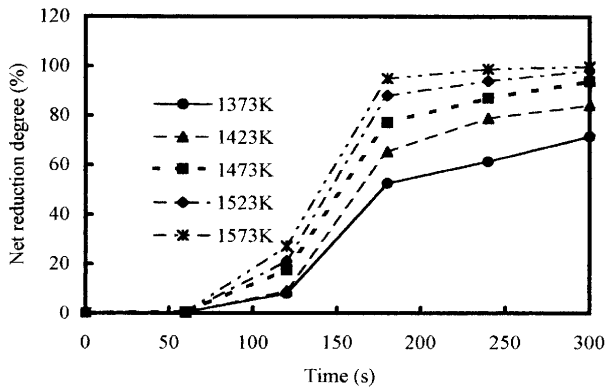


Fig. 1. Effect of the bulk temperature, T_p , on the net reduction degree of pellet while heating it in N_2 flow. The diameter of pellet, d_p , is 10 mm and the time for moving pellet from the room temperature to the bulk temperature in the reaction tube, $t_{RT \rightarrow T}$, is 180 s.

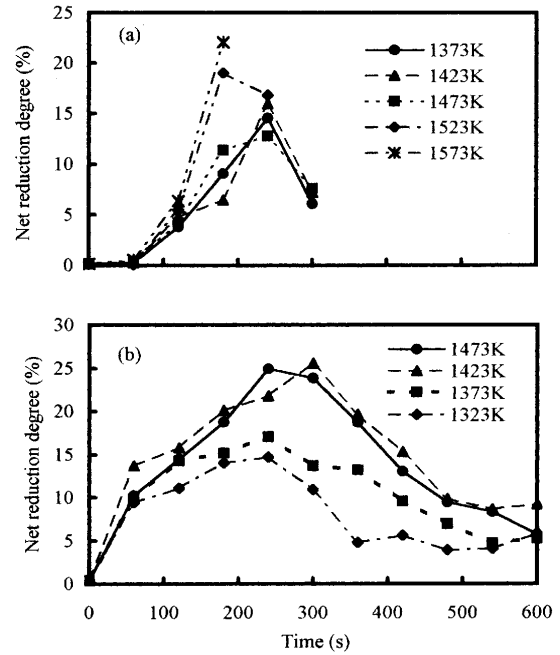


Fig. 3. Effect of the bulk temperature on the net reduction degree of pellet while heating it in 30% O_2 - N_2 flow. (a) $d_p = 10$ mm and $t_{RT \rightarrow T} = 180$ s and (b) $d_p = 18$ mm and $t_{RT \rightarrow T} = 6$ s.

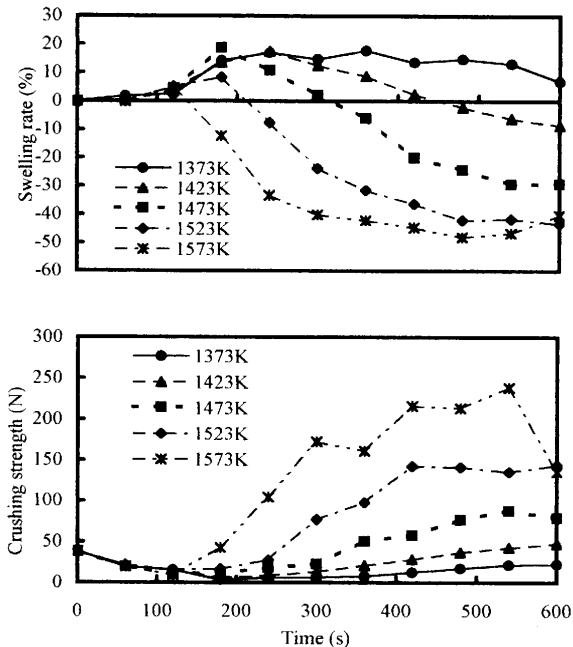


Fig. 2. Effect of the bulk temperature on the swelling rate and crushing strength of pellet while heating it in N_2 flow. $d_p = 10$ mm and $t_{RT \rightarrow T} = 180$ s.

3・2 O_2 含有ガス流中での結果

3・2・1 還元率に及ぼす温度、ペレット径、粒径、炭材の種類の影響

還元率の時間変化に及ぼす温度の影響を Fig. 3(a) ($d_p = 10$ mm), (b) ($d_p = 18$ mm)に示す。いずれの温度でも始め還元が優勢に進行して還元率が上昇するが、やがて酸化が優勢となるため還元率は最大値を経て低下に転じる。温度上昇とともに最大還元率は増加するが、 $d_p = 18$ mmのとき 1423K から 1473K で、 $d_p = 10$ mm のとき 1573K で約 25% が最大値である。温度上昇とともに、ガス化反応が活発になりそれによって生成した CO ガスによって、反応前半では内部で還元が優勢であるが、反応後半には雰囲気からの

O_2 の浸入によって鉄系相の再酸化が起こるためと推察される。なお、 $d_p = 10$ mm のペレットは 1523K 以上の温度では途中で融解した。Sharma¹⁴⁾, Misra と Gupta¹⁵⁾ はそれぞれ、実験最高温度 1473K で最高約 90%、最適加熱温度 1323K で最高約 44% の、本研究と比べて高い還元率を得た。ルツボ中にペレットを入れ、大気雰囲気電気炉中にセットしたため、反応が活発な間は空気の浸入が妨げられて還元雰囲気が保たれたためと推定される。

1373K でペレット径の影響を、Fig. 4 (a) ($t_{RT \rightarrow T} = 180$ s), (b) ($t_{RT \rightarrow T} = 6$ s) に示した。ペレットが大きくなるとともに還元優勢期間が長くなり、還元から酸化に転ずるときの最大還元率が增大する。

炭材の種類、粉体の粒径の影響ををみると、Fig. 4 (a) に示したように、チャーよりも石炭を混合したときの方が、やや大きな還元率が得られた。Sharma¹⁴⁾ はコークス < 石炭チャー < 非粘結炭 < 木炭の順にガス化反応性が向上することを報告している。本研究でもその影響が現われたものとみられる。また、チャーの粒径の影響を 45~53 μ m と 150 μ m で比較したがほとんど差が見られなかった。

3・2・2 膨張率と強度に及ぼす温度、ペレット径の影響

膨張率と強度に及ぼす温度の影響を調べ、Fig. 5 に示した。膨張率はほぼ 5% 以内にある。温度が 1523K を超えると、反応途中でペレットが融解する。一方、強度はいずれの温度でも一致して 120 s まで低下して、最低強度を示し、それ以降次第に増大して最大強度を示した後再度低下する。最低強度は約 6.0 N、最大強度は 60~80 N の間にある。再度強度が低下する理由は以下のように推察される。内部

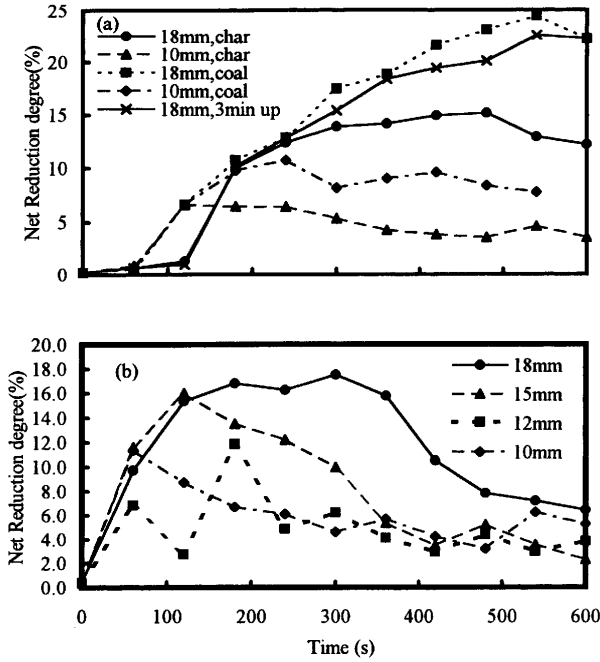


Fig. 4. Effect of the diameter of pellet on the net reduction degree while heating it in 30% O₂-N₂ flow. (a) $T_b=1373\text{K}$ and $t_{RT \rightarrow T}=180\text{ s}$, (b) $T_b=1373\text{K}$ and $t_{RT \rightarrow T}=16\text{ s}$. In Fig. 4(a), the effect of the kind of carbon was included.

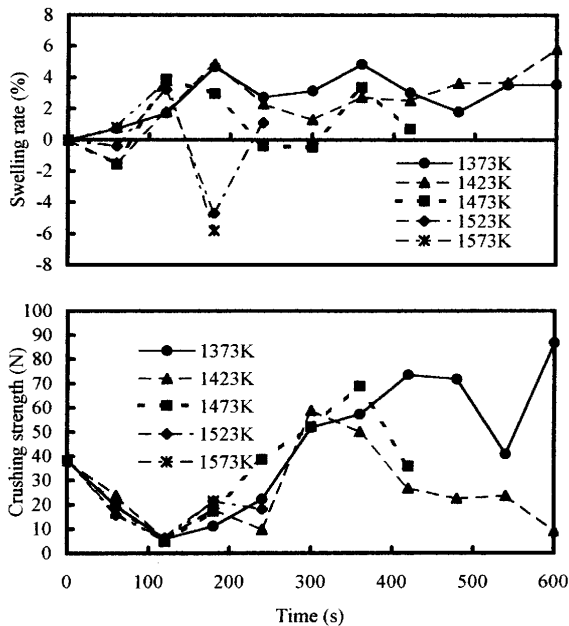


Fig. 5. Effect of the bulk temperature on the swelling rate and crushing strength of pellet while heating it in 30% O₂-N₂ flow. $d_p=10\text{ mm}$ and $t_{RT \rightarrow T}=180\text{ s}$.

に残留していた炭素の燃焼による急速なガスの発生によって生じたガス圧力上昇が殻部構造を一部破壊することが一つの理由として考えられる。また、還元鉄、低級酸化鉄、残留炭素の酸化によって、内部の温度上昇、核部の焼結と体積収縮、空洞形成が起こることも理由として考えられる。

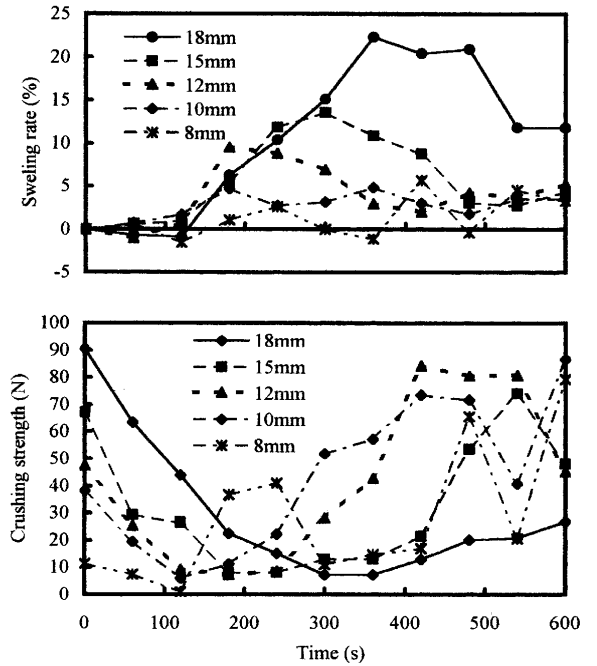


Fig. 6. Effect of the diameter of pellet on the swelling rate and crushing strength of pellet while heating it in 30% O₂-N₂ flow. $T_b=1373\text{K}$ and $t_{RT \rightarrow T}=180\text{ s}$.

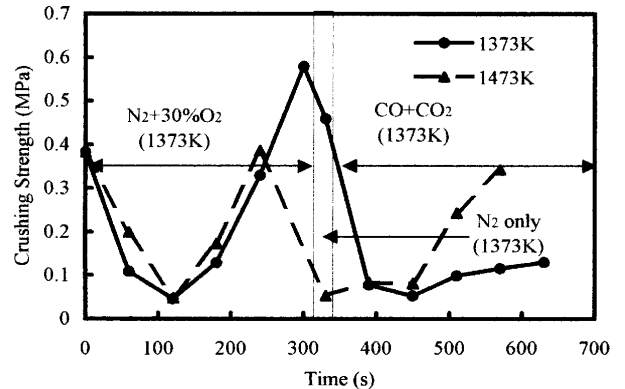


Fig. 7. Variation of the crushing strength of pellet while reducing it in CO-5%CO₂ gas mixture for more than 330 s after switched from heating it in 30% O₂-N₂ flow at 300 s as the strength attained the maximum. $d_p=10\text{ mm}$ and $t_{RT \rightarrow T}=180\text{ s}$.

つぎに、直径8~18mmの間でペレット径の影響を見ると、Fig. 6に示したように、ペレットは始め膨張して最大膨張率を示した後収縮に転じる傾向が12mm以上のペレットで明白である。これは、ペレットが大きいほど高還元率まで到達して膨張率が大きくなるためと推察される。一方、強度は最大膨張率を示すときにほぼ最低値を示し、膨張から収縮に転じると強度も減少から増加に転じる。最大強度は収縮がほぼ停止した時点に達成される。窒素ガス流中と同様に、見掛け密度と強度の間に強い正相関がある。

また、最大強度に達したペレットを還元すると再度強度が低下することが分かった。最大強度到達時点で、ガスを30%O₂-N₂から30s間N₂にさらに95%CO-5%CO₂に切替えてペレットを還元した。その結果をFig. 7に示した。Fe₂O₃

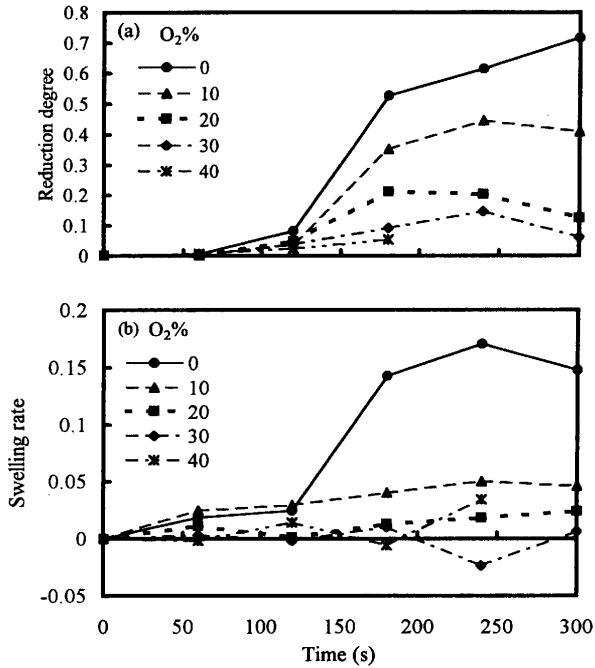


Fig. 8. Effect of the O₂% on (a) the reduction degree and (b) swelling rate of pellet while heating it in O₂-N₂ flow. $T_b=1373\text{K}$, $d_p=10\text{mm}$ and $t_{RT\rightarrow T}=180\text{s}$.

の焼結したペレットの球殻がFe₃O₄に還元されると、強度が前の最低強度近くまで急減した。この結果からO₂含有ガス流れ中では、混合ペレットの強度は表面部に形成されたFe₂O₃の焼結した球殻によって決定されることが分かる。
3・2・3 ペレットの還元率、膨張率、強度に及ぼすO₂濃度とガス流量の影響

還元率の時間変化、膨張率に及ぼすO₂濃度の影響を調べた結果をFig. 8に示す。100% N₂雰囲気では、還元率は時間の経過とともにしだいに増加する。しかし、雰囲気ガス中にO₂が10%でも含まれると、鉄鉱石は始め還元が優勢であるが最大還元率を経て酸化に転じる。最大還元率はO₂濃度の増加とともに減少する。一方、膨張率は、100% N₂では最大17%に達するが、O₂濃度の増加とともにしだいに減少し10% O₂以上では5%以下の膨張に止まった。ガス流量の影響は、Fig. 9に示すように、室温で反応ガス雰囲気にした後昇温して反応させた、流量ゼロでは高い還元率に達したが、 $35.5\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$ の25~100%の範囲内では還元率は20%以下でほとんど差が見られなかった。強度は1373Kでは全般的に弱いがガス流量を増すとともに増加する傾向が見られた。

3・2・4 その他の因子の影響

結合剤の種類と量の影響について、ポルトランドセメントとベントナイトを比較すると、添加量に依らず、また炭材としてチャー、石炭のいずれを用いてもポルトランドセメント添加ペレットの膨張率の方が大きい。ベントナイト添加量が増すと膨張率が低下する傾向がある。添加量が増すと強度が増すためと思われる。

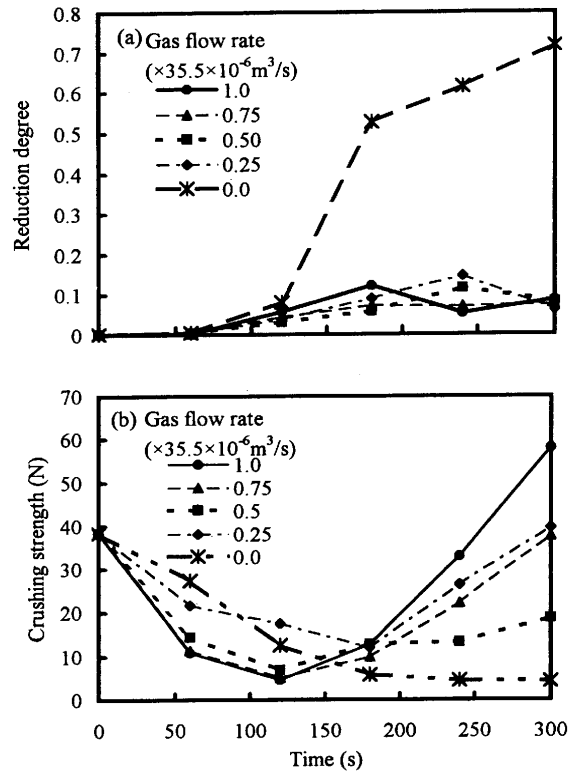


Fig. 9. Effect of the flow rate of reaction gas on (a) the reduction degree and (b) crushing strength of pellet while heating it in 30% O₂-N₂ flow. $T_b=1373\text{K}$, $d_p=10\text{mm}$ and $t_{RT\rightarrow T}=180\text{s}$.

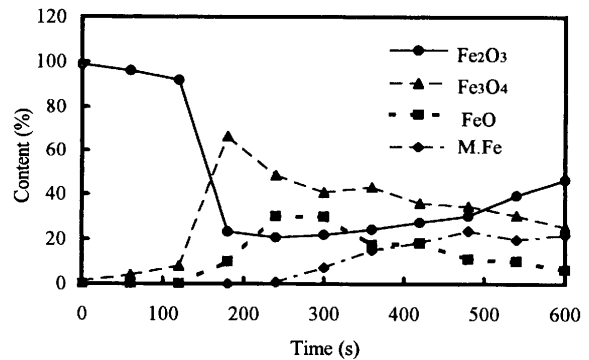


Fig. 10. Variation of the composition of iron-bearing phases in pellet during heating it in 30% O₂-N₂ flow. $d_p=10\text{mm}$, $t_{RT\rightarrow T}=180\text{s}$ and $T_b=1373\text{K}$.

昇温速度の影響を見ると、昇温速度が速くなると膨張率が増す傾向がある。

3・2・5 ペレット内部における反応率分布

反応の進行に伴う酸化鉄成分の時間変化をFig.10に示す。固体反応物であるFe₂O₃は反応に伴って、いったん減少した後、O₂の浸入に伴って再度増加する。一方、中間生成物であるFe₃O₄、FeO、Feはいったん時間とともに増加するがやがて消滅して行く。

つぎに、18mm、1373K、30% O₂の条件でペレット断面観察を行い、半径方向の変化を調べた。表面部では120sの段階で鉄まで還元された粒子も見られ、180s以降では内

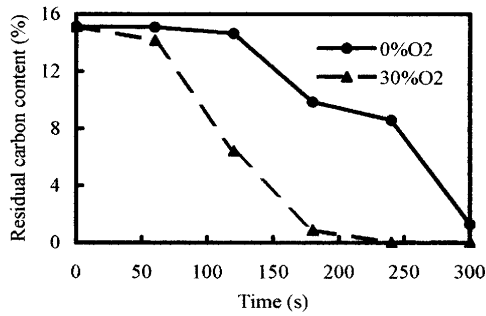


Fig. 11. Variation of the residual carbon content in pellet while heating it in N_2 and in 30% O_2-N_2 flow. $d_p=10$ mm, $T_b=1373$ K and $t_{RT \rightarrow T}=180$ s.

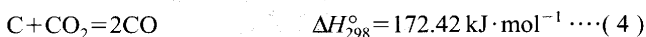
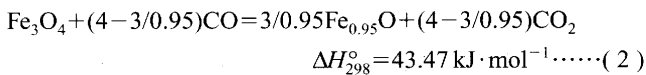
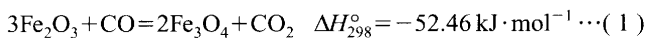
部には断面積の半分以上を占める多量の金属鉄が、300 s以上反応したペレットでは外表面部に Fe_2O_3 層が観察された。180 s以降の強度の増加はこの焼結の進んだ Fe_2O_3 層に起因すると思われる。

また、ペレットの炭素分析結果によれば、内装した炭材中炭素は10 mmペレット、1373 Kで調べた結果、Fig. 11に示すように、30% O_2 では約250 sで完全に反応によって消費し尽くされていたが、 N_2 中では250 sで内装量の約10%が残留していたことから、外部からの O_2 の浸入によるCの燃焼が炭素の消費を速めることが分かった。

4. 考察

4.1 炭材内装ペレット中での反応

ペレット中では、COと CO_2 が還元反応(1)、(2)、(3)のそれぞれ反応ガス、生成ガス、またガス化反応(4)のそれぞれ生成ガス、反応ガスとして、逐次的に反応する。反応(4)によってガス分子のモル数が増加し、ペレット内部から外向きにガス流れが生じる。炭材内装ペレットの反応では熱収支が重要なので、298 Kにおける各反応の標準エンタルピー変化¹⁶⁾も記した。特に反応(4)の強吸熱は全体の反応の進行に大きな影響を与える。



さらに、酸化鉄と炭素との直接還元反応(5)~(7)も起こるとされている。しかし、全還元反応に対する寄与率は小さいと考えられている。

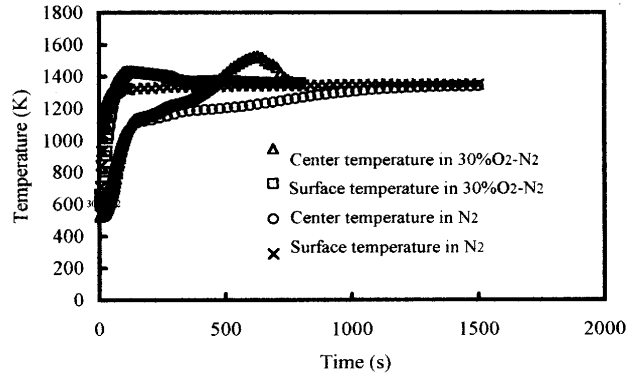
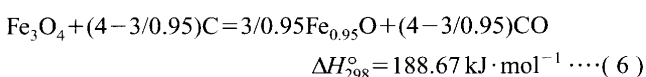
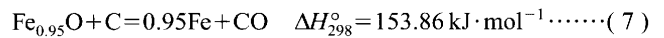
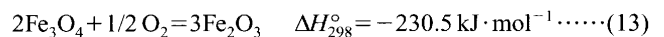
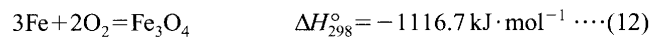
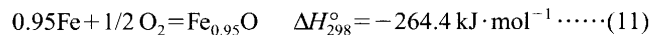
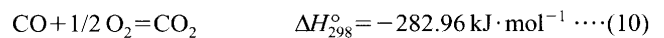
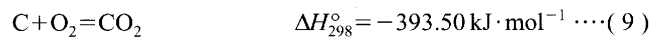
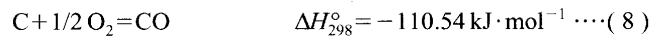


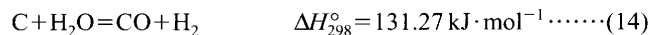
Fig. 12. Variation of the temperature at the center and the surface of a pellet while heating it in the flow of N_2 and in 30% O_2-N_2 . $d_p=18$ mm and $T_b=1373$ K.



また、本研究において O_2 含有雰囲気を採用した最も大きな理由は、つぎの反応(8)~(10)による発熱を利用することである。また、不可避免的に強発熱の還元生成物の再酸化反応(11)~(13)も起こる。



さらに、炭材内装ペレット中には、石炭あるいは石炭チャーの揮発分としての H_2 , CH_4 等、結合水、ペレット造粒時に添加した H_2O が含まれるので、反応(1)~(4)で CO , CO_2 を H_2 , H_2O に置換した反応、炭素と H_2O の反応(14)も幾分かは起こる。



4.2 ペレットの温度変化

反応中におけるペレット表面と中心の温度の変化を Fig. 12に示した。 N_2 ガス流中では、表面温度は放射伝熱と対流伝熱によって短時間で雰囲気温度に達する。一方、中心温度の上昇はガス化反応(4)、(14)が活発に起こっている間はそれらの強い吸熱のため大きく遅れるが、ガス化反応が不活発になると表面温度に追従してやがて雰囲気温度に達する。一方、30% O_2 含有ガス流中では、表面温度は、反応初期に炭素燃焼反応(8)、(9)、(10)の発熱の寄与も加わるため、始め雰囲気温度を超えるが、やがて炭素が尽きると雰囲気温度に向かう。一方、中心温度は始めガス化反応(4)によって雰囲気温度を大幅に下回るが、後期には低級酸化鉄、還元鉄の再酸化反応(11)、(12)、(13)の非常に大きな

発熱のため表面最高温度をも超えて大きく上昇し、それらの再酸化反応終了後雰囲気温度に向って降下する。表面が雰囲気温度に達する時間はO₂含有ガス流中でわずかに早い、その差は小さい。

4・3 最大還元率に及ぼすペレット径、O₂濃度、温度の影響

反応ガス中O₂がペレット中に浸入する速度(mol・s⁻¹)はペレットの外表面積に比例する。それに対して、ペレット内での反応速度はペレットの体積に比例する。そのため、ペレットが大きくなるほど、外表面からのO₂浸入の影響が弱まり、最大還元率が增大する。同一径のペレットでO₂濃度の影響を見ると、濃度が増すほどペレット外表面からのO₂の浸入速度が大きくなり、最大還元率が減少することがFig. 8から分かる。

ペレット内の反応、還元とガス化については、既往の文献では後者が律速するとした報告が多い。還元反応に比べて反応開始温度が高く、反応速度定数の活性化エネルギーも還元反応よりも大きいため、温度が高いほどガス化反応が活発に起こり、それにより最大還元率が增大すると推察される。

4・4 ペレットの強度と膨張率を決定する要因

Fig.10に示した相変化と、Fig. 5に示した強度、膨張率の関係をみると、120sでFe₃O₄が最大値の約60%に達したとき、強度が最低となっている。強度低下は急激な温度上昇による粒子間結合の脆弱化とFe₂O₃からFe₃O₄への還元による個々の粒子の脆弱化によって起こされると推察される。360s以降再酸化が還元より優勢となりFe₂O₃が再度増加する。これにつれて強度が増加し、Fig. 5に示したように、60N以上に達する。反応初期に生成した還元鉄、低級酸化鉄が再酸化されて生成したFe₂O₃の焼結による球殻の形成による。強度はペレット体積の収縮と強い正相関にある。この焼結による強度増加のために、O₂含有雰囲気での炭材等の酸化によるペレット温度の上昇が寄与する。そのため、Fig. 2に示したようにN₂雰囲気中での生成金属鉄の焼結には不十分であった1373Kでも、Fig. 5に示したように30% O₂雰囲気中では強度は大幅に増加する。しかし、この強度もこのペレットを還元条件に置くと、Fig. 7に示したように再度低下する。Fe₂O₃殻がFe₃O₄に還元されて強度が低下したことによる。

Fe₂O₃の焼結によって強度が決定されるときにも、内装炭材のマイナスの影響は非常に大きい。宮下ら¹⁷⁾は、ペレット焼成の補助燃料としてコークス粉を内装することを検討し、1%の内装でさえも強度が1kN程度大幅に低下することを示した。

ペレット径が強度に及ぼす影響は、球状試料の一般式に基づいて次式¹⁸⁾で表わされる。

$$L=(1/4\pi r^2)Sc \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 L は圧潰強度、 r はペレット半径、 Sc は材料強度である。本研究で使用したグリーンペレットの強度もほぼこの関係に従った。

島崎ら⁷⁾は、Fe₂O₃からFe₃O₄への還元に伴う酸化鉄の構造変化と、繊維状金属鉄によって体積膨張が起こることを示した。本研究では、体積膨張は反応ガス中O₂の有無に関係なく、還元優勢期間の途中から終息して収縮に転じることから、Fe₂O₃からFe₃O₄への還元は膨張を引起すが、FeOからFeへの還元は膨張とは関係がない。後者については炭材中の硫黄が繊維状金属鉄の生成¹⁹⁾をもたらして起こされるが、本研究ではSEM観察でそれが無いことを確認した。李ら⁶⁾は、SiO₂含有量が11%の茂山磁鉄鉱を原料とする実験で、外部雰囲気が酸化鉄の安定なCO₂-N₂のとき、ファヤライトが大量に生成され、その融点より少し高い1473Kでは、1.8ksで50%以上の顕著な体積収縮を起こし、1523Kでは完全に熔融することを報告している。本研究では外部雰囲気がO₂を含有するにもかかわらず、ファヤライトはX線で生成されないことを確認した。鉱石中SiO₂含有量が低いと推定される。

5. 結言

炭材内装ペレットのO₂含有ガス流中での反応について研究し以下の結論を得た。

(1) 炭材内装ペレットがO₂含有ガス流中で加熱されると、始め還元が優勢であったが、やがて酸化に転じた。最大還元率は、ペレット径の増大、雰囲気温度の上昇とともに増加し、O₂濃度の増加とともに減少した。30% O₂では最大還元率は25~30%であった。

(2) ペレット体積は始め急激な温度上昇とFe₂O₃からFe₃O₄への還元に伴って膨張し、強度は低下し、約120sで最低値を示した。この最低強度はペレット直径、温度によらず約6Nであった。その後粒子の焼結によって体積は収縮し、強度は増加に転じた。この強度の増加はペレット表面に焼結したFe₂O₃粒子からなる球殻が形成されるためである。この強度の増加のために、炭材等の酸化によるペレットの温度上昇が寄与するため、1373Kでも十分であった。しかし、このFe₂O₃殻もペレットを還元雰囲気に置くと還元されて、強度は再度最低値まで低下した。一方、N₂中で還元鉄の焼結によって強度を上げるためには、1473K以上の温度への加熱が必要であることが分かった。

(3) 断面観察から、反応初期はペレット外表面でも金属鉄が生成されていることが分かった。

文 献

- 1) R.J.Fruchan: *Metall. Mater. Trans. B*, **28B** (1997), 473.
- 2) K.Meyer, G.Heitmann and W.Janke: *J. Met.*, **18** (1966), 748.
- 3) J.Jimbo, Y.Miyagawa, M.Fujitomi, I.Kobayashi, T.Matsumura and M.Nishimura: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **46** (1996), 14.

- 4) J.A.Lepinski: Ironmaking Conference Proceedings, Iron and Steel Society, Warrendale, (1993), 349.
- 5) J.A.Innes: *J. Met.*, **15** (1963), 294.
- 6) H.Ree and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 465.
- 7) T.Shimazaki, M.Ikeda and T. Morimune: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 17.
- 8) T.Shimazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1751.
- 9) R.J.Fruehan: *Metall. Trans. B*, **8B** (1977), 279.
- 10) B.H.Huang and W.-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1055.
- 11) S.Sun and W.-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1062.
- 12) M.C.Abraham and A.Ghosh: *Ironmaking Steelmaking*, **6** (1979), 14.
- 13) Y.K.Rao: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 1439.
- 14) T.Sharma: *Ironmaking Steelmaking*, **19** (1992), 372.
- 15) S.N.Misra and R.C.Gupta: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 468.
- 16) O.Knacke and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979), 268.
- 17) T.Miyashita, N.Sakamoto and H.Fukuyo: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2238.
- 18) D.M.Newitt and J.M.Conway-Jones: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **36** (1958), 422.
- 19) Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 431.